

N°: _____

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Samuel SOLARSKI

Ingénieur ENSAIT

**Développement de nouveaux filaments de
polylactide nanocomposites**

Soutenue le 14 novembre 2006 devant la Commission d'Examen

Prof. S. BOURBIGOT	Président du jury
Prof. P. DUBOIS	Rapporteur
Prof. Y. GROHENS	Rapporteur
Prof. E. DEVAUX	Directeur de thèse
Dr. M. FERREIRA	Co-Directeur de thèse
Dr. P. DOLE	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail est le résultat d'une étroite collaboration entre le laboratoire de Génie et Matériaux TEXTiles (GEMTEX) dirigé par le professeur Eric Devaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), à Roubaix, France, le laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF) dirigé par le professeur René Delobel de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), à Villeneuve d'Ascq, France, le Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC) dirigé par le professeur Philippe Dubois de l'Université de Mons-Hainaut (UMH), à Mons, Belgique, et la société GALACTIC, Escanaffles, Belgique. Cette collaboration a été réalisée dans le cadre du projet MABIOLAC (Matériaux BIODégradables à base d'acide LACTique), financé par le programme INTERREG III "France-Wallonie", les régions Wallones et Nord-Pas de Calais ainsi que l'union européenne (FEDER).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur Eric Devaux, professeur des universités à l'ENSAIT, pour m'avoir fait confiance et engagé afin de travailler sur ce projet, et Madame Manuela Ferreira, maître de conférences à l'ENSAIT, pour avoir supervisé cette thèse et pour le grand intérêt qu'ils y ont porté. Leurs conseils, leur écoute ainsi que leur disponibilité ont été une aide précieuse tout au long de ces trois années.

J'adresse mes remerciements au professeur Philippe Dubois et au professeur Yves Grohens pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude, au docteur Patrice Dole pour avoir accepté d'être examinateur et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury. Je tiens aussi à remercier le professeur Serge Bourbigot pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

Un grand merci à tous les partenaires du projet MABIOLAC, sans qui ces travaux n'auraient pu être menés : Pierre Bachelet, le docteur Gaëlle Fontaine, les professeurs Serge Bourbigot et René Delobel du laboratoire PERF, Amalia Da Silva Ferreira, les docteurs Marius Murariu, Michael Alexandre, Philippe Degée, le professeur Philippe Dubois du laboratoire SMPC, Karl Berlier de Materia Nova, Delphine Hottois et Philippe Coszach de la société GALACTIC. Sans oublier Fatma Mahjoubi et Angélique Vaillant, élèves ingénieurs de l'ENSAIT, pour leur participation à l'avancement scientifique de ce travail dans le cadre

de leur projets de fin d'études, ainsi que Laurent Pankewitch, technicien au CREPIM, pour ses compétences dans la caractérisation des propriétés feu des matériaux.

J'exprime tous mes remerciements aux membres techniciens et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX, en particulier à Sabine Chlebicki pour sa disponibilité et son aide, François Dassonville, Christian Fournier, André Debaere et Hubert Ostyn. Je souhaite également remercier le docteur Lova Razafimahefa pour son aide dans le domaine de la teinture, ainsi que les docteurs Stéphane Giraud, Christine Campagne et Maryline Lewandowski de l'ENSAIT pour leur sympathie.

Je tiens également à remercier tous les thésards ou ex-thésards du GEMTEX ainsi que toutes les personnes qui ont eu le privilège de séjourner sur la mezzanine, et plus particulièrement Cédric Cochrane, Bohwon Kim, Frédéric Leroux, François Rault, Joseph Lo, Carole Aubry, Nicolas Ansel et Frédéric Veyet pour leur sympathie, leur aide et surtout leur bonne humeur !

Pour finir, je souhaite remercier tous mes proches, parents et amis, pour leur soutien moral, et plus particulièrement Fabienne pour sa patience et son aide tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	2
SOMMAIRE.....	4
GLOSSAIRE	8
INTRODUCTION GENERALE	12

CHAPITRE I	
FILAGE DU POLYLACTIDE PAR VOIE FONDUE.....	20

I. ETAT DE L'ART : synthèse et filage du PLA	21
I.1. Les méthodes de synthèse du PLA.....	22
I.2) L'extrusion réactive	26
I.3) Le filage : Généralités.....	30
I.4) Le filage du PLA.....	35
I.5) Conclusion	42
 II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	 43
II.1) Les PLA utilisés.....	43
II.2) Présentation de la machine de filage-étirage et conditions de filage du PLA	44
II.3) Techniques de caractérisation.....	46
 III) RESULTATS ET DISCUSSION.....	 52
III.1) Propriétés thermiques du PLA référence.....	52
III.2) Propriétés des filaments de PLA référence : influence de la température du rouleau d'étirage et du taux d'étirage et optimisation des conditions de filage	56
III.3) Influence du diamètre des trous de filière	69
III.4) Filage du PLA issu de l'extrusion réactive	72
 IV) CONCLUSION	 76
 BIBLIOGRAPHIE	 78

CHAPITRE II MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYLACTIDE 83

I. ETAT DE L'ART : les nanocomposites	84
I.1) Historique.....	84
I.2) Les charges.....	84
I.3) Les différentes morphologies des composites polymère/Montmorillonite.....	88
I.4) Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites.....	88
I.5) Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites	89
I.6) Les propriétés des nanocomposites polymère/argile	92
I.7) Les nanocomposites à base de polylactide.....	94
I.8) Conclusion	97
 II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	98
II.1) Les matières premières	98
II.2) Préparation des nanocomposites.....	99
II.3) Techniques de caractérisation.....	101
 III. RESULTATS ET DISCUSSION	103
III.1) Influence de la quantité de C30B sur les propriétés des mélanges PLA/C30B	103
III.2) PLA nanocomposites plastifiés	108
III.3) Influence de la vitesse d'extrusion sur les propriétés des mélanges PLA/argile...	122
 IV. CONCLUSION	128
 BIBLIOGRAPHIE	130

**CHAPITRE III
FILAGE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYLACTIDE..... 133**

I. ETAT DE L'ART : les fibres nanocomposites	134
I.1) Les filaments de polyamide-6 nanocomposites	135
I.2) Les filaments de polyester nanocomposites.....	136
I.3) Les filaments de polypropylène nanocomposites	137
I.4) Les filaments de polyimideamide nanocomposites	138
I.5) Conclusion	138
II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	139
II.1) Les PLA nanocomposites	139
II.2) Filage des PLA nanocomposites.....	139
II.3) Réalisation de structures textiles.....	139
II.4) Les techniques de caractérisation	140
III. RESULTATS ET DISCUSSION	142
III.1) Le filage des mélanges PLA / C30B	142
III.2) Le filage du mélange PLA / 4 % B104	152
III.3) Etude des propriétés feu des structures textiles.....	157
III.4) Propriétés de retrait des filaments	163
IV. CONCLUSION.....	164
BIBLIOGRAPHIE	166

CHAPITRE IV	
TEINTURE DU POLYLACTIDE	167
I. ETAT DE L'ART : la teinture du PLA	168
I.1) Etude du paramètre de solubilité du PLA	168
I.2) Comparaison PLA/PET en termes d'épuisement du bain de colorant dispersé, de rendement colorimétrique, de solidité de la couleur.....	172
I.3) L'application et la performance des colorants dispersés sur des non-tissés de PLA	178
I.4) Conclusion	181
II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	182
II.1) Les PLA utilisés.....	182
II.2) Désensimage du PLA	183
II.3) La teinture d'étoffes de PLA	183
III. RESULTATS ET DISCUSSION	186
III.1) Optimisation de la conduite de teinture.....	186
III.2) Tests de solidités	192
III.3) Mesures d'absorbance et extraction de colorant.....	194
III.4) Etude de la teinture des filaments de PLA nanocomposites	198
IV. CONCLUSION	200
BIBLIOGRAPHIE	202
CONCLUSION GENERALE	203
ANNEXES	208
Annexes 1	209
Annexes 2	210

GLOSSAIRE

Å : Angström

χ_c : Taux de cristallinité

μm : Micromètre

λ : Longueur d'onde du rayon du diffractomètre

σ : Contrainte à la rupture

δ : Paramètre de solubilité

ΔH_t et ΔH_∞ : Enthalpie de cristallisation à l'instant t et final

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation

ΔH_f : Enthalpie de fusion

ΔC_p : Variation de capacité calorifique

$\Delta(M(T))$: Différence de masse résiduelle calculée entre $M_{\text{exp}}(T)$ et $M_{\text{th}}(T)$ pour un mélange (en ATG)

$\%_r$: Pourcentage de retrait des multifilaments

2θ : Angle de diffraction

ATG : Analyse thermogravimétrique

B : Largeur à mi hauteur du pic de diffraction

CES : Chromatographie d'exclusion stérique

C.I. : Color index

D : Epaisseur de lamelle cristalline

d : Distance inter-feuillets

deg : Dégorgement

DN : Dégradation de nuance

DOA : Adipate de dioctyle

DSC : Differential scanning calorimetry = calorimétrie différentielle à balayage

DRX : Diffraction des rayons X

GPa : Gigapascal

T_g : Température de transition vitreuse

T_c : Température de cristallisation

T_f : Température de fusion

K/S : Indice d'absorption

L/D : Rapport longueur / diamètre vis d'extrudeuse

MDSC : DSC modulée

MET : Microscope électronique à transmission

\overline{M}_n : masse molaire

MPa : Mégapascal

$M_{exp}(T)$ = Courbe thermogravimétrique expérimentale du mélange

$M_{th}(T)$ = Courbe thermogravimétrique théorique du mélange, calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et des additifs en fonction de la température, pondérées par leur concentration

n : Exposant d'Avrami

nm : Nanomètre

PET : Polyéthylène téréphtalate

PLA : Acide polylactique ou polylactide

PLA_{réf} : PLA de référence

PLA_{réact} : PLA issu de l'extrusion réactive

POSS : Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane

P(Φ)₃ : Triphénylphosphine

RdB : Rapport de bain

RHR : Rate of heat released (débit de chaleur dégagée)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

rpm : Tours par minute

Sn(Oct)₂ : Octoate d'étain

$t_{1/2}$: Temps de demi cristallisation

TCO : Emission totale de CO

TCO₂ : Emission totale de CO₂

TE : Taux d'étirage (rapport des vitesses des rouleaux d'alimentation et d'étirage)

Tex : Masse linéique du fil en g/km

THE : Total heat evolved (chaleur dégagée totale)

t_{ig} : Temps d'ignition

TNPP : Tri-nonyl-phényl-phosphite

VSP : Volume of smoke production (opacité des fumées)

X(t) : Cristallinité relative à l'instant t

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie du plastique connaît depuis 1960 une croissance remarquable, pour atteindre en 2001, une production mondiale de 180 millions de tonnes. La **Figure 1** montre la formidable évolution de la production mondiale de polymères entre 1970 et 2003¹. Comparée à l'aluminium ou à l'acier, celle des polymères a connu une évolution beaucoup plus rapide.

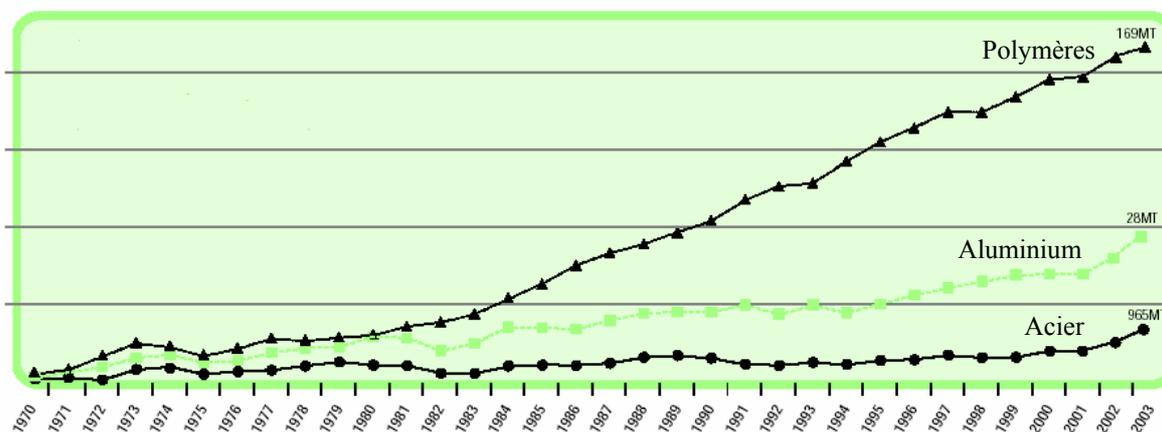


Figure 1 : Evolution de la production mondiale de polymères entre 1970 et 2003

Les polymères, qu'ils soient thermoplastiques ou thermodurcissables, possèdent des domaines d'application extrêmement variés (cf **Tableau 1**). La plupart d'entre eux sont ainsi qualifiés de "polymères de commodité", montrant leur très forte implication dans notre quotidien.

Polymères	Applications
PE	Films, fibres, sacs, tuyaux, récipients ...
PP	Films, fibres, composants électriques ...
PVC	Cadres de fenêtres, tuyaux, bouteilles, cables isolants ...
PS	Appareils électriques, isolation thermique, assiettes, couverts ...
PET	Bouteilles, fibres, films alimentaires ...
PA	Films alimentaires, fibres ...
Résines époxy ou phénoliques	Composants électriques, adhésifs, pièces automobiles ou de bateau
PU	Enductions, sièges automobiles ...

Tableau 1 : Les principaux polymères et leurs applications

Comme l'indique le **Tableau 1**, les polymères de commodité peuvent être utilisés pour produire des fibres textiles. Mais elles peuvent également être obtenues à partir de nombreux type d'autres polymères (cf **Figure 2**). Ces derniers peuvent être de deux origines. Ils peuvent être obtenus par transformation de polymères naturels. La fibre artificielle la plus courante est la viscose qui est faite à partir de polymère cellulosique dérivé principalement de la pâte cellulosique de bois. Les autres principales fibres à base de cellulose sont le cupro, l'acétate, le triacétate, le Lyocell et le Modal. Le second type de fibres correspond aux fibres réalisées à partir de polymères issus de la pétrochimie. Les plus courantes sont les fibres de polyester, de polyamide, d'acrylique ou modacrylique, de polypropylène, de polyuréthane (élasthane) ainsi que les fibres hautes performances telles que les aramides.

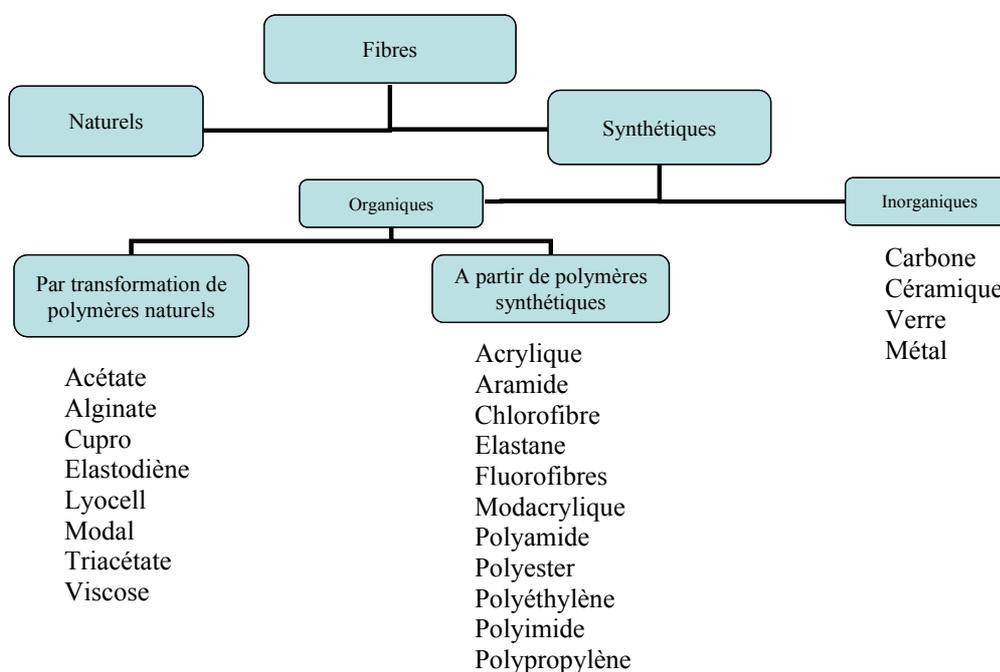


Figure 2 : Les différents types de fibres

Les fibres synthétiques et artificielles sont apparues au début du 20^{ème} siècle (cf **Figure 3**) et ont connu une évolution très rapide jusqu'à la fin des années 1970 en raison de l'apparition successive de nouvelles fibres². La viscose est la première fibre artificielle à être produite à partir de 1905, suivie de près par le Cupro en 1908. Quelques années plus tard, ce sont les fibres issues de la pétrochimie qui font leur apparition : le polyéthylène en 1933, l'élasthane en 1937 (mais commercialisé à partir de 1958), le polyamide en 1938, le polyester en 1941, les acryliques en 1948, le polypropylène en 1956, les aramides dans les années 1960. Ce n'est qu'en 1992 qu'est apparue une nouvelle génération de fibres cellulosiques, les fibres Lyocell.

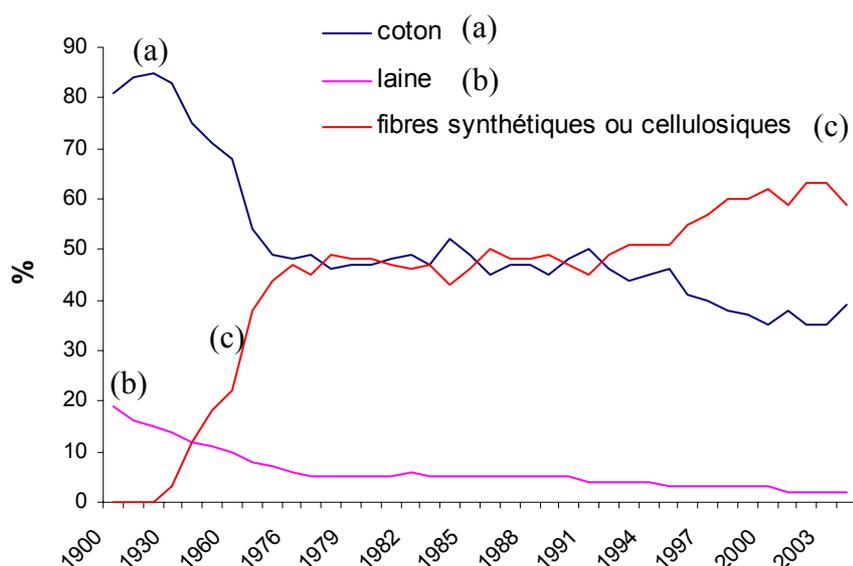


Figure 3 : Evolution de la production des différents types de fibres

L'un des inconvénients majeurs des polymères est le problème lié à l'environnement du fait de leur faible biodégradabilité. Leur recyclabilité est donc un enjeu majeur. Dès lors diverses solutions sont envisageables³. La première est le recyclage mécanique des polymères, ou ceux-ci sont nettoyés, homogénéisés et directement transformés en un nouveau produit fini ou semi fini. Idéalement, le polymère récupéré présente les mêmes caractéristiques que le polymère d'origine. Mais le recyclage mécanique entraîne généralement une diminution des propriétés du polymère. La seconde est le recyclage chimique des polymères. Cette technique consiste à décomposer chimiquement ou thermiquement les chaînes macromoléculaires des polymères de façon à pouvoir récupérer des éléments réactifs utilisables dans la synthèse d'un nouveau polymère. La dernière possibilité est d'utiliser les polymères comme combustible afin de produire de l'énergie.

En ce qui concerne les polymères issus de la pétrochimie, un autre inconvénient vient de la matière première elle-même, à savoir le pétrole. En effet, les réserves de pétrole ne sont pas infinies. De plus la demande mondiale est constamment en augmentation, notamment avec les nouvelles consommations croissantes des pays émergents telles que l'Inde ou la Chine. Le prix du pétrole connaît donc une augmentation elle aussi constante. La diminution des réserves pétrolières conjuguée à l'augmentation de la demande vont alors provoquer le

« peak-oil », ou pic de production. Ce pic de production correspond à la date à laquelle la productivité (mbarils/jour) commencera à chuter de manière durable et/ou ne pourra plus répondre à la demande⁴ (cf **Figure 4**⁵). Selon certaines prévisions, ce pic pourrait intervenir entre 2008 et 2015.

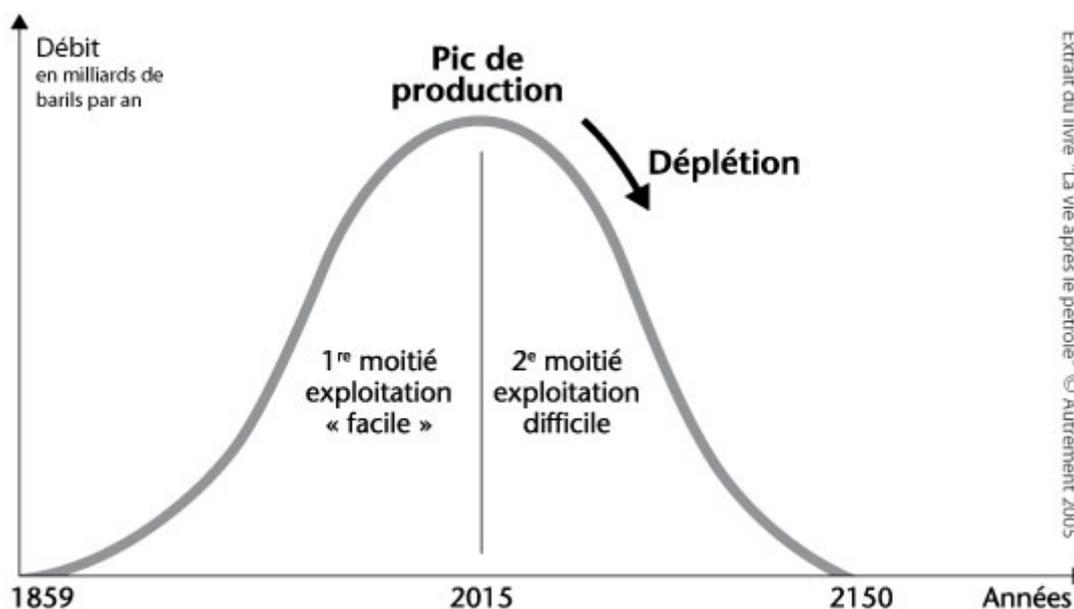


Figure 4 : illustration du pic de production ou « peak-oil »

Une solution permettant de faire face à la fois aux problèmes de pollution engendrés par les polymères ainsi qu'aux fluctuations pétrolières est l'utilisation de biopolymères. A partir de ressources agricoles, il est possible d'obtenir des biopolymères que l'on peut distinguer en trois classes. La première correspond aux biopolymères naturels extraits directement des agroressources. On y retrouve les fibres naturelles, l'amidon et les autres polysaccharides, la lignine, les protéines, les polyisoprènes. Une seconde voie consiste à fermenter et/ou hydrolyser les ressources agricoles afin de produire des molécules intermédiaires, comme des biomonomères. Ces molécules intermédiaires peuvent alors être utilisées pour produire des biopolymères de synthèse, tels que des polyesters ou de l'acide polylactique. Elles peuvent aussi être utilisées pour produire des biopolymères microbiens par fermentation, tels que les poly-hydroxy-alkanoates, le xanthane ou le pullulane.

Ces biopolymères permettent donc d'envisager de passer d'une pétro-économie à une bio-économie. De plus leurs propriétés sont très intéressantes : ces polymères sont

biodégradables, peuvent être biocompatibles et biorésorbables, et leurs propriétés (thermiques, mécaniques) sont facilement modifiables. Un matériau peut être considéré comme biodégradable lorsqu'il subit une dégradation sous l'action de microorganismes (champignons, bactéries ...) qui conduit à la modification moléculaire et chimique et une minéralisation complète en CO_2/CH_4 et H_2O avec formation d'une nouvelle biomasse. Ceci est possible grâce aux liaisons facilement clivables (comme les liaisons esters, éthers ou amides) hydrolysées par voie chimique (acide, base) ou enzymatique (protéinase, amylase, ...). Les matériaux biocompatibles sont des substances pouvant être acceptées par les cellules vivantes. Ils sont biorésorbables lorsqu'ils ont la capacité de se résorber et d'être remplacés par un tissu vivant. Ces matériaux sont alors dégradés naturellement par hydrolyse dans l'organisme humain et libèrent des molécules non toxiques.

Les biopolymères peuvent être valorisés dans de nombreux domaines. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité permettent de les utiliser dans les applications médicales pour produire des fils de suture (polyglycolides et acide polylactique par exemple) ou pour l'encapsulation de médicaments qui seront progressivement diffusés au sein d'un organisme vivant (alginates, polyaspartates et polylysine par exemple). Les propriétés de biodégradabilité et de compostabilité facilitent l'utilisation de ces biopolymères dans l'agriculture. Ils peuvent également être appliqués dans les domaines de l'emballage et du textile. A l'heure actuelle, il existe sur le marché deux grands types de biopolymères : Materbi de Novamont⁶ et NatureWorks de NatureWorks LLC⁷.

Depuis la découverte, dans les années 1980, des chercheurs de TOYOTA sur le renforcement mécanique et l'amélioration du comportement thermique du Nylon-6 grâce à des nanocharges⁸, de nombreuses études ont été réalisées pour tenter de modifier les propriétés des polymères^{9,10}. On appelle nanocharge, une charge ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Si les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre, on parle de nanoparticules. Si deux dimensions de la charge sont de l'ordre du nanomètre on parlera alors, par exemple, de nanotubes. Si une seule des dimensions est de l'ordre du nanomètre, la nanocharge se présente alors sous forme de feuillets. Ce sont ces dernières qui ont été le plus largement utilisées afin de renforcer les propriétés mécaniques (module, contrainte à la rupture), d'améliorer la stabilité thermique, de diminuer la perméabilité aux

gaz et d'améliorer les propriétés feu des polymères par exemple. Ces nanocharges peuvent être utilisées dans le domaine du textile afin de modifier les caractéristiques d'un tricot ou d'un tissu. Ces nanocharges peuvent être mélangées à une enduction qui est ensuite déposée sur un support textile^{11,12}. Elles peuvent également être directement dispersées au sein des fibres textiles¹³. Dans ce cas, la charge est d'abord incorporée au polymère par un procédé d'extrusion. Dans une deuxième étape, le polymère nanocomposite est filé en voie fondue pour obtenir des multifilaments continus nanostructurés.

Afin de développer une possible alternative aux polymères issus de la pétrochimie, le projet MABIOLAC a été élaboré. Ce projet consiste en la production de **matériaux** composites **biodégradables** à base d'acide **lactique**. Il regroupe plusieurs partenaires. Tout d'abord la société Galactic s.a. (cf **annexe I**), producteur d'acide lactique (deuxième producteur mondial avec 18000 tonnes par an) et de lactide à l'échelle pilote (moins de 100 tonnes par an). Ces monomères permettent la synthèse de l'acide polylactique ou polylactide (PLA). Le second partenaire est le centre de recherche Materia Nova et plus particulièrement le laboratoire SMPC (Service des Matériaux Polymères et Composites, cf **annexe I**) spécialisé entre autre dans la caractérisation physico-chimique et thermomécanique des matériaux composites, et plus particulièrement des composites biodégradables. Le troisième partenaire est le laboratoire PERF (Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels, situé dans l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, cf **annexe I**) qui apporte son expertise dans le domaine des procédés de mélange à chaud et d'extrusion, ainsi que dans l'ignifugation des matériaux polymères. Le dernier partenaire est le laboratoire GEMTEX (Génie et Matériaux Textiles, situé dans l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, cf **annexe I**) spécialisé dans le domaine du filage en voie fondue des polymères afin de fabriquer des bobines de multifilaments continus et des surfaces textiles.

L'objectif du projet MABIOLAC est donc de produire des matériaux (nano)composites polymères biodégradables par une technique "verte" excluant l'utilisation de solvants organiques, à savoir l'extrusion réactive pour la synthèse du polylactide¹⁴ dont GALACTIC possède le brevet¹⁵, et le mélange à chaud pour la réalisation des (nano)composites. Les matériaux (nano)composites obtenus sont alors respectueux de l'environnement de par leur biodégradabilité intrinsèque et exploitent des ressources renouvelables. Deux types de charges

sont utilisés. Tout d'abord, le gypse qui est un sous produit de la production de l'acide lactique. Il est intéressant de réintégrer ce gypse à une matrice PLA afin de réaliser des composites pouvant notamment être utilisés dans le domaine de l'emballage. Les charges de type argile sont elles aussi intégrées à une matrice PLA afin de réaliser un PLA nanocomposite aux propriétés renforcées, pouvant être utilisé dans le domaine de l'emballage ou pour la réalisation de fibres textiles.

Ce mémoire rendra compte des résultats obtenus sur les expérimentations de filage du PLA et des PLA nanocomposites réalisés dans le cadre du projet MABIOLAC. Dès lors, il sera divisé en quatre parties.

La première partie, consacrée au filage par voie fondue du polylactide, débute par un état de l'art sur les différentes techniques de filage du PLA et les propriétés des filaments résultants. Il est démontré comment les conditions de filage du PLA ont été optimisées à l'aide d'un PLA référence, et quelles sont les relations entre les paramètres de filage et les propriétés finales des filaments de PLA, et plus particulièrement les propriétés thermiques (par calorimétrie différentielle modulée), les propriétés mécaniques (banc de traction), les propriétés de retrait ainsi que les propriétés cristallines (diffraction des rayons X). Les propriétés des filaments de PLA issu de la polymérisation réactive seront alors comparées à celles des filaments de PLA référence.

La seconde partie concerne la réalisation de PLA nanocomposites. Après un état de l'art sur les nanocomposites, divers paramètres sont étudiés (type d'argiles, taux de charge, taux de cisaillement et ajout de plastifiant) afin d'évaluer leurs influences sur la dispersion des charges au sein du PLA (à l'aide de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique à transmission). Les propriétés des nanocomposites résultants sont alors étudiées, et plus particulièrement la cinétique de cristallisation (par calorimétrie différentielle) et la stabilité thermique (par analyse thermogravimétrique).

La troisième partie est consacrée au filage de ces PLA nanocomposites et à la caractérisation des filaments résultants. Leurs propriétés thermiques, mécaniques et cristallines sont comparées aux filaments de PLA référence. Des structures textiles de type tricots sont ensuite réalisées avec ces filaments. Les propriétés feu de ces tricots sont analysées, à l'aide d'un calorimètre à cône, afin d'évaluer l'impact de l'introduction d'argile au sein des filaments de PLA.

Pour finir, la dernière partie aborde les aspects de la teinture de tricots de PLA et PLA nanocomposites avec des colorants dispersés. Dans un premier temps, une procédure de teinture standard a été établie afin d'assurer un rendement tinctorial maximum. Divers

paramètres ont alors été étudiés, en particulier la température et la durée de teinture optimales. Des tricots de PLA ont ensuite été teints avec différents colorants dispersés afin d'étudier la solidité (aux lavages, aux frottements et à la lumière notamment) de ceux-ci. Enfin des tricots de PLA nanocomposites sont teints afin d'étudier une éventuelle influence de l'argile lors de la teinture.

Une conclusion générale terminera donc ce rapport.

BIBLIOGRAPHIE

1. <http://www.plasticseurope.org/> , <http://www.eupc.org/>
2. <http://www.cirfs.org/index.asp>
3. http://www.plasticsresource.com/s_plasticsresource/index.asp
4. <http://www.peakoil.net/>
5. « La vie après le pétrole », J.L Wingert, Editions Autrement.
6. <http://www.materbi.com/>
7. http://www.natureworksllc.com/corporate/nw_pack_home.asp
8. Okada A., Fukushima Y., Kawasumi M., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurauchi T., Kamigaito O., U.S. Patent 4,739,007, **1988**.
9. Alexandre M., Dubois P., *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63, **2000**.
10. Sinha Ray S., Okamoto M., *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641, **2003**.
11. Devaux E., Rochery M., Bourbigot S., *Fire and Materials*, 26, 149-154, **2002**.
12. Solarski S., Benali S., Rochery M., Devaux E., Alexandre M., Monteverde F., Dubois P., *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 238-244, **2005**.
13. Bourbigot S., Devaux E., Flambard X., *Polymer Degradation and Stability*, 75, 397-402, **2002**.
14. Jacobsen S., Fritz H.-G., Degée P., Dubois P., Jérôme R., *Industrial Crops and Products*, 11, 265-275, **2000**.
15. Fritz. H.-G., Jacobsen S., Jérôme R., Degee P., Dubois P., U.S. Patent 6,166,169, **2000**.

CHAPITRE I

FILAGE DU POLYLACTIDE PAR

VOIE FONDUE

I. ETAT DE L'ART : synthèse et filage du PLA

La première tentative de synthèse de l'acide polylactique ou polylactide (PLA), un polyester aliphatique hydrolysable, fut réalisée par Pelouze en 1845. L'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former des PLA de faibles masses molaires. Les premières synthèses de polyesters biodégradables de hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1932¹.

Le PLA peut être produit à partir de ressources renouvelables, comme le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est successivement transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique puis en acide lactique par un procédé de fermentation. Cet acide lactique est le composé de base permettant la synthèse du PLA.

Le PLA est un thermoplastique dont la température de transition vitreuse (T_g) est voisine de 60°C et dont la température de fusion peut varier entre 150 et 180°C. Ses propriétés physiques permettent de l'utiliser dans de nombreux domaines. Le PLA possède une bonne permanence au pli, il peut être facilement frisé, sa résistance aux huiles et aux graisses est excellente ainsi que ses propriétés barrières aux arômes. Le PLA possède un module d'Young et une résistance à la traction élevés (3 GPa et 50 à 70 MPa respectivement). Les propriétés physiques du PLA sont comparables à celles du polystyrène².

Ses propriétés de biodégradabilité permettent de limiter l'influence du PLA sur l'environnement. Sa dégradation ultime conduit à la formation de dioxyde de carbone et d'eau qui pourront réintégrer la biomasse.

Depuis quelques dizaines d'années, le PLA est utilisé dans le domaine chirurgical et biomédical et notamment comme fils de suture³. Le PLA était réservé à ces domaines d'application en raison du prix élevé de celui-ci. Mais depuis quelques années, de nombreuses études ont été entreprises afin d'améliorer le procédé de synthèse du PLA, et ceci dans la perspective d'étendre les domaines d'application à ceux de l'emballage et du textile où le PLA serait une alternative viable aux polymères conventionnels issus de la pétrochimie (tels que le polypropylène, le polyamide etc ...). La production de filaments de PLA pour des applications plus générales a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 1980⁴. Deux voies principales sont possibles afin de filer le PLA : le filage par voie solvant et le filage par voie fondue. Des filaments de PLA sont désormais disponibles sur le marché, sous le nom commercial d'Ingeo⁵.

I.1. Les méthodes de synthèse du PLA

I.1.1) La polycondensation de l'acide lactique

La première méthode conduisant à la synthèse d'acide polylactique consiste à réaliser une polycondensation directe de l'acide lactique, disponible sous deux formes différentes : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (cf **Figure 1**). Si l'acide lactique est synthétisé par voie chimique, un mélange racémique (50 % L et 50 % D) est obtenu. L'acide lactique issu d'une réaction de fermentation sera composé à 99,5 % de l'isomère L et 0,5 % de l'isomère D⁶.

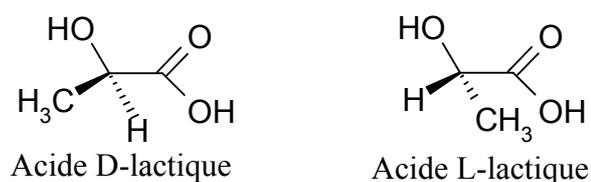


Figure 1 : Schéma des molécules d'acide lactique

La synthèse de l'acide polylactique nécessite donc une réaction d'estérification entre la fonction alcool d'une unité monomère avec l'acide carboxylique d'une autre unité (cf **Figure 2**).

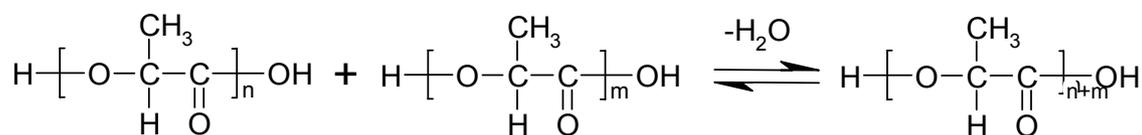


Figure 2 : Réaction de polycondensation de l'acide lactique

Cependant, cette synthèse par condensation directe possède les inconvénients classiques de la polymérisation par croissance de chaîne⁷. Des taux de conversion très élevés (supérieurs à 99 %) doivent être atteints afin d'obtenir un PLA de haute masse molaire. De plus, des impuretés provenant de l'étape de fermentation lors de la synthèse de l'acide lactique, telles que l'éthanol ou l'acide acétique, peuvent limiter l'obtention de masses molaires élevées. Il est alors nécessaire d'utiliser un monomère de très haute pureté. La réaction de polycondensation entraîne également la formation d'eau susceptible d'hydrolyser les chaînes de PLA en cours de croissance. Il est possible de remédier à ce dernier inconvénient en utilisant le procédé Dean Stark par exemple⁸, afin d'extraire l'eau du milieu réactionnel. Mais l'effet devient moindre avec l'avancée de la réaction, le milieu devenant de plus en plus

visqueux avec l'augmentation de la masse molaire du PLA. Cependant, la société Mitsui Toatsu Chemicals a breveté un procédé de distillation azéotropique permettant d'enlever l'eau directement lors de l'étape d'estérification afin d'obtenir des PLA de hautes masses molaires⁹. Le dernier inconvénient de la polycondensation directe est la réaction secondaire de dépolymérisation des chaînes de PLA. Cette réaction mène à la formation de lactide ou d'oligomères d'acide lactique (cf *Figure 3*).

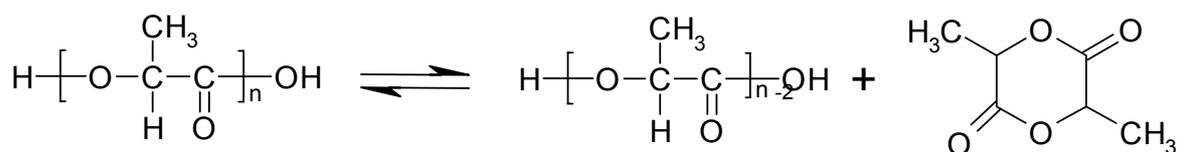


Figure 3 : Réaction secondaire lors de la polycondensation de l'acide lactique

Il est également possible d'obtenir des PLA de hautes masses molaires selon deux techniques : par polycondensation en formant un polymère en forme d'étoile en utilisant du dipenta-érythritol¹⁰ ou par formation d'un prépolymère de PLA qui sera, dans une seconde étape, mis en présence d'un allongeur de chaînes tel qu'un diisocyanate¹¹.

I.1.2) La polymérisation par ouverture de cycle du lactide

La seconde voie, la plus utilisée et étudiée, permettant de synthétiser le PLA est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide qui n'est autre que le dimère cyclique de l'acide lactique. Cette voie permet d'atteindre des masses molaires élevées¹². Pour former ce dimère cyclique, le procédé est le suivant : l'acide lactique est dans un premier temps prépolymérisé en un acide polylactique de faible masse molaire, de sorte que le milieu réactionnel ne soit pas trop visqueux afin de pouvoir évacuer l'eau formée lors de la réaction. Ce prépolymère est ensuite dépolymérisé en lactide grâce à des conditions bien particulières (température supérieure à 200°C et pression inférieure à 1 mbar) (cf *Figure 4*).

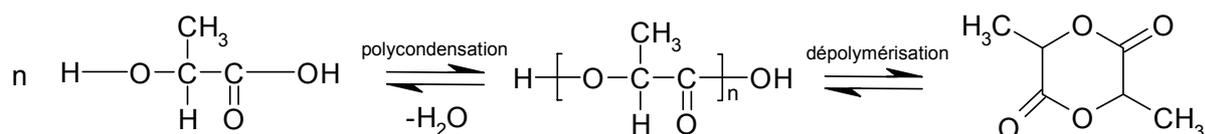


Figure 4 : Synthèse du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique

Le lactide existe sous trois formes différentes (cf **Figure 5**) : le L,L-lactide, le D,D-lactide et le D,L-lactide (ou méso-lactide), si la réaction est réalisée entre une molécule d'acide D-lactique et une molécule d'acide L-lactique.

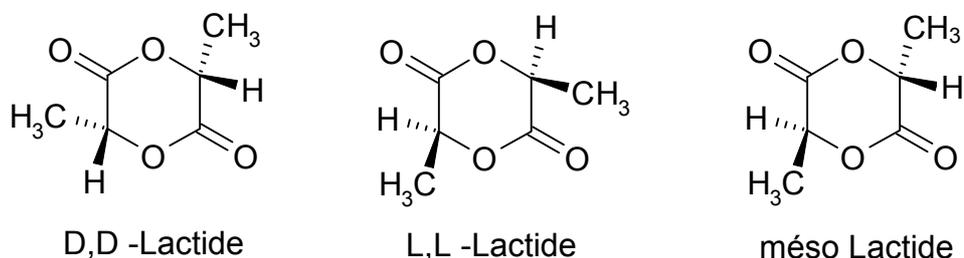


Figure 5 : Les trois énantiomères du lactide

La préparation du PLA par polymérisation par ouverture de cycle du lactide peut s'effectuer par polymérisation en solution, en masse ou en émulsion¹³, en présence de catalyseurs. Ceux-ci sont généralement des métaux de transition à base d'étain^{14,15,16,17,18,19}, d'aluminium²⁰, de plomb²¹, de zinc²², de bismuth²¹, de fer^{23,24}, d'yttrium²⁵ ou de zirconium²⁶.

L'acide 2-éthyl-hexanoïque d'étain, noté Sn(Oct)₂, est le catalyseur le plus étudié et utilisé. Deux types de mécanismes ont été proposés pour la polymérisation par ouverture de cycle en présence de Sn(Oct)₂. Certaines études présentent un premier mécanisme où Sn(Oct)₂ seul n'est ni un amorceur, ni un catalyseur pour la polymérisation du lactide^{14,27,28,29}. La possibilité d'un co-amorçage par le monomère ou des impuretés a été postulée, et un mécanisme comportant des catalyseurs de type acide de Lewis proposé (cf **Figure 6**).

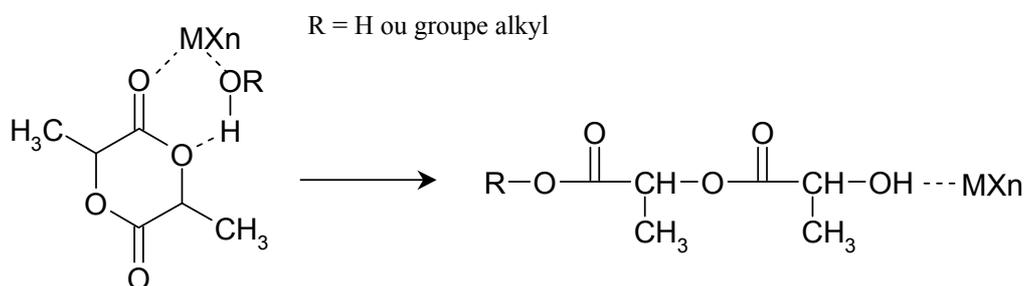


Figure 6 : Mécanisme d'insertion du lactide en présence d'un acide de Lewis

Le deuxième mécanisme suppose la formation d'alkoxyde d'étain si un composé comportant une fonction hydroxyle est ajouté au milieu réactionnel. Cet alkoxyde d'étain

pourrait alors amorcer la réaction de polymérisation du lactide via un mécanisme d'insertion coordination^{28, 29, 30} (cf **Figure 7**).

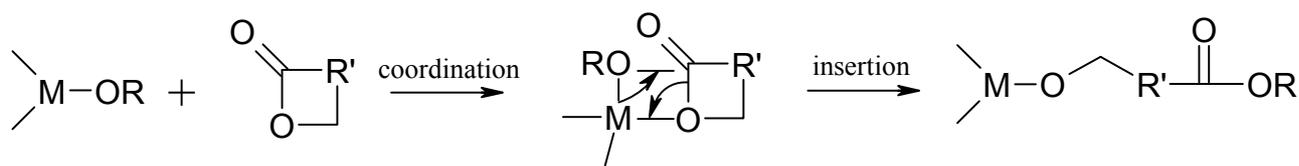


Figure 7 : Polymérisation par ouverture de cycle du lactide selon le mécanisme d'insertion coordination

L'un des inconvénients majeurs de la polymérisation par ouverture de cycle du lactide est causé par les réactions de transestérification intermoléculaire ou intramoléculaire, appelé également "back biting" (cf **Figure 8**).

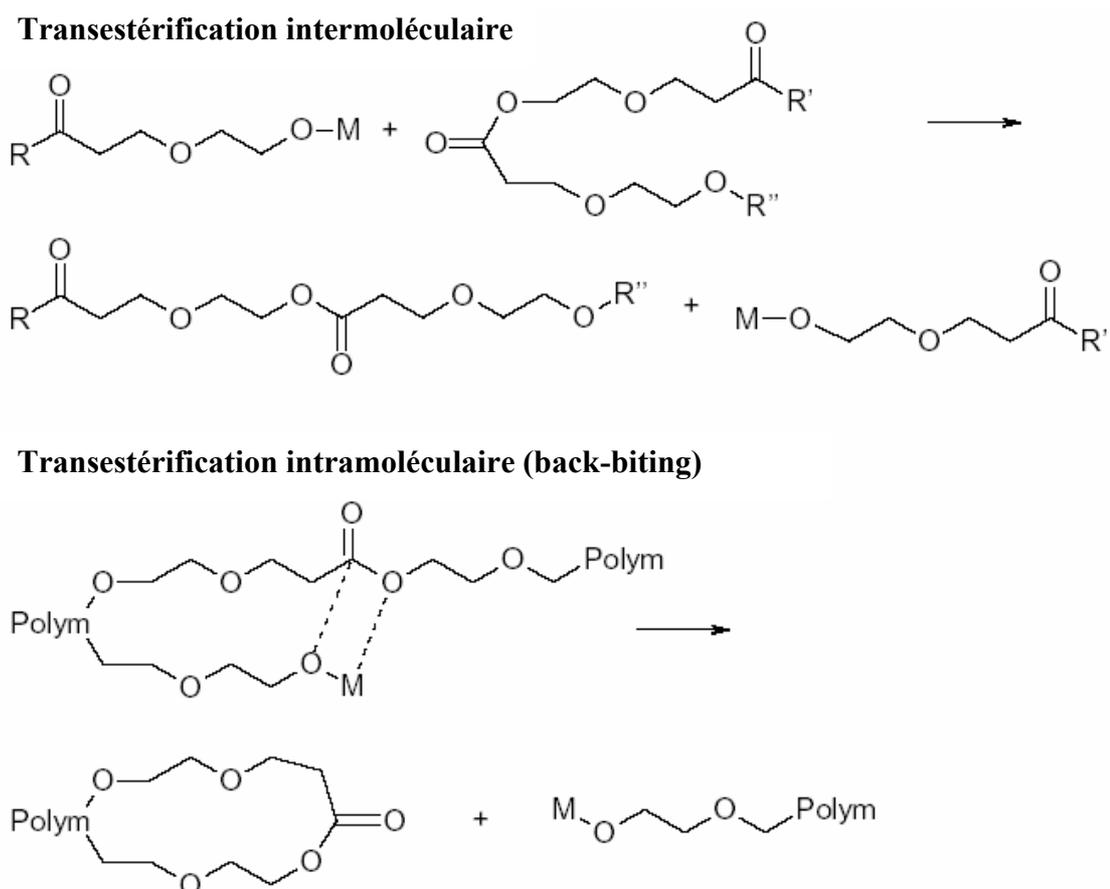


Figure 8 : Réactions de transestérification intermoléculaire et intramoléculaire

Les réactions de transestérification intermoléculaire ne changent pas le nombre de chaînes de PLA, mais influencent grandement la distribution des masses molaires. En ce qui concerne les réactions de transestérification intramoléculaire, elles mènent à une diminution de la masse molaire et à la formation de composés cycliques pouvant jouer un rôle négatif sur les propriétés finales du matériau. Ces réactions sont provoquées par le catalyseur ou l'amorceur, notamment $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ³¹, à des températures élevées³² ou pour des temps de réaction prolongés³³. Selon le métal utilisé pour catalyser la réaction, celui-ci influencera plus ou moins ces réactions de transestérification^{34, 35}. Une comparaison de la réactivité relative des différents alkoxydes de métaux avec les chaînes de polymère formées a déjà été publiée³⁵ : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2 > \text{Bu}_3\text{Sn}(\text{OR}) > \text{Ti}(\text{OR})_4 > \text{Zn}(\text{OR})_2 > \text{Al}(\text{OR})_3$.

I.2) L'extrusion réactive

I.2.1) Principe de l'extrusion réactive

Les premiers procédés d'extrusion réactive sont apparus dans les années 1960 et 1970. L'extrusion réactive fut dans un premier temps utilisée pour changer la masse molaire des polymères, greffer ou ajouter des monomères fonctionnels aux polymères ou pour provoquer une réaction entre deux polymères. Cela permet alors de modifier chimiquement un polymère afin d'améliorer les propriétés du matériau : renforcement de la stabilité thermique, des propriétés mécaniques ou de l'élongation à la rupture par exemple. Il existe deux grands types d'extrudeuses. Tout d'abord, les extrudeuses monovis, qui sont composées d'une seule vis tournant au sein d'un fourreau cylindrique. Puis les extrudeuses bi-vis (les plus utilisées) qui comportent deux vis (cf **Figure 9**), généralement parallèles et positionnées dans un fourreau adapté. Si les vis tournent dans le même sens, l'extrudeuse est dite corotative, si elles tournent dans le sens opposé, alors l'extrudeuse est contrarotative.



Figure 9 : extrudeuse bi-vis

L'extrusion réactive peut également être utilisée comme procédé de polymérisation. L'extrudeuse est alors un réacteur chimique où le monomère est introduit à l'entrée de l'extrudeuse (en présence ou non de catalyseurs ou d'additifs), et le polymère récupéré en sortie d'extrudeuse. Cette technique de polymérisation présente de nombreux avantages. Le premier avantage est la continuité du procédé. Il n'est pas nécessaire de stopper l'extrusion réactive afin de récupérer le polymère, contrairement à une polymérisation réalisée en réacteur. Ensuite, l'utilisation de solvant n'est pas (ou presque pas) nécessaire, ce qui rend le procédé écologique et plus sûr. Les vis des extrudeuses peuvent être assemblées en modules élémentaires qui auront chacun un rôle spécifique : un rôle de convoyage de la matière, de fusion ou de mélange. Ceci permet d'avoir une très grande modularité, et donc de pouvoir mettre au point des profils de vis bien spécifiques pour un type de réaction donnée. Enfin, le temps de séjour de la matière au sein de l'extrudeuse est plutôt court (de l'ordre de quelques minutes). Cependant, ce dernier avantage peut également être un inconvénient, l'extrusion réactive se limitant alors à des réactions chimiques rapides.

Divers polymères peuvent être synthétisés par extrusion réactive : les polystyrènes³⁶, les polyétherimides³⁷, les polyesters³⁸, les polyamides³⁹, les polyuréthanes⁴⁰, les polyacrylates⁴¹ et le polylactide⁴².

I.2.2) L'extrusion réactive du PLA

Afin de pouvoir synthétiser le PLA par extrusion réactive, il est nécessaire d'avoir une cinétique de réaction rapide, afin que le processus de polymérisation puisse se réaliser complètement lors de l'extrusion. Il est possible de diminuer le temps de polymérisation du PLA en utilisant et en augmentant la quantité de catalyseur, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ en l'occurrence. En revanche, l'augmentation de la quantité de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ va engendrer des réactions secondaires de type transestérification intermoléculaire et intramoléculaire lors de la polymérisation, mais aussi lors d'une éventuelle mise en œuvre ultérieure du PLA. L'ajout d'une quantité équimolaire au $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ d'une base de Lewis, la triphénylphosphine ($\text{P}(\Phi)_3$), permet de limiter ces réactions secondaires et d'augmenter la vitesse de polymérisation en améliorant l'équilibre entre les vitesses de propagation et de dépolymérisation⁴³. La polymérisation du lactide est alors assez rapide pour être effectuée dans une extrudeuse selon un procédé continu en une seule étape. L'extrudeuse doit posséder des caractéristiques spécifiques afin d'obtenir un temps de résidence du polymère dans l'extrudeuse suffisamment long pour que le taux de conversion du monomère soit élevé (diamètre de vis = 25 mm, rapport L/D = 48). Les conditions d'extrusion doivent également être adaptées (Température = 180°C, vitesse de

rotation de la vis = 100 rpm, temps de résidence = 7 min). Le profil de vis de l'extrudeuse est bien défini afin de pouvoir assurer la polymérisation du lactide (cf **Figure 10**). Ces conditions permettent donc d'obtenir le PLA par extrusion réactive, ce qui permet de diminuer grandement les coûts de production du PLA⁴⁴.

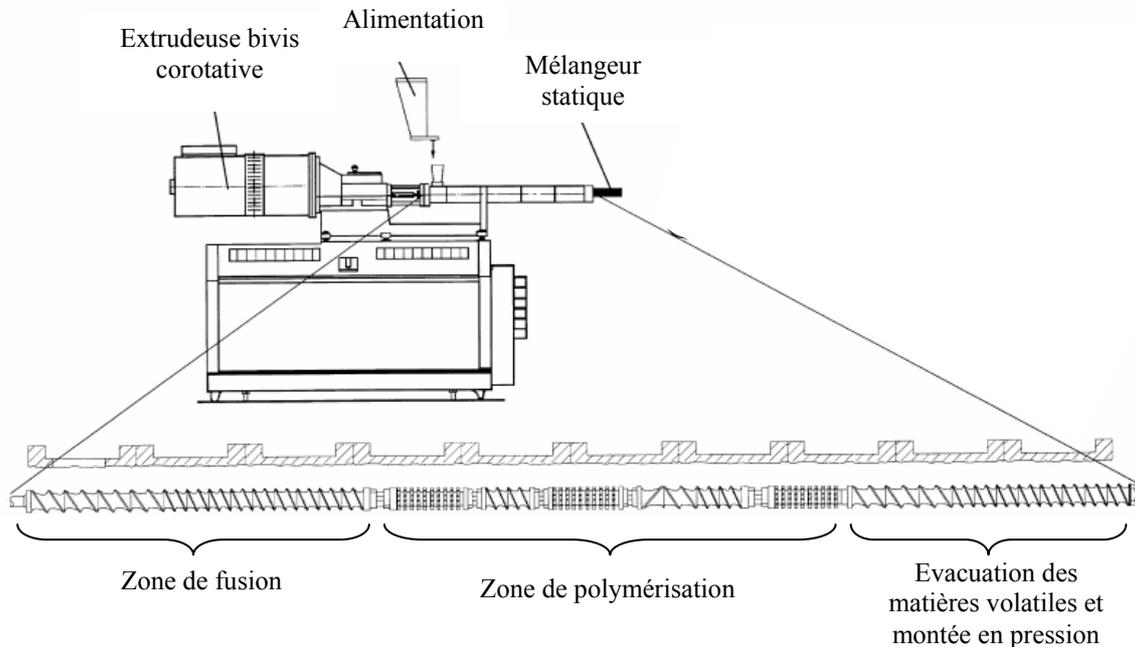


Figure 10 : Schéma de l'extrudeuse bi-vis corotative et profil de vis utilisé pour l'extrusion réactive du PLA

I.2.3) Les propriétés du PLA

I.2.3.a) Les propriétés thermiques du PLA

Les PLA énantiomériquement purs sont semicristallins avec une température de transition vitreuse (T_g) d'environ 60°C, une température de cristallisation (T_c) de 110°C et une température de fusion (T_f) d'environ 180°C. Les polymères préparés à partir de méso lactide ou d'un lactide racémique sont en général amorphes. La T_f et le taux de cristallinité dépendent de la masse molaire, de l'histoire thermique et de la pureté du polymère^{45,46}. La cinétique de cristallisation et le comportement lors de la fusion du PLA de différentes puretés optiques ont été étudiés. La cinétique de cristallisation du PLA est en général très lente. Une pureté optique d'au moins 72-75 % est nécessaire pour que la cristallisation ait lieu^{47,48}. La T_f la plus élevée est obtenue lors de la co-cristallisation de PLLA et PDLA (formation d'un stéréocomplexe). Celle-ci est 50°C supérieure aux T_f des PLA classiques⁴⁹.

En 1968, De Santis et Kovacs ont rapporté une structure cristalline pseudo orthorhombique du PLA. La conformation est hélicoïdale gauche pour la forme α ⁵⁰. Pour les

fibres de hautes masses molaires et à fort taux d'étirage, la forme α subit une modification partielle vers la forme β ⁵¹. La forme γ a également pu être obtenue par cristallisation épitaxiale dans l'héxaméthylbenzène⁵².

1.2.3.b) Les propriétés mécaniques du PLA

Les propriétés mécaniques des polymères à base d'acide lactique peuvent être modulées de manière à obtenir une large gamme de propriétés. Ainsi, des plastiques souples et élastiques ou des matériaux rigides et résistants peuvent être obtenus⁶. Le PLA semicristallin est préférable au PLA amorphe lorsque de bonnes propriétés mécaniques sont requises. Le PLA semi-cristallin possède un module pouvant aller jusqu'à 3 GPa, et une contrainte à la rupture de 50-70 MPa⁵³. Des propriétés mécaniques supérieures peuvent être obtenues par stéréocomplexation de PLA énantiomériques.

1.2.3.c) La stabilité thermique du PLA

La stabilité thermique du PLA est relativement limitée en général⁶. Selon Gupta et Deshmukh⁵⁴, la liaison ayant la plus forte probabilité de se diviser est la liaison carbonyle C-O. Les réactions de dégradation peuvent être d'origines différentes :

- l'hydrolyse thermique notamment en présence d'eau résiduelle, et qui peut être accélérée par le catalyseur ou l'acide lactique résiduel.
- la dépolymérisation "zipper-like"^{45, 55}
- la dégradation thermo-oxydante^{55, 56}
- les réactions de transestérification^{57, 58}

La dépolymérisation en présence de catalyseur ou de traces de catalyseur est un mécanisme important de la dégradation du PLA. Un mécanisme de dépolymérisation de type "back biting", en présence de Sn(Oct)₂, a été suggéré par Zhang et al⁵⁹. La présence de catalyseur et sa concentration sont d'une grande importance pour la stabilité thermique du PLA. Il existe une forte corrélation entre la quantité de catalyseur et la vitesse de dégradation^{45,59,60}. La purification du polymère permet de diminuer la quantité de catalyseur et de retarder la dégradation thermique. Cette purification enlève également le monomère résiduel et d'autres impuretés qui peuvent également avoir une influence sur la stabilité thermique⁶¹.

Les transestérifications inter et intramoléculaires sont des réactions typiques lors de la condensation des polymères lorsque la température est proche ou supérieure de la température de fusion. Des études cinétiques ont montré que le mécanisme de transestérification est de

type associatif où cassure et création de liaisons se passent simultanément. En utilisant la spectrométrie de masse pour analyser le polylactide pyrolysé, des structures annulaires de tailles diverses ont été détectées. Aucune augmentation de la quantité de bouts de chaîne n'a pu être remarqué, ce qui démontre la formation d'oligomères cycliques par réactions de transestérification dans le polylactide.

La scission de chaîne principale par oxydation thermique a été proposée comme mécanisme contribuant à la dégradation thermique du polylactide par Mc Neill et Leiper⁵⁶ et Gupta et Deshmukh⁵⁴.

Mc Neill et Leiper⁵⁶ et Jamshidi et al⁴⁵ ont suggéré un mécanisme de dégradation où les bouts de chaînes hydroxyles seraient impliqués. Lorsque les bouts de chaînes hydroxyles sont acétylés, la dégradation diminue de manière significative.

1.2.3.d) L'hydrolyse du PLA

L'hydrolyse du PLA s'effectue par fragmentation moléculaire qui s'apparente à l'inverse d'une polycondensation. Les zones amorphes subissent une hydrolyse avant les zones cristallines en raison d'une plus grande accessibilité. La première étape de dégradation hydrolytique est donc localisée dans les régions amorphes. Les segments de chaînes non dégradés restants disposent ainsi de plus d'espace et de mobilité. Une réorganisation des chaînes et une augmentation de la cristallinité sont alors observées⁶². L'hydrolyse du PLA est homogène car la masse molaire diminue mais aucune perte de masse de l'échantillon n'est observée⁶³. La dégradation hydrolytique des régions cristallines mène à une augmentation de la vitesse de perte de masse jusqu'à la résorption complète⁶⁴.

1.3) Le filage : Généralités

La plupart des fibres synthétiques ou artificielles sont produites par des procédés d'extrusion. Le polymère est d'abord amené soit à un état fondu, soit à un état visqueux en le mettant en présence d'un solvant, soit à l'état de gel. Le polymère passe alors au travers de filières afin de former un multifilament continu (cf *Figure 11*).



Figure 11 : Multifilament en sortie de filière

Ces filières sont constituées de plusieurs trous de tailles identiques afin d'assurer une bonne régularité des filaments. La forme du trou peut être modulée afin de varier le type de surface des filaments. Les sections les plus courantes sont rondes ou multilobées.

I.3.1) Le filage en solution

Le procédé le plus ancien est le filage en solution par voie humide. Le polymère est mis en solution dans un solvant. Cette solution passe alors dans des filières qui sont immergées dans un bain chimique qui permet de précipiter les filaments et de les solidifier. Ce procédé est appelé "voie humide" car les filaments sont directement précipités dans un bain coagulant (cf **Figure 12**). Cette technique permet de filer, entre autres, des multifilaments d'acrylique, de rayonne ou d'aramide.

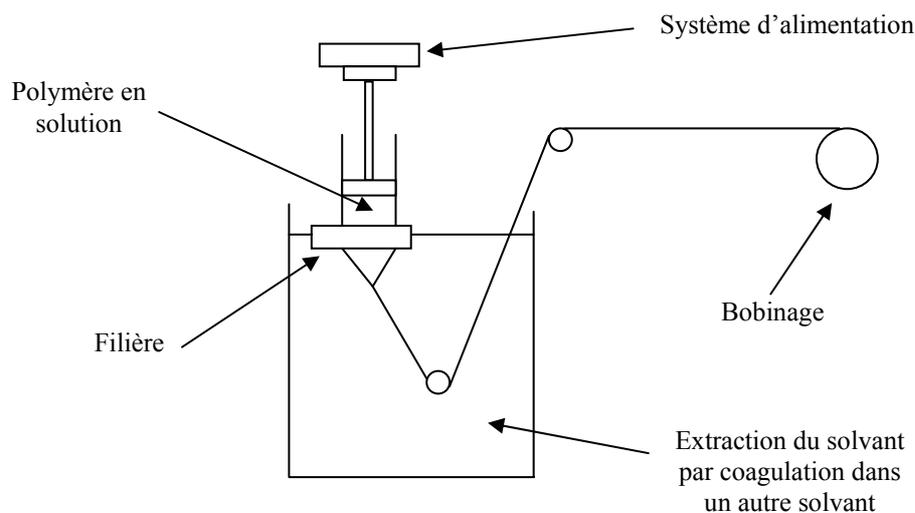


Figure 12 : Schéma du procédé de filage en solution par voie humide

Le second procédé, appelé filage en solution par voie sèche, consiste également à mettre le polymère en solution dans un solvant. Mais ici, les filaments sont solidifiés en évaporant le solvant à l'aide d'un courant d'air (cf **Figure 13**). C'est pour cette raison que ce procédé est dit par "voie sèche". Il peut être utilisé pour la production de filaments d'acétate, de triacétate ou d'acrylique par exemple.

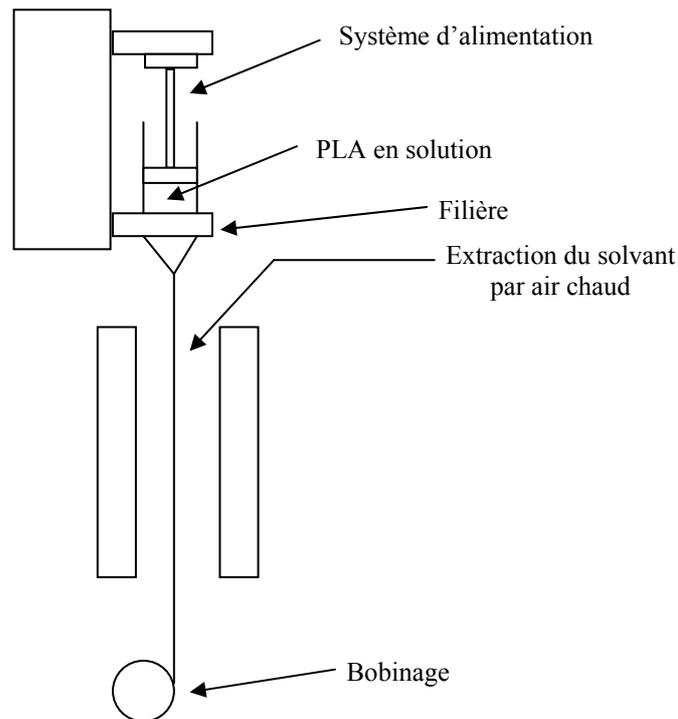


Figure 13 : Schéma du procédé de filage en solution par voie sèche

Dans les deux cas, une étape d'étirage peut ensuite être effectuée afin d'améliorer les propriétés mécaniques des filaments.

I.3.2) Le filage par voie fondue

Deux principes peuvent être distingués dans les procédés par voie fondue. Tout d'abord le filage à haute vitesse (cf **Figure 14**). Dans ce cas, le polymère est amené à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse, et passe au travers de filières afin de former les multifilaments continus qui sont directement collectés à très haute vitesse (plusieurs milliers de mètres par minutes).

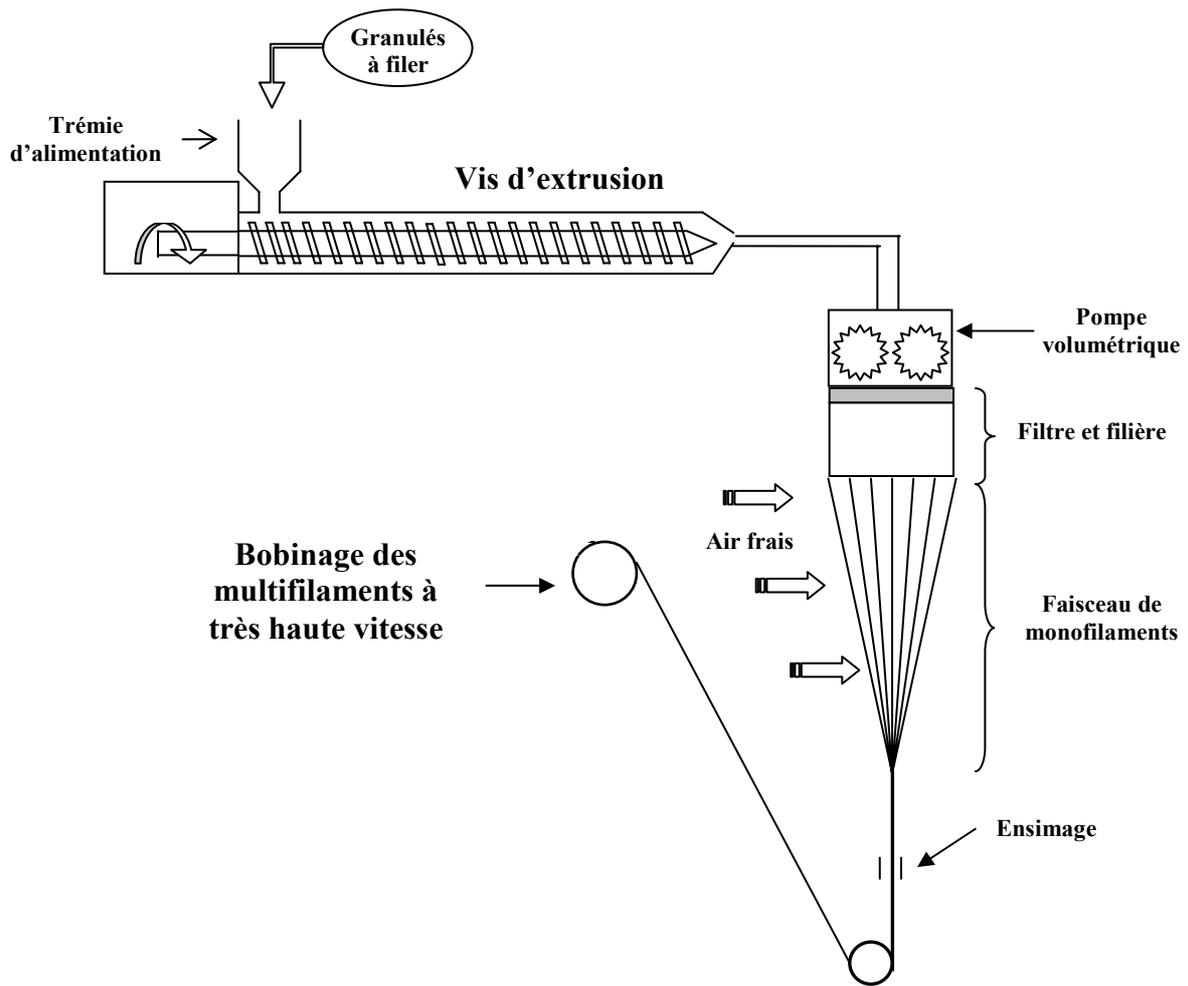


Figure 14 : Schéma du procédé de filage par voie fondue à haute vitesse

Le second procédé de filage par voie fondue est appelé filage-étirage (cf **Figure 15**). Le polymère fondu passe également au travers d'une filière, mais contrairement au premier procédé, les multifilaments ne sont pas directement collectés. Ils subissent un étirage lors d'une seconde étape. Les filaments passent autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes, ce qui entraîne un étirage des multifilaments et une orientation des macromolécules. Cet étirage peut s'effectuer à chaud ou à froid, et va permettre d'améliorer, notamment, les propriétés mécaniques des filaments. Les vitesses de filage peuvent aller au-delà de 1000 m/min.

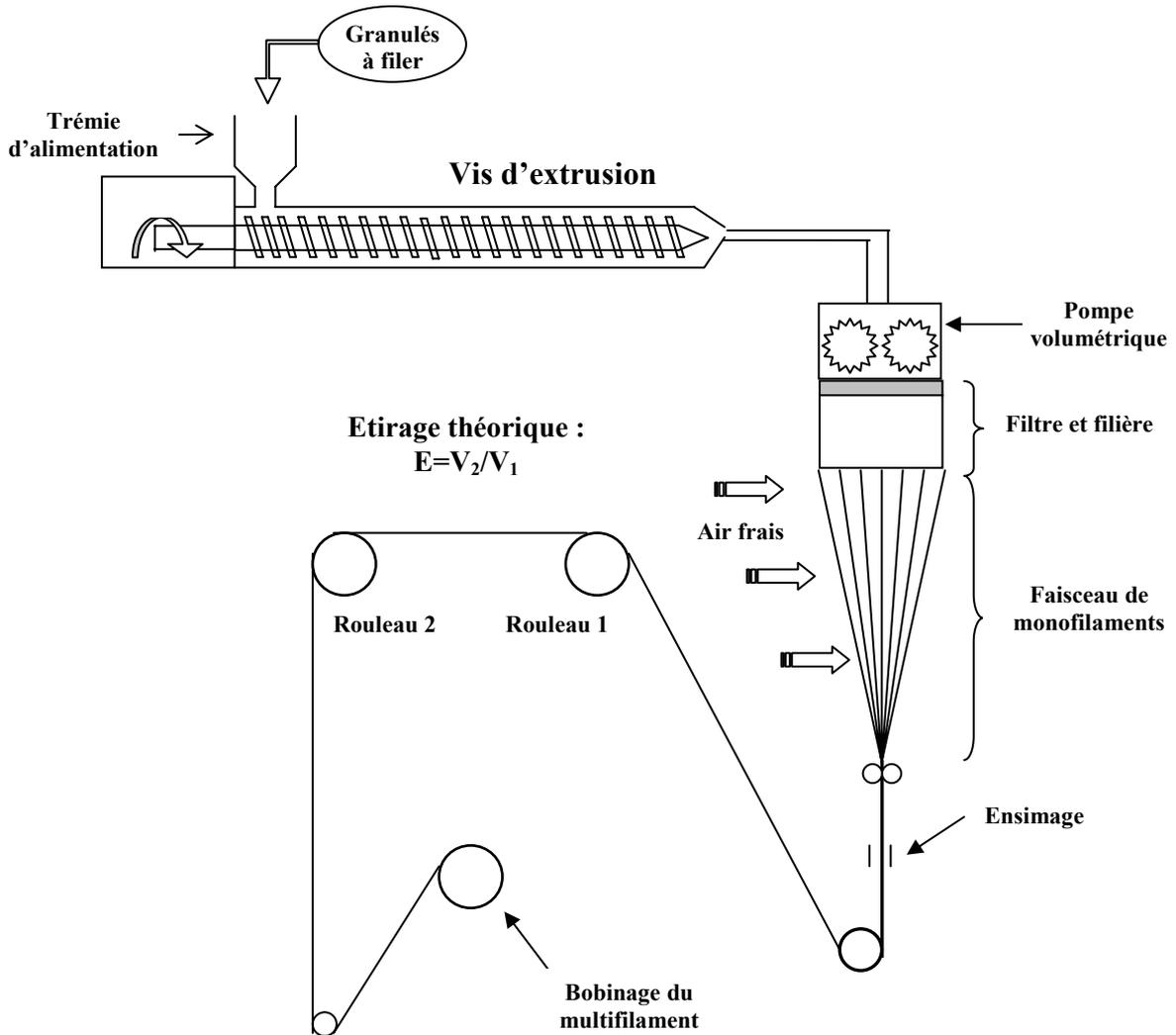


Figure 15 : Schéma du procédé de filage par voie fondue appelé filage-étirage

I.3.3) Le filage en voie gel

Les polymères peuvent également être filés par "voie gel". Le polymère n'est pas réellement dans un état liquide lors de l'extrusion. Les macromolécules ne sont pas complètement séparées, le polymère est sous une forme "cristal liquide". Les filaments présentent alors un degré d'orientation très élevé en sortie de filières. Ce procédé est utilisé afin d'obtenir des fibres ayant d'excellentes propriétés mécaniques, comme les filaments de polyéthylène haute résistance ou les aramides.

I.3.4) Le filage par "electrospinning"

Le dernier mode de filage des polymères est l'électrospinning. Cette technique permet de produire des filaments de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cette technique apparaît dans les années 1930, et plusieurs brevets sont déposés par Formhals⁶⁵. Le procédé d'électrospinning utilise un champ électrique à haute tension pour produire un jet électriquement chargé d'une solution de polymère. Le solvant est ensuite évaporé pour produire des nanofibres. Les fibres hautement chargées sont envoyées vers un collecteur dont la charge est opposée. Celui-ci peut être une surface plane ou un rouleau rotatif permettant de récupérer les fibres (cf **Figure 16**). Pour les techniques conventionnelles de filage, les fibres sont soumises à différents types de forces : gravitationnelle, aérodynamique, rhéologique et de traction. Avec le procédé d'électrospinning, le filage des fibres est réalisé à l'aide des forces créées dans la direction de l'axe du jet de polymère par les charges induites en présence d'un champ électrique.

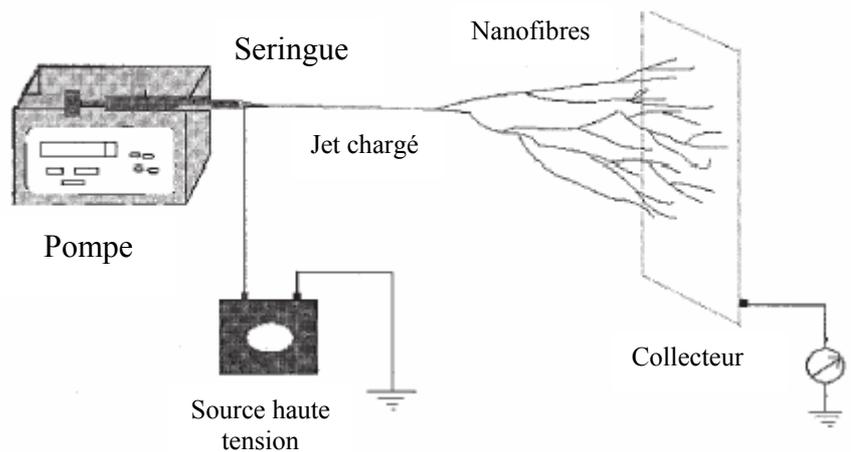


Figure 16 : Principe du procédé d'électrospinning

Les nanofibres possèdent une surface spécifique très élevée. Elles peuvent être mises en oeuvre pour réaliser des structures nontissées possédant des pores de tailles très faibles, utilisables dans divers domaines tels que les vêtements de protection ou la filtration par exemple.

I.4) Le filage du PLA

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur le filage du PLA selon différents procédés⁶⁶. Différents types de PLA, ayant des proportions d'isomères L ou D variables, ont

été filés selon les procédés de filage en solution par voie sèche ou humide, ainsi que par les deux procédés de filage par voie fondue (filage haute vitesse et filage étirage).

I.4.1) Le filage du PLA en solution

Le PLA peut être filé en solution par voie sèche ou par voie humide. En ce qui concerne la voie humide, le PLA peut être mis en solution en présence de chloroforme. Du toluène, à 110°C est utilisé dans le bain de coagulation afin de précipiter le solvant et de former les filaments de PLA⁵¹. Selon la masse molaire du PLA utilisé, la concentration en polymère doit être comprise entre 6 et 12 %. Plus la masse molaire est faible, plus la concentration en polymère doit être importante afin d'atteindre une viscosité minimale.

Pour le PLA filé par voie sèche, le polymère est également mis en solution soit dans du chloroforme, soit dans un mélange de solvants chloroforme/toluène. Le solvant est éliminé par de l'air chaud juste après l'extrusion.

Divers paramètres vont influencer les propriétés finales des filaments de PLA⁶⁷. Tout d'abord, la composition de la solution de polymère doit être optimisée. Le PLA doit dans un premier temps être dissous dans du chloroforme. Du toluène doit ensuite être ajoutée afin d'obtenir la meilleure dissolution possible du PLA. Le taux d'étirage maximal applicable sur les filaments augmente avec le niveau d'enchevêtrement des chaînes de polymère. Ce niveau d'enchevêtrement est optimal pour le mélange de solvants chloroforme/toluène dans les proportions 40/60. Dans ces conditions, le taux d'étirage qui peut être appliqué sur les filaments est maximal, ce qui permet d'orienter fortement les macromolécules de PLA et donc d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques. La proportion du mélange de solvant va également influencer la morphologie des filaments⁶⁸. Pour un PLA mis en solution dans un mélange chloroforme/toluène en proportion 50/50, les filaments présentent une structure bosselée, alors que les filaments obtenus à partir d'un mélange 60/40 présentent une structure fibrillaire plus régulière. Cette structure fibrillaire est obtenue après étirage, la structure des filaments non étirés étant plutôt macrofibrillaire⁶⁹.

La concentration du PLA en solution doit également être optimisée afin d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques. Il existe une concentration optimale, qui est fonction de la masse molaire du PLA utilisé, à laquelle les filaments obtenus présenteront les propriétés mécaniques les plus élevées (cf *Figure 17*).

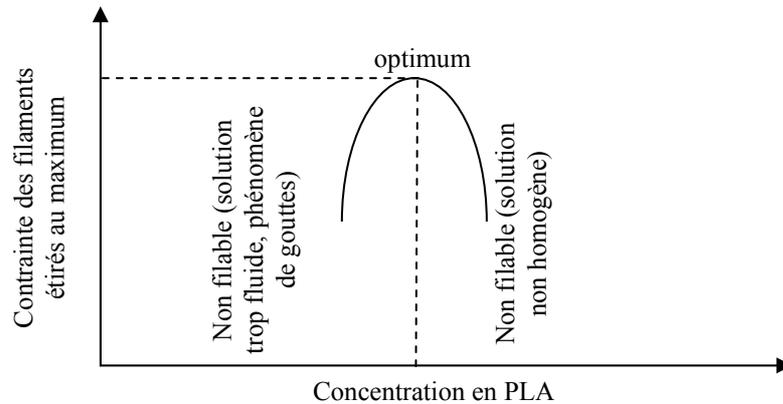


Figure 17 : Influence de la concentration en PLA dans la solution de filage sur la contrainte à la rupture des filaments résultants

Afin d'assurer une bonne évaporation du solvant lorsque la solution de PLA est filée par voie sèche, la température de la chambre d'évaporation doit elle aussi être optimisée. La température permettant une évaporation complète et l'obtention de filaments ayant une structure lisse est de 60°C⁶⁶.

I.4.2) Le filage du PLA par voie fondue

Diverses études ont déjà été réalisées sur le filage par voie fondue du PLA à haute vitesse^{70,71,72,73} ou suivi d'un étirage^{70,71,74,75,76,77,78,79,80}. Ces deux techniques ont l'avantage d'éviter l'utilisation de solvants, contrairement au filage du PLA en solution. De plus, les vitesses de production sont beaucoup plus élevées. Pour le filage-étirage, il est possible de produire des filaments jusqu'à une vitesse approchant les 1000 m/min. Quant au filage à haute vitesse, la vitesse de production peut atteindre 5000 m/min.

Pour filer le PLA par les procédés de filage par voie fondue, il est impératif de sécher le PLA au préalable. Celui-ci peut contenir jusqu'à 0,255 % d'eau, ce qui est beaucoup trop important^{70,71}. A titre de comparaison, un polyéthylène téréphtalate classique ne contient que 0,005 % d'eau. Sans l'étape de séchage, le PLA subirait une forte hydrolyse lors de l'étape d'extrusion, ce qui conduirait à une chute trop importante de sa masse molaire. Toutefois, cette étape de séchage ne permet pas d'éviter une dégradation partielle du PLA. Ainsi, une diminution de la masse molaire du PLA est généralement observée, en particulier pour les PLA de hautes masses molaires. Ainsi, un PLA de masse molaire 330000 g/mol voit sa masse molaire diminuer jusqu'à 105000 g/mol après filage⁷⁴.

Afin d'amener les granulés de PLA à l'état fondu, il est nécessaire d'établir un profil thermique de l'extrudeuse adéquat. Les températures doivent être suffisamment élevées afin que le PLA soit assez fluide pour passer au travers des filières, sans pour autant provoquer une dégradation trop importante.

I.4.3) Electrospinning du PLA

Des fibres ultrafines de PLA ont pu être obtenues grâce à l'electrospinning. Les paramètres de filage ont été étudiés^{81,82} afin d'observer l'influence de la viscosité de la solution de PLA et d'obtenir des fibres ultrafines et uniformes :

- Le choix du solvant est important : le PLA dans du chloroforme donne des fibres poreuses et rugueuses d'un diamètre compris entre 500 nm et 3 µm alors que dans un mélange chloroforme/acétone (1/1), les fibres sont très uniformes et d'un diamètre d'environ 600 nm.
- L'ajout d'une faible quantité de sels organiques permet de diminuer le diamètre des fibres obtenues et d'obtenir une distribution du diamètre des fibres plus uniforme.
- Plus la masse molaire est élevée, moins la solution doit être concentrée.
- La tension électrique doit surpasser la tension de surface, elle dépend donc de chaque solution.
- La pression sur la seringue ne doit pas être trop élevée sinon le solvant n'aura pas le temps de s'évaporer.
- Plus le diamètre du capillaire est grand, plus la tension électrique doit être élevée.
- La température doit être suffisamment importante pour que le solvant puisse s'évaporer.

I.4.4) Les propriétés des filaments de PLA

Les procédés de filage induisent de nombreux changements quant aux propriétés du PLA, et plus particulièrement les propriétés mécaniques, thermiques et la topologie de surface des fibres. Divers paramètres vont alors influencer ces changements : les températures d'extrusion, la vitesse de récupération des filaments (notamment dans le cas du filage par voie fondue à haute vitesse), le taux d'étirage et les températures des différents rouleaux permettant notamment d'appliquer l'étirage aux filaments (pour le procédé filage-étirage).

1.4.4.a) les propriétés thermo physiques

Les deux paramètres principaux permettant de faire varier les propriétés thermo physiques du PLA sont la vitesse de filage pour le filage par voie fondue à haute vitesse et le taux d'étirage appliqué aux filaments pour les autres procédés. Rappelons que le taux d'étirage représente le rapport des vitesses du rouleau d'alimentation et du rouleau d'étirage. Ainsi de nombreuses modifications vont apparaître, notamment au niveau de la transition vitreuse, des températures de cristallisation et de fusion, des populations cristallines et du taux de cristallinité des filaments.

L'augmentation de la vitesse de filage ou du taux d'étirage va provoquer une augmentation de l'orientation moléculaire au sein des filaments. Cette augmentation de l'orientation moléculaire va alors induire une augmentation du taux de cristallinité (cf **Figure 18**). Pour le filage à haute vitesse, les filaments produits aux vitesses les plus faibles sont amorphes^{70,71,72}, en raison de la faible cinétique de cristallisation du PLA. Une vitesse supérieure à 1000 m/min est nécessaire pour observer une augmentation du taux de cristallinité.

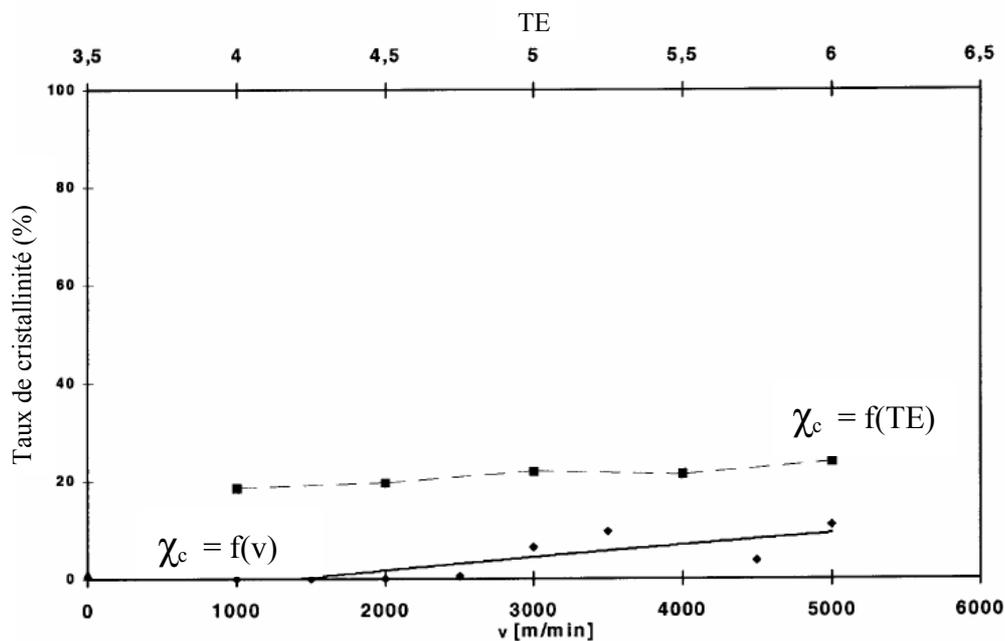


Figure 18 : Influence de la vitesse de filage (procédé haute vitesse) et du taux d'étirage (procédé filage-étirage) sur le taux de cristallinité des filaments de PLA^{71,72}

Cette augmentation du taux de cristallinité aura alors plusieurs conséquences. Tout d'abord au niveau de la transition vitreuse. L'augmentation du taux de cristallinité restreint la mobilité moléculaire du PLA. L'énergie nécessaire pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est donc supérieure. Cicero *et al.*⁷⁸ ont ainsi montré une augmentation de la T_g avec le taux d'étirage. Yuan *et al.*⁷⁷ ont observé une disparition totale de transition vitreuse

après filage. L'augmentation de l'orientation moléculaire lors du filage, et par conséquent du taux de cristallinité, va également influencer la cristallisation froide du PLA. Plus le taux de cristallinité des filaments est élevé, plus la température de cristallisation froide est faible⁷².

1.4.4.b) Les propriétés morphologiques des filaments de PLA

Les filaments produits par les procédés de filage en voie fondue présentent tous des cristaux de type α . Le motif de répétition de la forme cristalline α du PLA est pseudo orthorhombique. Les molécules sont alors dans une conformation hélicoïdale. Les dimensions du motif sont les suivants⁸³ :

- $a = 10,7 \text{ \AA}$
- $b = 6,45 \text{ \AA}$
- $c = 27,8 \text{ \AA}$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Pour les filaments obtenus par filage en solution par voie sèche, les filaments peuvent être étirés à chaud. A faible taux d'étirage, uniquement la forme cristalline α est présente. En augmentant l'étirage ainsi que la température d'étirage, une seconde forme cristalline de type β va apparaître. Le ratio β/α va ainsi progressivement augmenter avec le taux d'étirage^{84,85}. La forme β est caractérisée par une conformation hélicoïdale étendue.

Les fibres produites à partir de PLA de faibles masses molaires ne présentent qu'une faible quantité de phase β par rapport à celles produites avec des PLA de hautes masses molaires. Ceci peut s'expliquer par le fait que les chaînes de PLA de faibles masses molaires glissent plus facilement les unes sur les autres. La structure hélicoïdale ne peut donc être étendue⁵¹.

1.4.4.c) Les propriétés mécaniques des filaments de PLA

Les propriétés mécaniques des filaments de PLA sont largement dépendantes des conditions de filage. Ainsi, pour le filage à haute vitesse, les propriétés mécaniques vont s'améliorer jusqu'à une vitesse limite qui dépend du type de PLA utilisé. Pour un PLA composé d'un copolymère de L-lactide (92 %) et meso-lactide (8 %), les propriétés mécaniques des filaments augmentent jusqu'à une vitesse de filage de 4000 m/min^{70, 71}. En revanche, pour un PLA comportant 99,3 % de L-lactide et uniquement 0,7 % de D-lactide, les propriétés mécaniques des filaments n'augmentent que jusqu'à 2500 m/min. Ce phénomène peut éventuellement s'expliquer par des différences de cinétique de cristallisation. Dans le

second cas, le PLA cristallisera plus facilement. Une vitesse de 2500 m/min est alors suffisante pour obtenir des filaments possédant les propriétés mécaniques optimales.

Pour le filage étirage, toutes les études montrent que les propriétés mécaniques augmentent fortement lors du procédé d'étirage. Yuan *et al.*⁷⁷ ont ainsi montré que pour trois PLA différents (masses molaires et teneurs en L-lactide différentes), les modules d'Young des filaments non étirés étaient compris entre 1,2 et 2,4 GPa. Après étirage, ces valeurs étaient comprises entre 3,6 et 5,4 GPa. Quant à la résistance à la rupture, celle-ci passe de 42 à 103 MPa pour les filaments non étirés à des valeurs comprises entre 300 et 600 MPa pour les filaments étirés. Les propriétés optimales sont donc obtenues pour le taux d'étirage maximal.

Les propriétés mécaniques sont également influencées par la masse molaire du PLA utilisé. L'utilisation de polymères de hautes masses molaires permet d'obtenir les filaments ayant les meilleures propriétés mécaniques^{72,77}.

Les filaments de PLA obtenus par filage en solution possèdent de meilleures propriétés mécaniques que ceux obtenus par voie fondue. Ainsi, des filaments de PLA possédant une contrainte à la rupture de plus de 2 GPa ont été obtenus par un procédé de filage en solution par voie sèche⁸⁴. A titre de comparaison, les valeurs de contrainte à la rupture des filaments de PLA obtenues par voie fondue varient de 0,3 à 0,9 GPa pour le filage étirage et de 0,15 à 0,4 GPa pour le filage haute vitesse. En revanche les vitesses de production des fibres en solution sont beaucoup plus faibles, quelques dizaines de mètres par minute, contre plusieurs centaines de mètres par minute pour le filage étirage et plusieurs milliers de mètres pour le filage haute vitesse.

I.4.5) Ajout d'un stabilisant lors du filage par voie fondue du PLA

Afin d'empêcher ou de limiter les problèmes de dégradation du PLA lors du filage par voie fondue, l'ajout d'un stabilisant au PLA avant filage a été rapporté par Cicero *et al.*⁷⁵. Ainsi, l'influence de l'incorporation de tri-nonyl-phényl-phosphite (TNPP) comme stabilisant lors de la production de filaments de PLA a été étudiée. La TNPP peut réagir avec les bouts de chaînes hydroxyles du polyester afin d'assurer un allongement de celles-ci : Le PLA possédant des bouts de chaînes hydroxyles et carboxyliques, la TNPP va pouvoir également réagir avec ceux-ci et donc jouer le rôle d'allongeur de chaînes comme la TNPP avec le PET.

La TNPP va permettre de stabiliser le PLA. Deux concentrations de TNPP sont étudiées : 0,11 et 0,80 % en masse. On observe une perte de masse de 28 % pour le PLA non stabilisé contre une perte de masse de 1 % pour le PLA / 0,8 % TNPP et un gain de masse de

2,5 % pour le PLA / 0,11 % TNPP. La TNPP jouant le rôle d'allongeur de chaînes, la dégradation thermique est limitée.

Le taux de cristallinité des filaments stabilisés ou non ne varie que très peu. Une différence est uniquement observée pour les filaments non étirés : les filaments de PLA / 0,11 % possèdent une cristallinité de 40 % alors que les filaments non stabilisés sont quasiment amorphes : la TNPP peut donc jouer le rôle d'agent nucléant.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, la TNPP va permettre de les améliorer, en raison de la dégradation moindre du PLA lorsque celui-ci est stabilisé. Le module d'Young des filaments est ainsi plus important, dans le cas des filaments stabilisés, aux étirages intermédiaires. En ce qui concerne la résistance, les filaments de PLA / 0,8 % TNPP ont une valeur de résistance à la rupture supérieure de 30 % aux filaments non stabilisés pour un taux d'étirage de 7. Les propriétés des filaments de PLA / 0,11 % TNPP sont également supérieures à celles des filaments de PLA pur, mais dans une moindre mesure.

I.5) Conclusion

De nombreuses études ont déjà été réalisées sur le filage du PLA par différents procédés. Il en ressort qu'il est possible de produire des filaments de PLA avec des propriétés thermiques, mécaniques ou morphologiques complètement différentes. Il est donc nécessaire de bien choisir les différents paramètres afin d'obtenir des filaments de PLA qui posséderont les propriétés désirées, selon l'application visée. Ainsi un PLA de haute masse molaire filé en solution permettra d'obtenir des filaments avec d'excellentes propriétés mécaniques, mais avec une faible productivité (quelques dizaines de mètres par minute). Le filage étirage permet d'augmenter cette productivité (quelques centaines de mètres par minute) en conservant de bonnes propriétés mécaniques. Pour finir, le filage haute vitesse permet de produire très rapidement des filaments de PLA, mais avec des propriétés mécaniques plus faibles.

La première partie de notre étude consiste à optimiser les paramètres de filage du PLA par le procédé de filage étirage (température d'extrusion, étirage, vitesse des rouleaux d'étirage, température des rouleaux d'étirage) et à comprendre les relations entre les paramètres du procédé et les propriétés des filaments. Les études précédentes fixent notamment la température d'étirage à 110/120°C, qui correspond à la température de cristallisation froide du PLA. Il serait donc intéressant de faire varier les différents paramètres lors du filage étirage et plus particulièrement le taux d'étirage et la température du rouleau d'étirage afin d'évaluer leur influence sur les propriétés finales des filaments. Cette étape

d'optimisation est réalisée à l'aide d'un PLA référence fourni par la société GALACTIC SA. Un second PLA sera ensuite filé dans les conditions optimales qui auront été déterminées au préalable (à l'aide du PLA de référence). Ce PLA est issu de l'extrusion réactive effectuée au sein du laboratoire PERF, partenaire du projet MABIOLAC.

II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1) Les PLA utilisés

II.1.1) PLA référence

Un poly(L,L-lactide) (PLA) commercial, nommé GALASTIC, a été fourni par la société GALACTIC SA, et a été utilisé comme PLA de référence (noté PLA_{réf}). Les caractéristiques de ce PLA sont les suivantes :

- \overline{Mn} (PLA): 74500 g/mol
- monomère résiduel : 0,18 %
- viscosité relative: 3,96
- quantité d'isomère D : 4,3 %

Ce PLA de référence a dans un premier temps été utilisé afin de déterminer les paramètres optimaux de filage. Avant toute mise en œuvre, le PLA est séché au minimum 12 heures à 80°C afin de limiter l'hydrolyse du PLA.

II.1.2) PLA issu de l'extrusion réactive

Deux PLA différents issus de l'extrusion réactive, notés PLA_{réact1} et PLA_{réact2}, ont ensuite été utilisés afin de produire des filaments. Les PLA ont été produits à l'aide d'une extrudeuse bi vis corotative, par le laboratoire PERF. Le schéma représentant l'extrudeuse ainsi que le profil thermique utilisé lors de l'extrusion réactive se trouve en **Figure 19**. Le catalyseur utilisé pour l'extrusion réactive est produit par le laboratoire SMPC, partenaire du projet MABIOLAC. Le lactide et le catalyseur se trouvent sous atmosphère inerte (azote) avant leur chargement dans l'extrudeuse afin d'éviter toute trace d'eau. Il est à noter que le premier PLA issu de l'extrusion réactive, PLA_{réact1} a été produit sans le mélangeur statique. Les caractéristiques de ces deux PLA sont résumées dans le **Tableau 1**.

Le PLA_{réact2} présente un taux de conversion plus faible, il contient donc une quantité de lactide résiduel plus importante que dans le PLA_{réact1}. Le lactide étant connu comme agent plastifiant du PLA, il sera ainsi possible d'évaluer l'influence du lactide résiduel sur les propriétés des filaments de PLA. Avant toute mise en œuvre, les PLA sont également séchés au minimum 12 heures à 80°C afin de limiter l'hydrolyse du PLA lors du filage.

	PLA _{réact1}	PLA _{réact2}
$\overline{Mn(PLA)}$ en g/mol	150000	82750
Taux de conversion déterminé par RMN	> 95 %	83 %

Tableau 1 : Caractéristiques des PLA issus de l'extrusion réactive

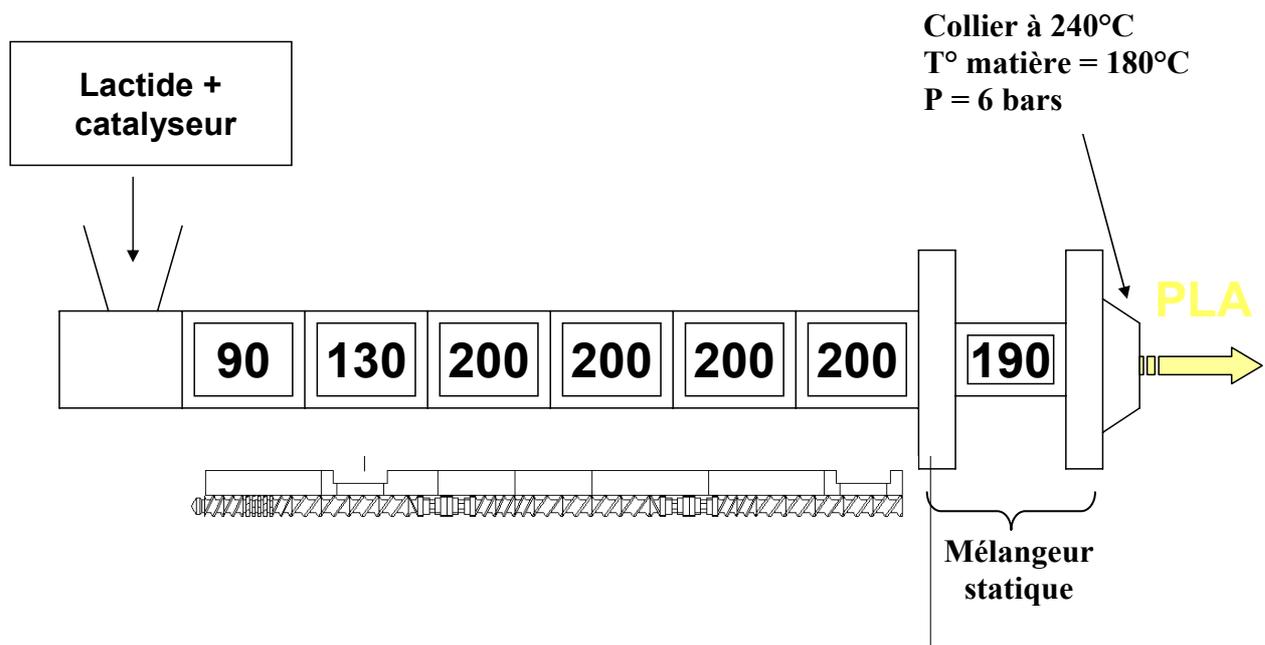


Figure 19 : Schéma de l'extrudeuse et profil thermique utilisé pour l'extrusion réactive du PLA

II.2) Présentation de la machine de filage-étirage et conditions de filage du PLA

Le PLA_{réf} est filé avec la machine de filage Spinboy I de Busschaert Engineering. Dans un premier temps, les granulés de PLA sont introduits par la trémie d'alimentation, puis fondus à l'aide d'une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse possède un rapport L/D égal à 30

et se décompose en deux parties principales : une première partie avec un L/D de 27,5 et la tête de sortie avec un L/D de 2,5. La première partie se divise elle-même en trois zones : l'alimentation (L/D = 12), la compression (L/D = 8) et la zone de pompage (L/D = 7,5). Le profil thermique de l'extrudeuse est indiqué en **Figure 20**. Le PLA fondu est alors transporté jusqu'à une pompe volumétrique dont le volume de la chambre est de 7 cm³. La vitesse de rotation de la pompe est fixée à 14 tours/min, soit un débit de 98 cm³/min. La pompe volumétrique va permettre d'obtenir un débit de PLA constant.

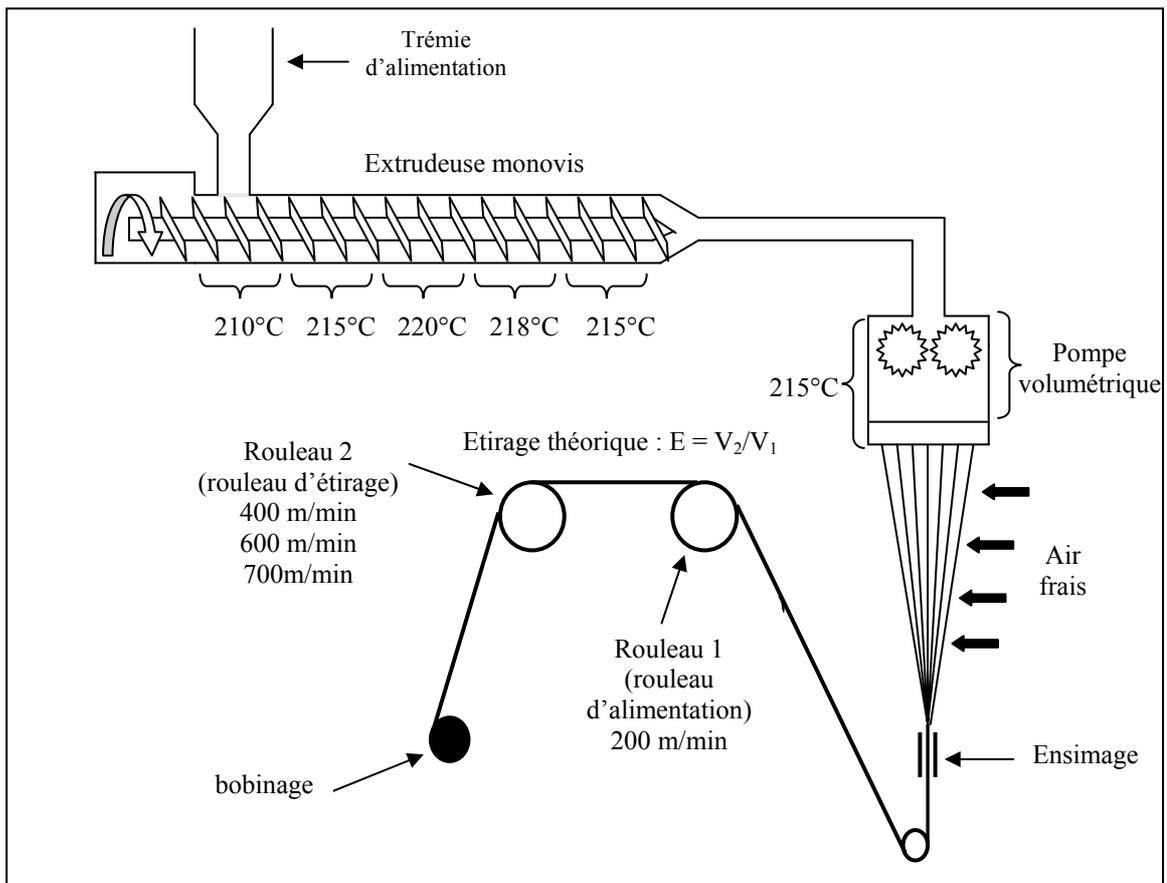


Figure 20 : Principe du filage en voie fondue et conditions de filage du PLA_{réf}

Le PLA passe ensuite au travers de deux filières constituées chacune de 40 canaux de même diamètre (400 µm) afin d'obtenir deux faisceaux de monofilaments continus (cf **Figure 21**). Ces faisceaux sont ensuite condensés en un fil de multifilaments continus qui est refroidi par circulation d'air (cf **Figure 20**). Ce multifilament est alors enduit d'un ensimage, le Filapan CTC (mélange à base d'esters d'acide et de polyglycols ramifiés), fourni par la société Boehme (Belgique). L'ensimage a un triple rôle : antistaticité, lubrification et cohésion inter-filaments.

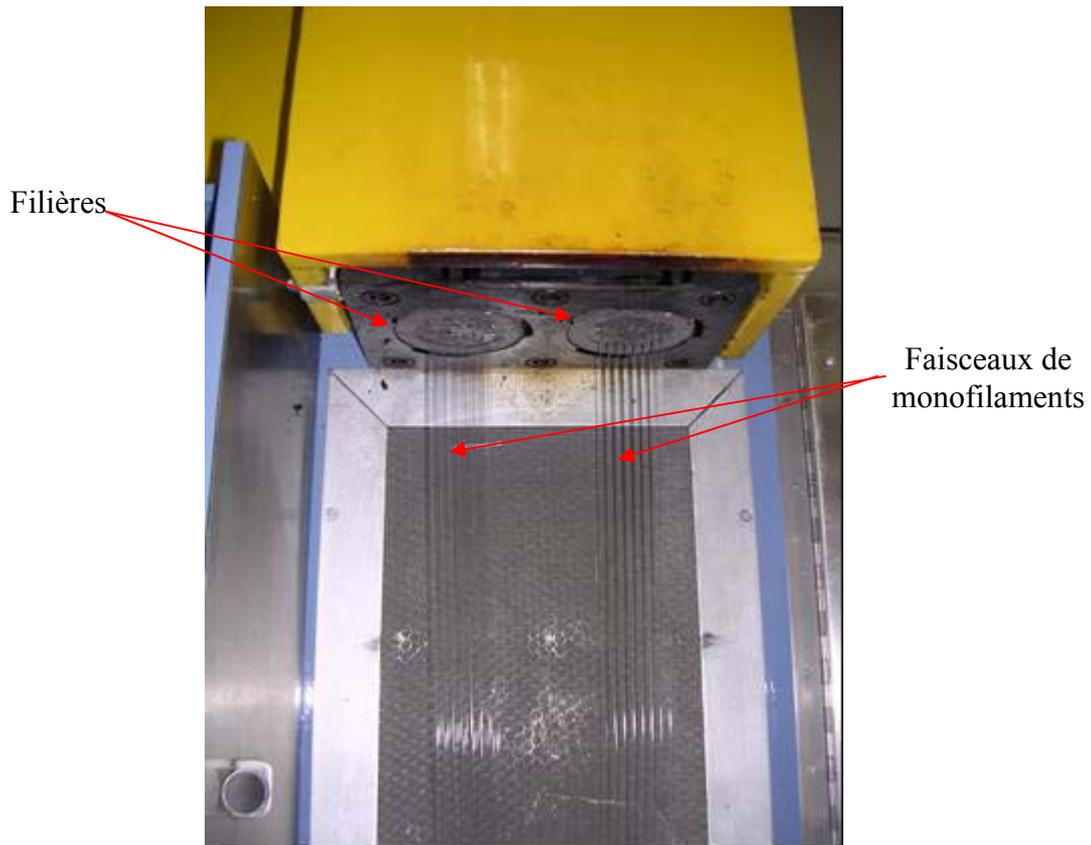


Figure 21 : Formation des faisceaux de monofilaments

Un étirage du multifilament de PLA est appliqué entre deux rouleaux chauffés, le taux d'étirage (noté TE) variant de 2 à 3,5 selon la vitesse relative du rouleau d'étirage (rouleau 2). La température du rouleau d'alimentation est fixée à 70°C, juste au dessus de la T_g du PLA. Cela permettra d'assurer le maintien des macromolécules de PLA dans un état caoutchoutique. Celle du rouleau d'étirage varie de 80°C à 120°C afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés finales des filaments de PLA.

II.3) Techniques de caractérisation

II.3.1) Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La mesure de la masse molaire des granulés et des filaments de PLA est réalisée après la dissolution des échantillons dans du chloroforme. Les résidus de catalyseur sont retirés par extraction liquide-liquide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M. Le PLA est ensuite récupéré par précipitation dans l'heptane. Les mesures de chromatographie

d'exclusion stérique sont effectuées dans un mélange THF-triéthylamine à 35°C, en utilisant un chromatographe de Polymer Laboratories (PL) équipé d'un PL-DG802 pour le dégazage, une pompe HPLC LC1120, un détecteur à indice de réfraction PL-RI et quatre colonnes : une colonne gel PL 10 µm (50×7,5 mm²) et trois colonnes PL gel 10 µm « mixed-B » (300×7,5 mm²).

Les masses molaires sont calculées en référence à la courbe de calibration universelle relative au PS standard, et en utilisant l'équation de Kuhn-Mark-Houwink pour le PLA dans le THF : $M_n(\text{PLA}) = 0,4055 * M_n(\text{PS})^{1,0486}$.

II.3.2) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC est une méthode couramment employée afin de déterminer les températures de transition vitreuse, les températures et enthalpies de cristallisation et fusion des matériaux polymères. Afin d'analyser les transitions thermiques des granulés de PLA, une DSC de type 2920 de marque TA instruments est utilisée. Cette DSC est pilotée à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. L'appareil comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four. Les analyses ont été effectuées sur trois cycles : un premier cycle de chauffage afin d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon, un second cycle afin de mesurer une éventuelle cristallisation lors du refroidissement de l'échantillon, et enfin un dernier cycle de chauffage pour mesurer les transitions thermiques du PLA. Les vitesses de montée et de descente en température sont contrôlées à 10°C/min sous flux constant d'azote (Air liquide, Azote U gamme industrielle) avec un débit de 50 ml/min. Les échantillons analysés ont une masse d'environ 5 mg et sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti. Un creuset vide est utilisé comme référence.

L'étude de la cinétique de cristallisation froide du PLA par isotherme a également été entreprise. Un échantillon d'environ 5 mg est placé dans un creuset en aluminium, un creuset vide étant utilisé comme référence. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 200°C afin d'effacer l'histoire thermique puis sont ensuite refroidis très rapidement jusqu'à 0°C afin d'éviter toute cristallisation. La cinétique de cristallisation du PLA étant très lente, on peut supposer que le matériau reste amorphe. Enfin, les échantillons sont chauffés jusqu'à la température à laquelle l'isotherme doit être effectuée (de 80°C à 120°C, avec des intervalles de 10°C), pendant au moins deux heures afin d'assurer une cristallisation complète. En fin

d'isotherme, les échantillons sont de nouveau chauffés jusqu'à 200°C afin d'observer l'endotherme de fusion. Le cycle thermique est représenté en **Figure 22**.

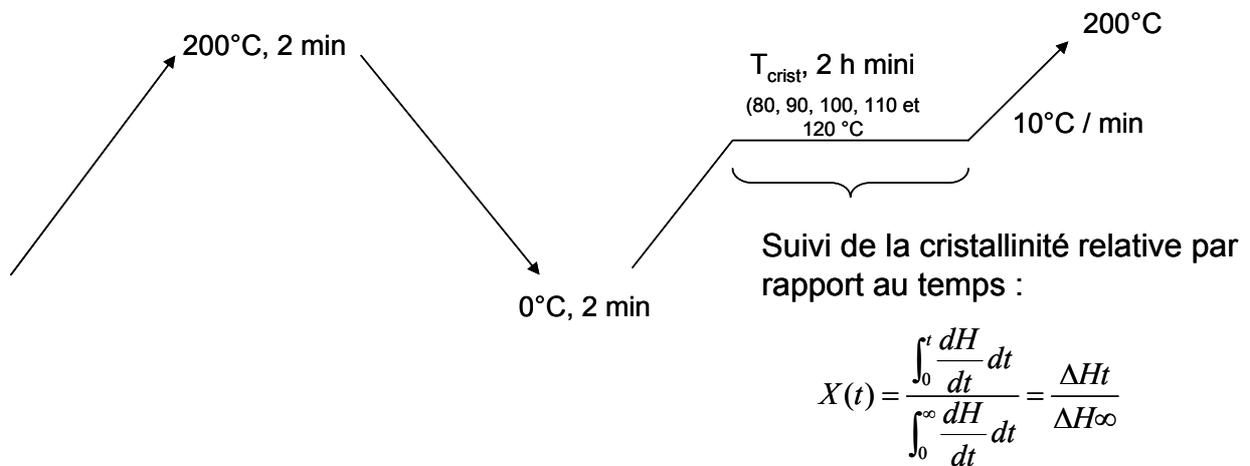


Figure 22 : Cycle thermique pour l'étude de la cinétique de cristallisation froide du PLA

La cristallinité relative en fonction du temps peut alors être suivie de la manière suivante :

$$X(t) = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty}$$

où $X(t)$ représente la cristallinité relative à l'instant (t) , $\int_0^t \frac{dH}{dt} dt$ et ΔH_t l'enthalpie de cristallisation à l'instant (t) , $\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt$ et ΔH_∞ l'enthalpie de cristallisation à l'instant final. Ceci permet de déterminer le $t_{1/2}$ de cristallisation (instant où $X(t) = 0,5$) et k , la constante de cinétique en utilisant l'équation d'Avrami⁸⁶, à savoir $1-X(t) = \exp(-kt^n)$ où n représente l'exposant d'Avrami.

La plupart des études des propriétés thermiques des fibres de PLA ont été réalisées par DSC conventionnelle. Si plusieurs transitions thermiques ont lieu dans la même gamme de température ou si elles se superposent, l'interprétation des courbes DSC est problématique. Ceci est particulièrement le cas pour les filaments de PLA. Un pic relatif à la relaxation des macromolécules apparaît dans la même gamme de température que la transition vitreuse. Il est donc difficile de déterminer précisément la T_g . De plus, le calcul du taux de cristallinité pour

les polymères fortement orientés comme les fibres est généralement faussé. Il est difficile de fixer exactement les limites d'intégration des pics de cristallisation et de fusion. L'utilisation du mode modulé de la DSC 2920 permet d'éviter certains de ces inconvénients. Afin de séparer les différentes transitions thermiques, la méthode consiste à superposer une vitesse de chauffage sinusoïdale rapide sur une vitesse de chauffage linéaire plus lente⁸⁷. En plus de la rampe de température linéaire, l'amplitude et la période de la rampe de température sinusoïdale doivent également être fixées en DSC modulée (noté MDSC). Le signal obtenu est alors un flux de chaleur modulé. La déconvolution de ce signal permet de déterminer le flux de chaleur total (le même qui serait obtenu par DSC conventionnelle) qui est séparé en deux composantes : le flux de chaleur réversible et le flux de chaleur irréversible. La transition vitreuse est un événement typiquement réversible, la relaxation et la cristallisation étant des événements non réversibles. La fusion est un phénomène réversible, même si elle peut parfois être observée dans le signal non réversible si les conditions ne sont pas appropriées. Ainsi pour mesurer le taux de cristallinité initial de polymères orientés, il est nécessaire de trouver les conditions pour lesquelles il est possible de distinguer l'endotherme de fusion comme un événement réversible. Si les paramètres appropriés sont utilisés, le calcul du taux de cristallinité initial consiste à faire la différence entre les aires sous les flux de chaleur réversible et non réversible.

Deux séries de paramètres (vitesse sous jacente, modulation et période) sont utilisées pour étudier la transition vitreuse et la relaxation d'un côté, et les phénomènes de cristallisation et fusion de l'autre. La température et la chaleur de fusion sont calibrées à l'aide d'un métal étalon (indium), la capacité calorifique étant calibrée avec un saphir. Différentes vitesses sous jacentes, modulations et périodes ont été testées et les paramètres les plus appropriés ont été choisis. Afin de séparer la transition vitreuse et le phénomène de relaxation, la vitesse de chauffage sous jacente est de 1°C/min, avec une amplitude d'1°C et une période de 60 secondes. En ce qui concerne l'étude de la fusion, la vitesse de chauffage sous jacente est de 5°C/min, avec une amplitude de 0,769°C/min et une période de 60 secondes. La **Figure 23** montre les courbes obtenues pour l'étude de la transition vitreuse et de la relaxation. La séparation de ces deux phénomènes dans deux courbes différentes permet de mesurer plus précisément la température de transition vitreuse, la variation de capacité calorifique (noté ΔC_p) ainsi que l'enthalpie de relaxation. Quant à la **Figure 24**, celle-ci montre les courbes de DSC modulée obtenue afin d'étudier la fusion des filaments de PLA. Le taux de cristallinité

des filaments de PLA est calculé de la façon suivante : $\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{93,6} \times 100$ où χ_c représente

le taux de cristallinité, ΔH_f l'enthalpie de fusion, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation froide et 93,6 l'enthalpie de fusion en J/g d'un PLA supposé 100 % cristallin⁸⁸.

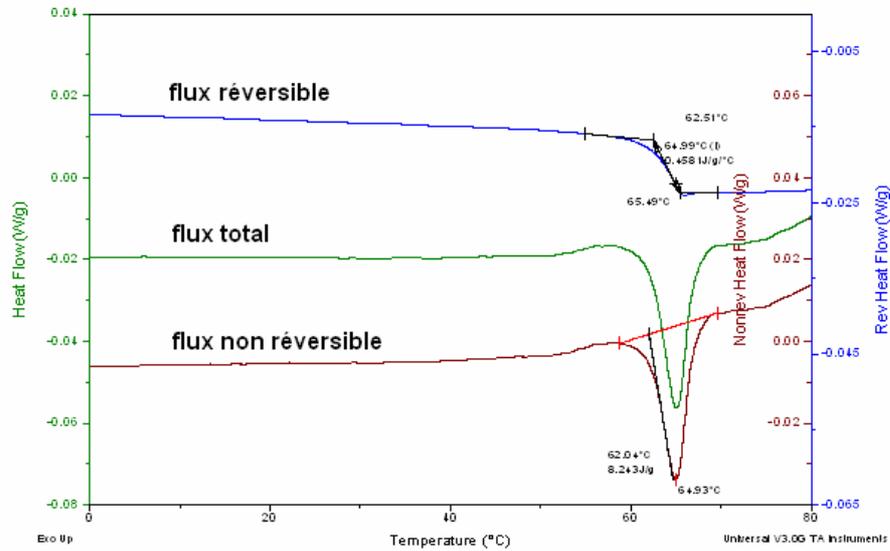


Figure 23 : Courbes de DSC modulée dans la zone de transition vitreuse d'un filament de PLA

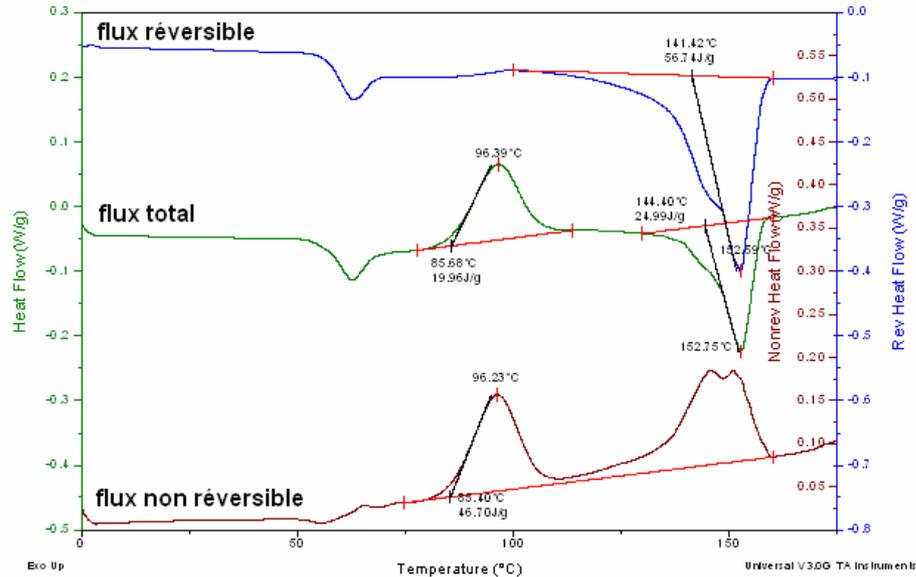


Figure 24 : Courbes de DSC modulée pour l'étude de la cristallisation froide et de la fusion d'un filament de PLA

II.3.3) Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse morphologique par diffraction des rayons X (noté DRX) est réalisée sur un diffractomètre Brucker AXS D8 ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$). Les spectres de diffraction sont

réalisés pour des valeurs de 2θ comprises entre 5° et 60° à une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{min}$. L'épaisseur de la lamelle cristalline est calculée en utilisant l'équation de Scherrer⁸⁹ :

$$D = \frac{0,9 \times \lambda}{B \times \cos(\theta)}$$

où D est l'épaisseur de la lamelle cristalline, λ la longueur d'onde du rayon $\text{Cu}_{K\alpha}$, B , la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction ($2\theta = 16,4^\circ$ dans notre cas) et θ , la moitié de l'angle de diffraction exprimée en radian.

II.3.4) Tests de traction

Avant de mesurer les propriétés mécaniques, la finesse de chaque filament est mesurée en utilisant un Vibroskop de Zweigle (selon la norme NF G 07-306). Le Vibroskop permet de mesurer le titre des filaments en tex (g/km). En supposant que les filaments ont une section ronde, il est possible de calculer le diamètre des filaments en utilisant l'équation suivante :

$$D = \sqrt{\frac{T \times 4 \times 10^{-10}}{1,248 \times \pi}}$$

où D représente le diamètre du monofilament en μm , T le titre du filament en dTex mesuré à l'aide du vibroskop et 1,248 la densité du PLA. Tous les diamètres représentent une valeur moyenne de 50 tests.

Les mesures des propriétés mécaniques des filaments de PLA ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 5079, en utilisant un banc de traction Zwick 1456. Le capteur de force utilisé est de 10 N. Tous les tests ont été menés sous une atmosphère standard (température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, humidité relative de $65 \pm 5 \%$). La longueur entre les mâchoires est de 20 mm, la vitesse de traction est de 20 mm/min. Tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur cinquante tests.

II.3.5) Caractérisation du retrait des filaments

Le retrait des multifilaments de PLA est mesuré après traitement thermique (70°C ou 80°C). Les multifilaments, de longueur initiale $L_0 = 1 \text{ m}$, sont chauffés pendant dix minutes sans précharge. Les multifilaments sont ensuite maintenus à température ambiante pendant 20 minutes. Une précharge de 0,4 cN/tex est ensuite appliquée pendant 30 secondes, et la longueur finale (notée L_f) des multifilaments est mesurée. Le retrait exprimé en % (noté $\%_r$) est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\%r = \frac{L_0 - L_f}{L_0} * 100$$

II.3.6) Analyse thermogravimétrique

Les analyses de thermogravimétrie sont réalisées en utilisant un équipement TA 2050 Instruments à 10°C /min, de la température ambiante jusqu'à 600°C, sous un flux d'air (50 ml/min). Les granulés, d'environ 10 mg, sont placés dans une nacelle de platine.

III) RESULTATS ET DISCUSSION

III.1) Propriétés thermiques du PLA référence

III.1.1) Transitions thermiques des granulés de PLA référence

Les propriétés thermiques des granulés de PLA ont dans un premier temps été étudiées (cf **Figure 25**). Lors de la première montée en température, on constate deux phénomènes : le premier est lié à la transition vitreuse. La température de transition vitreuse est de 65,6 °C et la variation de capacité calorifique ΔC_p est de 0,212 J/g/°C. Le second phénomène, représenté par un pic endothermique correspond à la fusion. La température de fusion est de 151,7°C et l'enthalpie de fusion est de 28,23 J/g.

La seconde montée en température possède une allure différente par rapport à la première : en effet, malgré une vitesse de refroidissement relativement peu élevée (10°C/min), la courbe ne présente plus qu'une transition vitreuse à 59,3°C avec une variation de capacité calorifique de 0,500 J/g/°C (contre 0,212 J/g/°C pour la première montée en température). Cela peut s'expliquer par la cinétique de cristallisation très lente du PLA. Une vitesse de refroidissement de 10°C/min est donc suffisante pour réaliser une trempe. Lors de la seconde montée en température, le matériau est alors complètement amorphe, ce qui explique que le phénomène correspondant à la transition vitreuse est plus net lors de la seconde montée en température et qu'aucun pic de fusion n'est observé.

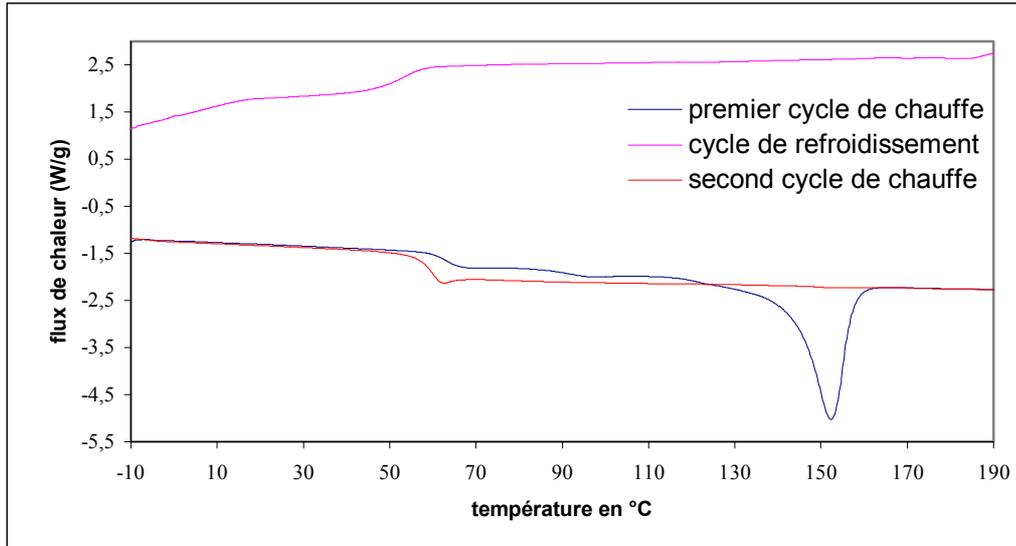


Figure 25 : Courbes DSC des granulés de PLA (vitesse de chauffage et de refroidissement = 10°C/min)

III.1.2) Cinétique de cristallisation des granulés de PLA référence

La cinétique de cristallisation des granulés de PLA_{réf} a été étudiée, ainsi que celle du PLA_{réf} récupéré en sortie de filière. Ce second PLA a donc subi le cycle thermique de l'extrudeuse de la machine de filage.

La **Figure 26** représente l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps et de la température de l'isotherme de cristallisation. Pour le PLA_{réf}, aucune cristallisation n'est observée avant 90°C, contrairement au PLA_{réf} qui a été extrudé sur la machine de filage. Cela peut s'expliquer par une dégradation partielle du PLA_{réf}. Ainsi lors de cette dégradation, des composés de faibles masses molaires vont être formés. Ces composés peuvent être des oligomères du lactide, voire même du lactide. Or ces composés sont bien connus pour jouer le rôle de plastifiant du PLA, et entraînent donc une augmentation de la cinétique de cristallisation⁹⁰. En ce qui concerne le PLA_{réf} extrudé, l'évolution de la cristallinité relative est quasi similaire pour les isothermes réalisés à 110°C et à 120°C.

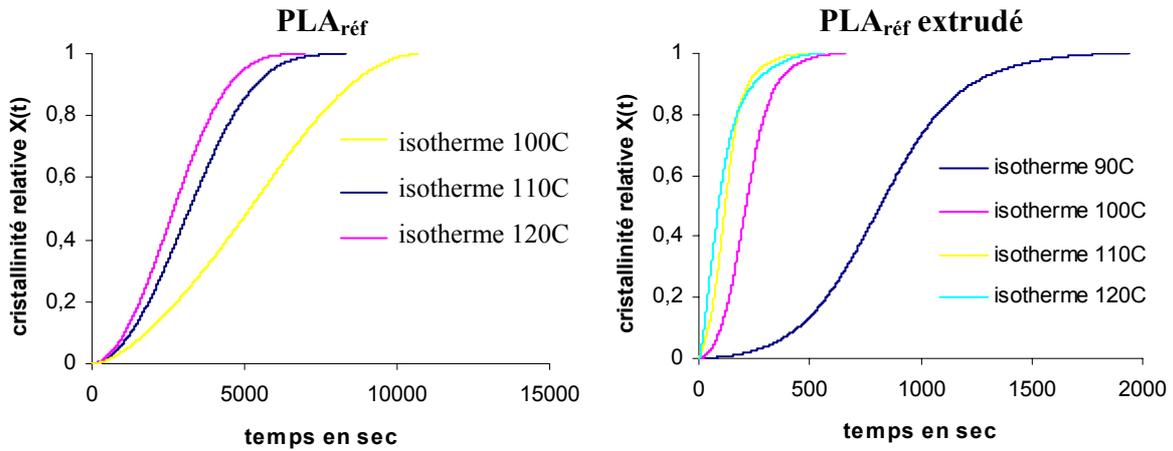


Figure 26 : Evolution de la cristallinité relative $X(t)$ en fonction du temps et de la température de l'isotherme de cristallisation

La **Figure 27** représente le temps de demi cristallisation (temps où $X(t) = 0,5$) pour le PLA_{réf} et le PLA_{réf} extrudé aux différents isothermes. Cette courbe confirme la stabilisation de la cinétique de cristallisation pour le PLA_{réf} extrudé entre les isothermes effectués à 110°C et 120°C. Les valeurs pour le PLA_{réf}, qui n'a donc subi aucune mise en œuvre, sont beaucoup plus élevées. Pour l'isotherme réalisé à 120°C, le $t_{1/2}$ est de 45 minutes. Cette valeur aussi élevée explique l'état amorphe du PLA_{réf} lors du second cycle de chauffe en DSC conventionnelle (cf partie II.4.1.1.a).

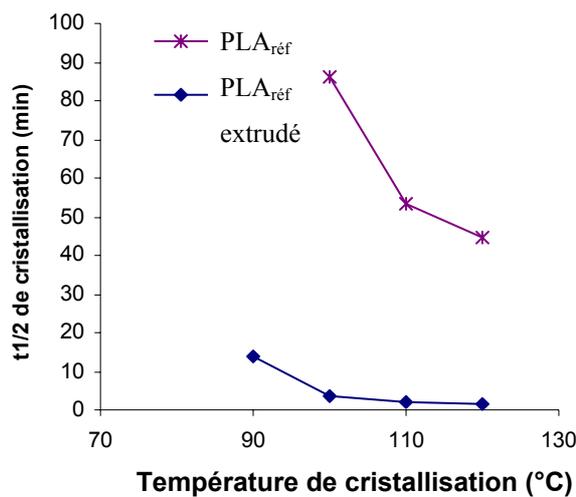


Figure 27 : Temps de demi cristallisation pour le PLA_{réf} et PLA_{réf} extrudé

Les courbes de cristallinité relative en fonction du temps ont ensuite été utilisées pour tracer les droites $\log(-\ln(1-X)) = f(\log(t))$ (cf **Figure 28**) à partir de l'équation d'Avrami qui est la suivante : $1-X(t) = \exp(-kt^n)$. Seules les valeurs intermédiaires de $X(t)$ ont été utilisés. Pour des temps de cristallisation trop courts ou trop longs (c'est-à-dire pour les portions planes de la courbe $X = f(t)$ en début et en fin de cristallisation, cf **Figure 26**), les valeurs de $X(t)$ ne sont pas utiles pour obtenir les données relatives à la cinétique de cristallisation⁹¹. En utilisant Excel, les équations des droites sont alors calculées, ce qui permet d'obtenir, notamment, la valeur de la constante de cinétique de cristallisation k (cf **Figure 29**). La différence des valeurs de k entre le PLA_{réf} et le PLA_{réf} extrudé devient très significative à partir de 110°C. A partir de cette valeur, la cinétique du PLA_{réf} extrudé est assez rapide pour atteindre la cristallisation maximum en moins de deux minutes.

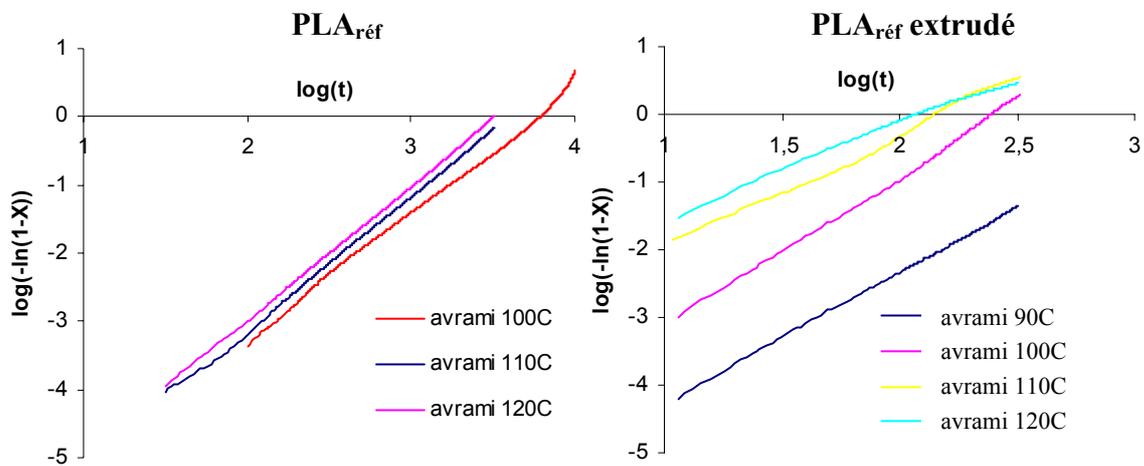


Figure 28 : $\log(-\ln(1-X)) = f(\log(t))$ en fonction de la température de l'isotherme

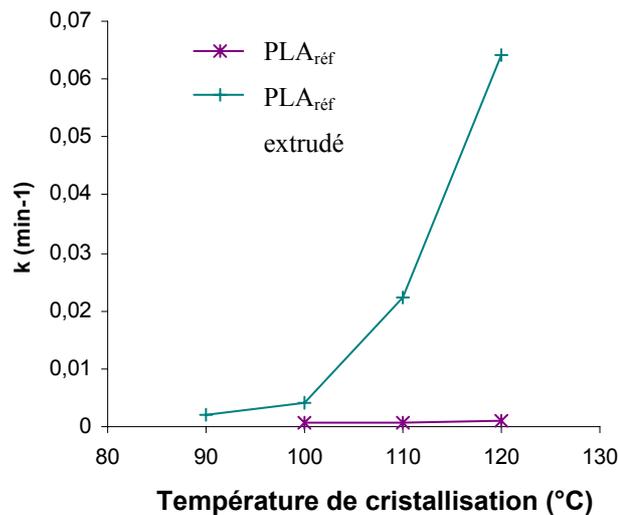


Figure 29 : Valeurs des constantes de cinétique de cristallisation en fonction de la température d'isotherme

III.1.3) Stabilité thermique des granulés de PLA référence

La température de dégradation est déterminée en mesurant la stabilité thermique du matériau. La masse de l'échantillon est alors mesurée en fonction de la température. La courbe de thermogravimétrie du PLA_{réf} est représentée en **Figure 30**. La température de dégradation, mesurée pour une perte de masse de 5 % du matériau est de 311°C.

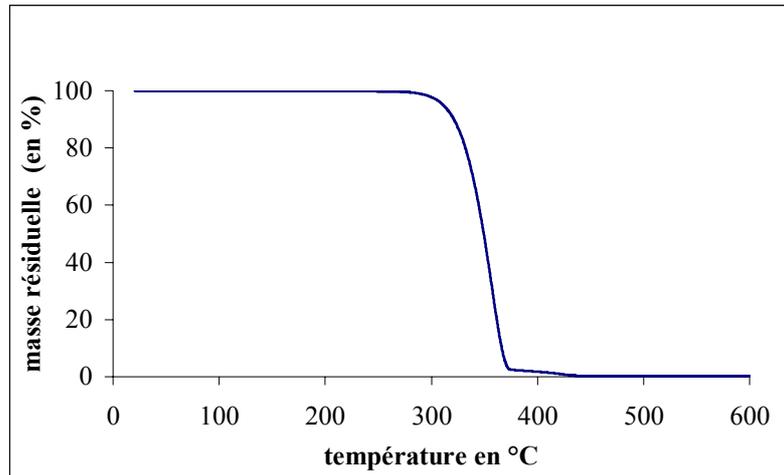


Figure 30 : Courbe de thermogravimétrie du PLA_{réf} (10°C/min, sous air)

III.2) Propriétés des filaments de PLA référence : influence de la température du rouleau d'étirage et du taux d'étirage et optimisation des conditions de filage

III.2.1) Masse molaire des filaments de PLA_{réf}

La masse molaire des granulés de PLA_{réf} et des filaments de PLA_{réf} ont été mesurées par CES. Celle du PLA_{réf} avant mise en œuvre est de 74500 g/mol ($\overline{Mn(PLA)}$). Après filage, cette masse molaire chute à 50340 g/mol, ce qui représente une diminution de 32 %. Cette diminution de masse molaire peut être provoquée par des traces d'eau résiduelle, malgré l'étape de séchage. Une dégradation thermique du PLA peut également être envisagée. Toutefois, cette diminution de la masse molaire n'est pas excessive, et correspond à ce que l'on peut trouver dans la littérature. Pour le PLA filé par voie fondue, des diminutions de 23 %⁷³, 26 %⁷⁰, 39 %⁷⁶ voire même 70 % ont déjà été observées dans le cas de PLA de hautes masses molaires⁷⁴.

III.2.2) Propriétés thermiques des filaments de PLA_{réf}

III.2.2.a) Taux de cristallinité et fusion des filaments de PLA_{réf}

La **Figure 31** montre l'influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur le taux de cristallinité des filaments de PLA. La figure montre clairement que pour une température du rouleau d'étirage basse (80°C), le taux de cristallinité reste plutôt faible, même si le taux d'étirage est élevé. Pour des taux d'étirage de 2 et 3,5, le taux de cristallinité des filaments est respectivement 9 et 21 %. L'augmentation du taux de cristallinité est provoquée par l'augmentation du taux d'étirage qui implique une amélioration de l'orientation moléculaire. Cette dernière est connue pour induire la cristallisation du PLA, mais aussi des polymères en général. Mais l'étirage semble ne pas être le seul paramètre qui affecte le taux de cristallinité des filaments. Celui-ci augmente également avec la température du rouleau d'étirage jusqu'à une valeur maximale pour une température du rouleau d'étirage proche de 110°C. Pour des taux d'étirage de 2, 3 et 3,5, le taux de cristallinité des filaments de PLA est respectivement 31,5 %, 32,2 % et 38,3 % pour une température du rouleau d'étirage de 110°C. La température du rouleau d'étirage joue donc un rôle important dans l'orientation moléculaire et le processus de cristallisation des filaments de PLA. L'étirage seul assure l'orientation des macromolécules de PLA, mais ne permet pas d'obtenir une cristallisation maximale. Cette amélioration de l'orientation moléculaire et l'augmentation du taux de cristallinité seront également démontrées à l'aide des résultats de diffraction des rayons X.

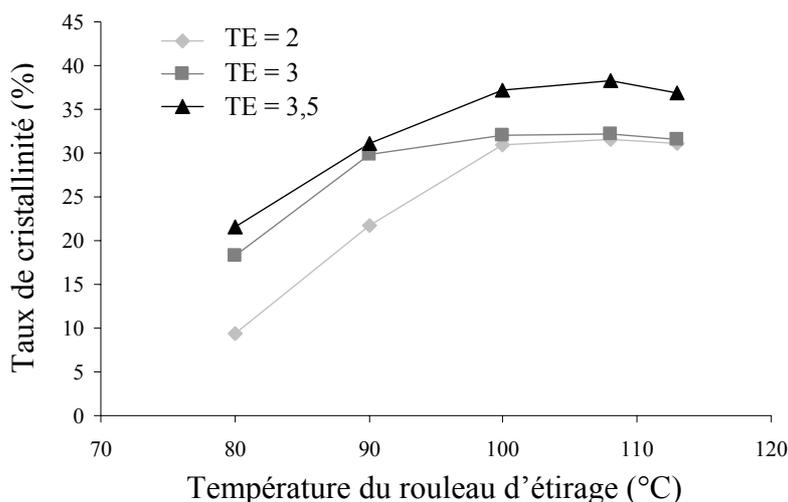


Figure 31 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur le taux de cristallinité des filaments de PLA_{réf}

Le taux de cristallinité du PLA est connu pour être fortement dépendant de la stéréochimie du polymère. Pour des PLA ayant une quantité de D-lactide supérieure à 20 %, le polymère est amorphe, tandis qu'il est fortement cristallin si la quantité de D-lactide est inférieure à 2 %. Ainsi, il est possible d'obtenir des filaments de PLA avec des taux de cristallinité très différents. Lorsque Cicero *et al.*⁷⁶ utilisent un PLA possédant un rapport L/D de 96/4, des filaments de PLA avec des taux de cristallinité jusqu'à 35 % sont obtenus, ce qui est similaire aux valeurs obtenues dans notre étude. Mais quand la quantité de D-lactide n'est que de 2 %, le taux de cristallinité des filaments de PLA augmente jusqu'à 45 %. Schmack *et al.*⁷⁰ ont utilisé un copolymère L-lactide (92 %) et meso-lactide (8 %). Le taux de cristallinité des filaments de PLA résultants n'est alors que de 24 %. Divers PLA avec des compositions différentes ont donc déjà été filés. Le taux de cristallinité des filaments va fortement dépendre des conditions de filage, mais aussi de la composition stéréochimique du PLA utilisé.

La **Figure 32** représente les courbes DSC (flux de chaleur total) des filaments de PLA étirés à des taux d'étirage de 2, 3 et 3,5, la température du rouleau d'étirage variant de 80°C à 120°C. Le taux d'étirage n'influence pas vraiment le profil de l'endotherme de fusion. Un pic principal est observé vers 150°C. En revanche, la température du rouleau d'étirage semble avoir une influence sur le type de cristallites développés lors de l'étirage. A faible taux d'étirage, un second pic peut clairement être observé à partir d'une température du rouleau d'étirage de 100°C. Pour les autres filaments, ce pic n'est pas observé. Mais un épaulement est distingué sur l'endotherme de fusion, du côté des basses températures. Cet effet a déjà été mis en évidence^{73,74,79}. Ce second pic peut être attribué à la formation d'une population cristalline imparfaite lors de l'étirage ou éventuellement lors de la mesure DSC où l'échantillon présente une cristallisation froide.

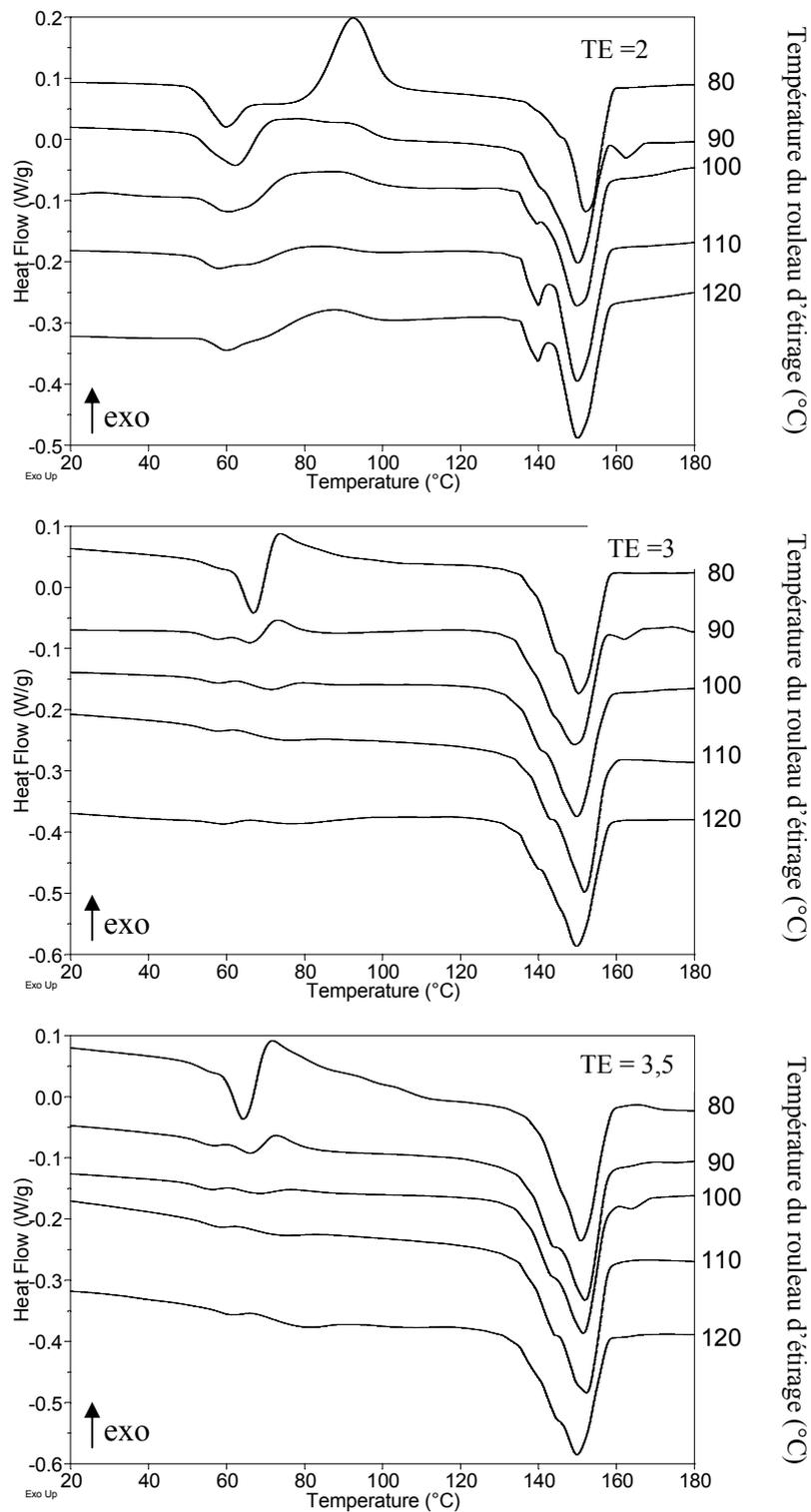


Figure 32 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur l'endotherme de fusion des filaments de PLA_{réf} (vitesse de chauffage : 5°C/min)

III.2.2.b) *Transition vitreuse des filaments de PLA_{réf}*

Une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) est observée avec le taux d'étirage et la température du rouleau d'étirage. Seuls les filaments étirés à un taux d'étirage de 2 voient leur T_g sensiblement diminuer avec l'augmentation de la température du rouleau d'étirage. A faible température du rouleau d'étirage (80°C) et faible taux d'étirage (2), la T_g n'est que de 61,8°C, contre 73°C pour les valeurs maximales de taux d'étirage et de température du rouleau d'étirage (respectivement 3,5 et 120°C). Le taux de cristallinité augmente avec la température du rouleau d'étirage (cf paragraphe précédent), ce qui limite la mobilité moléculaire. L'énergie à apporter aux filaments pour passer d'un état vitreux à un état caoutchoutique est donc plus grande. Yuan *et al.*⁷⁷ ont également observé un effet important de l'étirage à chaud sur la transition vitreuse du PLA. Avant l'étape d'étirage à chaud, leurs filaments avaient une T_g comprise entre 61,9°C et 66,4°C. Après l'étirage, la transition vitreuse des filaments ne pouvait plus être observée. Cette augmentation de la T_g a également été observée pour les filaments de PET par de Clerck *et al.*⁹². Le filage du PET provoque alors une forte augmentation de la transition vitreuse, celle-ci pouvant atteindre 110°C.

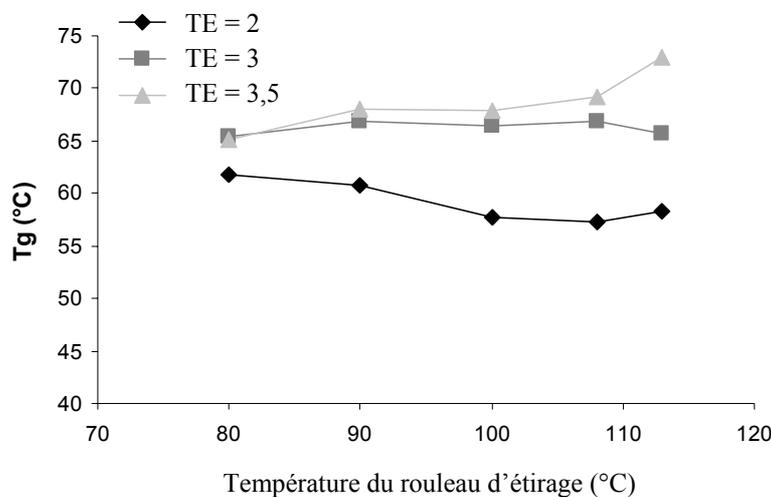


Figure 33 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur la température de transition vitreuse des filaments de PLA_{réf}

En ce qui concerne la variation de capacité calorifique, quel que soit le taux d'étirage appliqué sur les filaments de PLA, celle-ci atteint une valeur limite autour de 0,4 J/g/°C pour une température du rouleau d'étirage comprise entre 100 et 110°C (cf **Figure 34**). La variation de capacité calorifique est liée à la proportion de phase amorphe dans le matériau. Il est donc normal d'observer une diminution de la variation de capacité calorifique lorsqu'en même temps le taux de cristallinité augmente (cf paragraphe **II.4.2.2.a**).

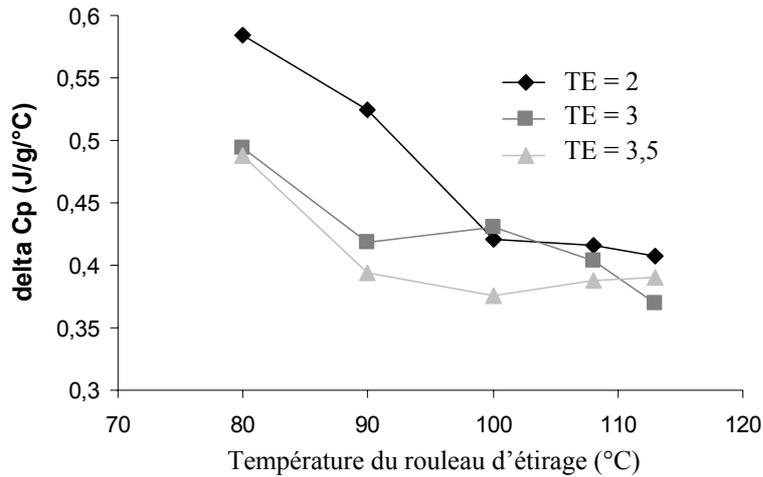


Figure 34 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur la variation de capacité calorifique des filaments de PLA_{ref}

III.2.2.c) Enthalpie de relaxation des filaments de PLA_{ref}

A faible température du rouleau d'étirage, les filaments étirés aux taux d'étirage les plus élevés (3 et 3,5) présentent les enthalpies de relaxation les plus élevées. Les macromolécules de PLA sont en fait bloquées dans une conformation non stable. En effet, l'étirage élevé provoque une orientation des macromolécules, mais le taux de cristallinité n'est pas très élevé. Lorsque la température dépasse la T_g lors de la mesure en DSC, ces macromolécules subissent alors une relaxation. Lorsque la température du rouleau d'étirage augmente, cette enthalpie de relaxation diminue pour devenir négligeable à partir de 100°C (cf **Figure 35**). Une température élevée du rouleau d'étirage permet donc de fixer les macromolécules de PLA dans une conformation plus stable, ce qui explique la faible relaxation des filaments de PLA_{ref} étirés à haute température.

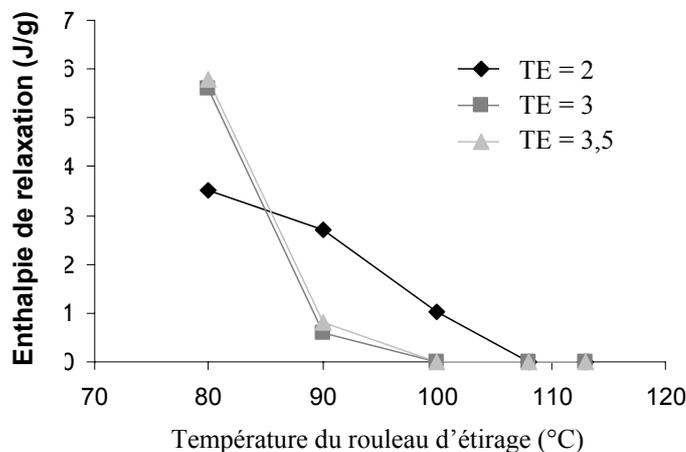


Figure 35 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur l'enthalpie de relaxation des filaments de PLA_{ref}

III.2.3) Morphologie des filaments de PLA_{réf}

L'effet de la température du rouleau d'étirage sur la cristallinité a déjà été observé par DSC. Une augmentation du taux de cristallinité avec la température du rouleau d'étirage a été démontrée en raison de l'amélioration de l'orientation moléculaire qui induit alors une cristallisation. Cette cristallisation est d'autant plus importante que la température du rouleau d'étirage est grande. La **Figure 36** représente les courbes de diffraction des rayons X (DRX) des filaments de PLA étirés à 80°C et à 110°C à trois taux d'étirage différents (2, 3 et 3,5). Lorsque les filaments sont étirés à 80°C, les pics de diffraction obtenus ne sont pas très précis. Les taux de cristallinité des filaments sont plutôt faibles, moins de 21 %, même si le taux d'étirage est maximal. Les filaments sont donc plutôt amorphes, et la diffraction n'est pas très précise. Un affinement et une nette augmentation de l'intensité du pic de diffraction localisé à 16,4° sont clairement observés lorsque la température du rouleau d'étirage est de 110°C. L'équation de Scherrer permet de calculer l'épaisseur de la lamelle cristalline en utilisant les courbes DRX. Lorsque la température est de 80°C, l'épaisseur de la lamelle cristalline est de 23,0 Å. Cette épaisseur augmente jusqu'à 82,9 Å lorsque les filaments sont étirés à 110°C. Cette dernière valeur est en accord avec les valeurs trouvées par Cicero *et al.*⁷⁶ (entre 70 et 90 Å).

Une augmentation de l'épaisseur des cristaux lamellaires est clairement observée par DRX. L'étude de la cinétique de cristallisation (paragraphe II.4.1.2) montrait que celle-ci commençait à devenir significative pour une température de cristallisation de 110°C. Lors de l'étirage, il y a donc deux effets. Le premier est un effet mécanique, qui permet d'orienter les macromolécules dans le sens de l'axe de la fibre. Le second est un effet thermique. Le rouleau d'étirage doit avoir une température assez élevée afin que la cinétique de cristallisation soit assez rapide pour permettre aux filaments de PLA de cristalliser.

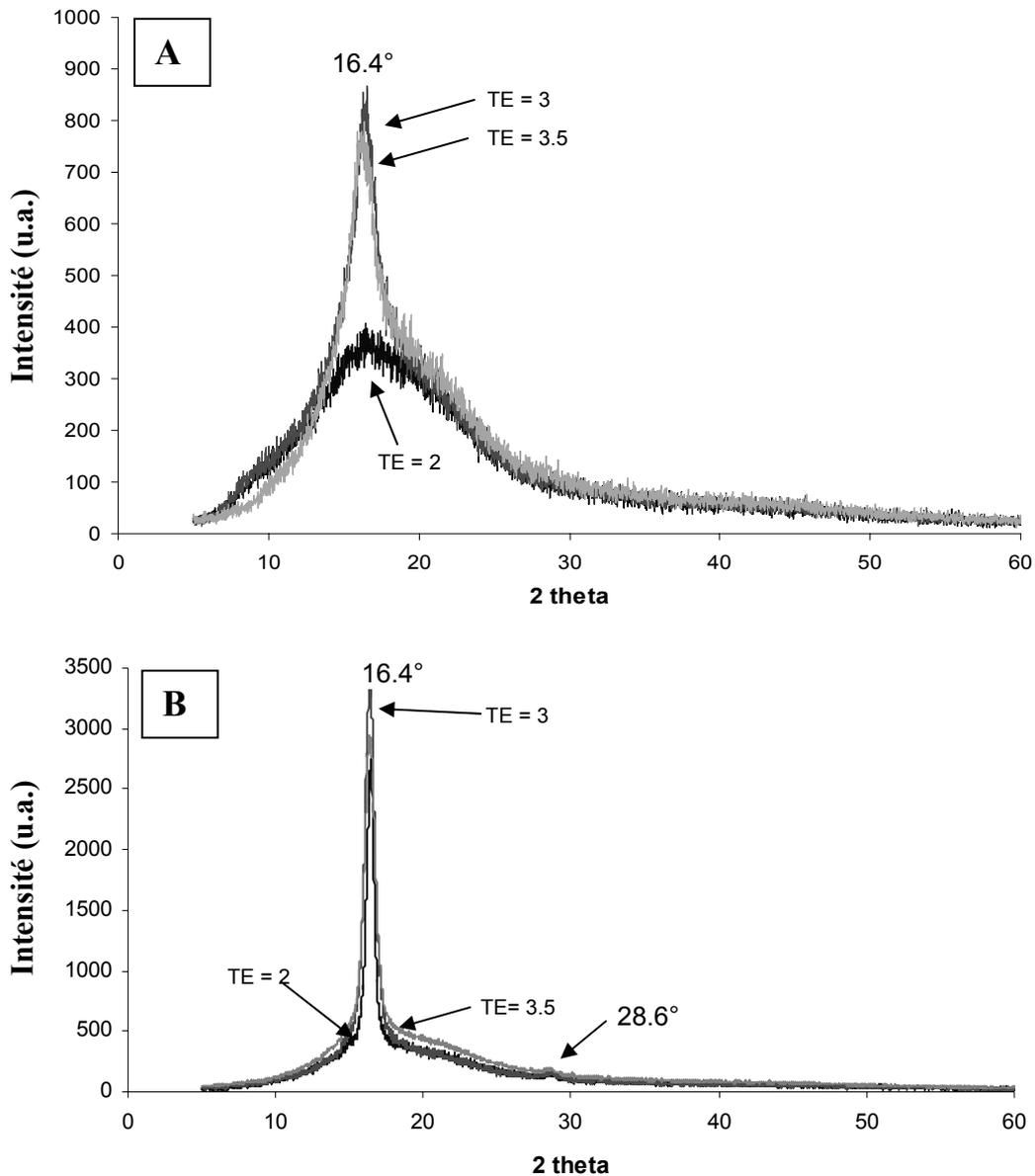


Figure 36 : Courbes DRX des filaments de PLA étirés à 80°C (A) et à 120°C (B)

III.2.4) Propriétés mécaniques des filaments de PLA_{réf}

Avant d'évaluer les propriétés mécaniques, la finesse de chaque filament est mesurée et le diamètre calculé. Comme prévu, plus le taux d'étirage est élevé, plus le diamètre des filaments diminue (cf **Figure 37**). Le diamètre des fibres diminue également avec l'augmentation de la température du rouleau d'étirage. Il a été démontré que le taux de cristallinité augmentait avec la température du rouleau d'étirage (cf **II.4.2.2.a**). Or la densité des régions cristallines est supérieure à la densité des régions amorphes. Donc à taux d'étirage égal, si la température du rouleau d'étirage est plus grande, le taux de cristallinité est plus

grand, et par conséquent la densité également. Le diamètre des filaments est logiquement plus faible.

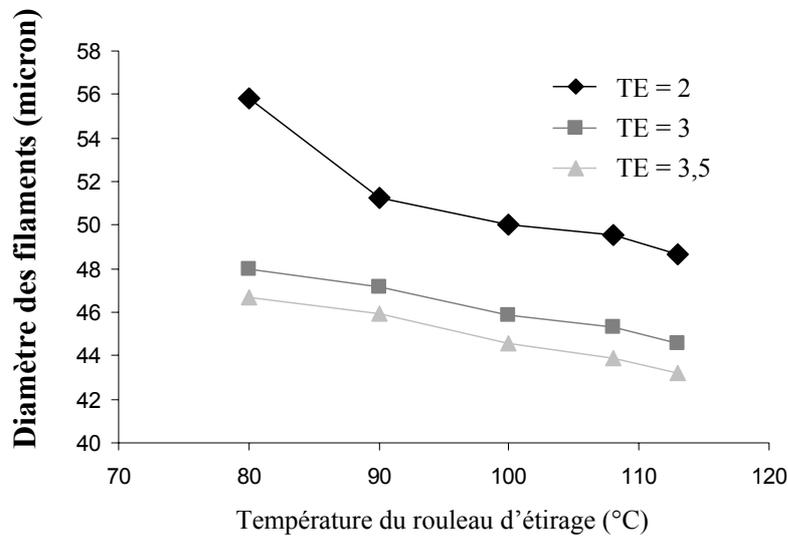


Figure 37 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur le diamètre des filaments de $PLA_{réf}$

III.2.4.a) Module d'Young des filaments de $PLA_{réf}$

La **Figure 38** représente les valeurs de module d'Young des filaments étirés à des taux d'étirage de 2, 3 et 3,5. Comme pour les propriétés thermiques, la valeur optimale est obtenue pour une température du rouleau d'étirage comprise entre 100 et 110°C, quel que soit le taux d'étirage. Pour une température d'étirage peu élevée (80°C), le module d'Young est de 4,1, 4,4 et 5,3 GPa lorsque le taux d'étirage est respectivement de 2, 3 et 3,5. L'augmentation de la température du rouleau d'étirage jusqu'à 110°C permet d'améliorer ces valeurs : elles atteignent 4,5, 5,9 et 6,6 GPa. Cette augmentation de la valeur du module d'Young des filaments de PLA est provoquée par l'orientation des macromolécules lors de l'étirage et l'augmentation du taux de cristallinité. Donc plus les macromolécules sont orientées dans le sens de l'axe de la fibre et plus le taux de cristallinité est élevé (en raison de la plus grande taille des cristaux lamellaires), plus le module d'Young sera élevé. Une légère baisse du module d'Young peut être observée à 120°C, éventuellement provoquée par une dégradation de la fibre. Fambri *et al.*⁷⁴ ont obtenu des filaments de PLA avec un module d'Young de 9 GPa. Cette valeur élevée a pu être obtenue avec un PLA de haute masse molaire ($M_v = 330000$ g/mol, mesurée par méthode viscosimétrique) et pour des fibres de diamètre plus élevé (74 μm). Schmack *et al.*⁷⁰ ont utilisé un PLA similaire à celui de cette étude. La valeur maximale du module d'Young de leurs filaments est de 6,3 GPa, ce qui correspond à la valeur

obtenue dans notre étude. Le PLA utilisé par Cicero *et al.*⁷⁶ était de masse molaire plus faible ($\overline{Mn} = 67300$ g/mol). Les fibres résultantes ont alors un module d'Young de 3,2 GPa. Il est donc nécessaire de choisir un PLA de masse molaire approprié afin d'obtenir des filaments ayant un module d'Young élevé.

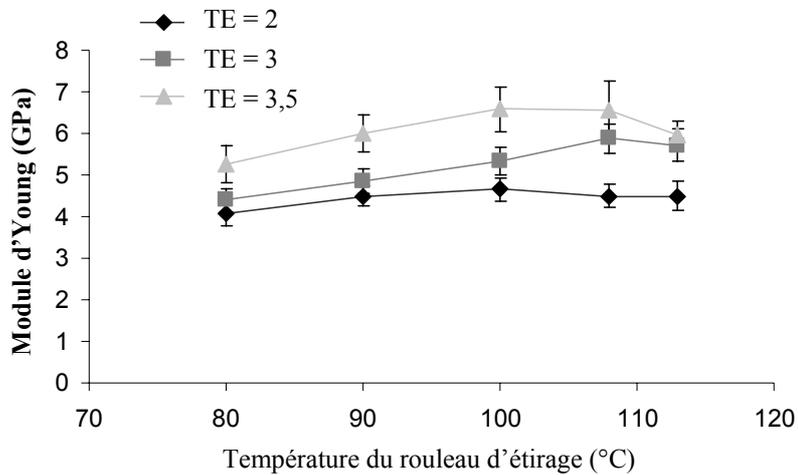


Figure 38 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur le module d'Young des filaments de PLA_{ref}

III.2.4.b) *Contrainte à la rupture des filaments de PLA_{ref}*

Les valeurs de contrainte à la rupture ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

où σ est la valeur de la contrainte à la rupture en MPa, F la force à la rupture en Newton, et S la section du filament en mm^2 .

Contrairement au module d'Young qui atteint une valeur limite pour une température du rouleau d'étirage comprise entre 100°C et 110°C (cf **Figure 38**), les valeurs de contrainte à la rupture augmentent de façon continue pour les filaments étirés à des taux d'étirage de 3 et 3,5 pour atteindre, respectivement, 364 et 442 MPa. Pour les filaments étirés à un taux d'étirage de 2, la contrainte à la rupture diminue lorsque la température du second rouleau est maximum (cf **Figure 39**). Des phénomènes de dégradation peuvent éventuellement survenir, en raison d'une exposition plus longue des filaments sur le rouleau d'étirage à faible étirage. Pour des taux d'étirage de 3 et 3,5, la vitesse du rouleau d'étirage est respectivement de 600 et 700 m/min. Cette vitesse n'est que de 400 m/min pour un taux d'étirage de 2. Dans ces conditions, une agglomération des filaments se produit, ce qui pourrait entraîner la formation de points de faiblesse au sein des filaments.

L'augmentation de la contrainte à la rupture peut, comme pour le module d'Young, s'expliquer par l'amélioration de l'orientation moléculaire et l'augmentation du taux de cristallinité provoquée par l'accroissement de la taille des cristaux lamellaires.

Il a déjà été démontré dans le paragraphe précédent que la masse molaire du PLA utilisé influence le module d'Young des filaments. La même tendance est ainsi observée pour la contrainte à la rupture. Fambri *et al.*⁷⁴, Schmack *et al.*⁷⁰ et Cicero *et al.*⁷⁶ ont obtenu des filaments de PLA ayant une contrainte à la rupture respectivement de 630, 460, et 380 MPa. La valeur optimale de contrainte à la rupture obtenue dans notre étude (442 MPa) est proche de la valeur obtenue par Schmack *et al.*, la masse molaire des deux PLA utilisés étant assez proche.

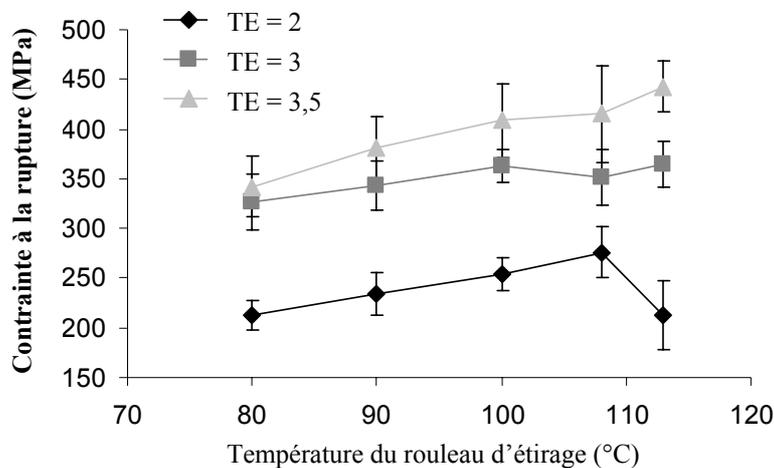


Figure 39 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur la contrainte à la rupture des filaments de PLA_{réf}

III.2.4.c) Allongement à la rupture des filaments de PLA_{réf}

L'allongement à la rupture des filaments varie en fonction du taux d'étirage. Pour des taux d'étirage de 2, 3 et 3,5, l'allongement à la rupture est respectivement de 65 %, 43 % et 38 %. La déformation imposée lors de l'étape d'étirage entraîne donc une diminution de l'allongement maximal des filaments. Aucune variation significative de l'allongement en fonction de la température du rouleau d'étirage n'a été mise en évidence.

III.2.5) Propriétés de retrait des filaments de PLA_{réf}

Six multifilaments ont été testés : les filaments étirés à 80°C et 110°C pour des taux d'étirage de 2, 3 et 3,5. Les valeurs de retrait sont supérieures lorsque la température du test est la plus élevée (cf **Figure 40**). Mais pour les deux températures de test, la même tendance

est observée. Pour les filaments étirés à faible température (80°C) et à faible étirage, la valeur du retrait est la plus élevée, quelle que soit la température employée lors du test au retrait. Les macromolécules sont partiellement orientées, mais le taux de cristallinité est plutôt faible (9 %). Ces macromolécules ont donc tendance à se rétracter et à engendrer le retrait des filaments soumis à la chaleur. L'augmentation du taux d'étirage jusqu'à 3 ou 3,5 permet de diminuer le retrait. L'augmentation de l'orientation moléculaire avec le taux d'étirage est accompagné d'une augmentation du taux de cristallinité qui permet d'améliorer la stabilité dimensionnelle des multifilaments, et par conséquent permet de diminuer le retrait.

La température d'étirage a également une forte influence sur la stabilité dimensionnelle des multifilaments de PLA. L'augmentation du taux de cristallinité des filaments avec la température du rouleau d'étirage permet alors de renforcer la stabilité dimensionnelle et entraîne une diminution du retrait des filaments. Pour les filaments étirés à un taux d'étirage de 3,5 à 80°C, le retrait des filaments est de 16,1 % pour les filaments étirés à une température de 80°C (cf **Figure 40 B**). Cette valeur n'est que de 3,54 % lorsque la température du rouleau d'étirage est de 110°C, ce qui représente une diminution de 78 % du retrait.

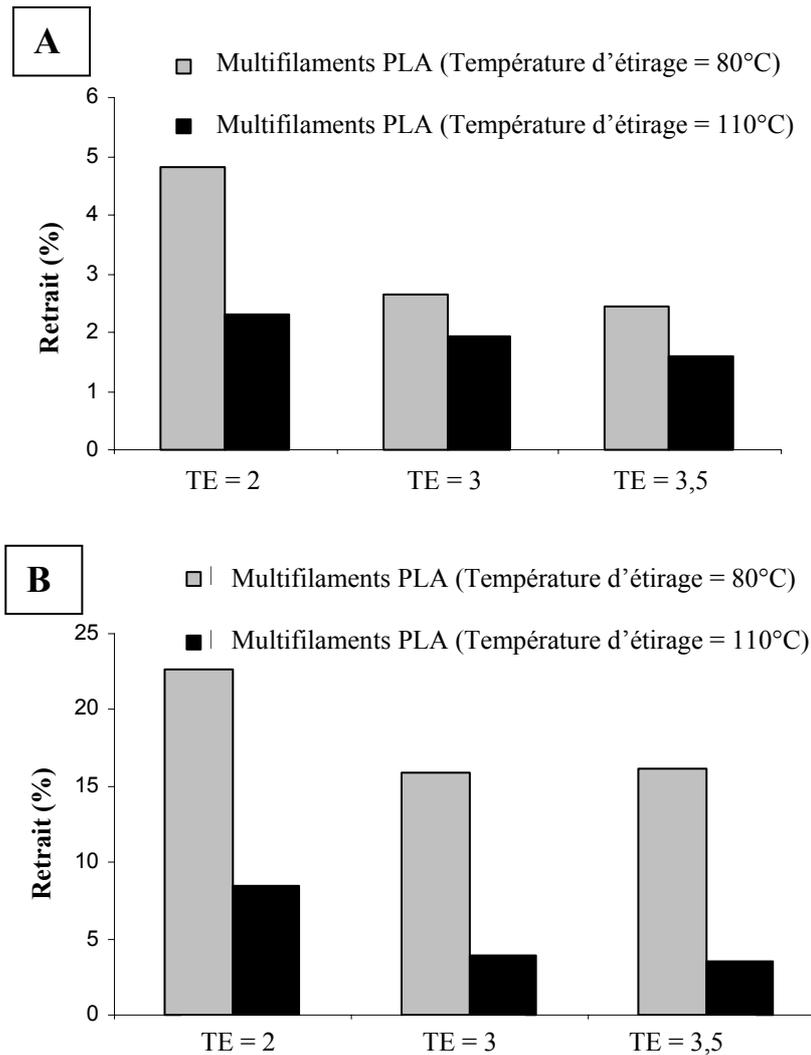


Figure 40 : Influence du taux d'étirage et de la température du rouleau d'étirage sur les propriétés de retrait des filaments de PLA_{ref} à 70°C (A) et à 80°C (B)

III.2.6) Conclusion

L'étape d'étirage lors du filage par voie fondue du PLA est une étape critique afin de conférer aux filaments leurs propriétés optimales. Le premier rouleau, appelé rouleau d'alimentation, amène les filaments à une température supérieure à T_g , permettant ainsi d'appliquer un étirage au PLA se trouvant dans un état caoutchoutique. Cet étirage permet d'orienter les molécules dans le sens de l'axe de la fibre. Cette orientation induit alors une cristallisation, comme le démontre les résultats d'analyse des filaments par MDSC. Le second rouleau, appelé rouleau d'étirage, va permettre d'apporter aux filaments de PLA leurs propriétés optimales grâce à un traitement thermique. Si la température de ce rouleau est trop faible, les filaments n'ont pas la possibilité de cristalliser. A 80°C, la cinétique de cristallisation est trop lente, comme le montre l'étude de cinétique de cristallisation. Il est

alors nécessaire d'appliquer une température de 110°C, afin que la cinétique de cristallisation soit suffisamment rapide pour permettre aux filaments de développer une cristallinité optimale. Dans ces conditions, on observe par DRX une augmentation de la taille des cristaux lamellaires, et également une augmentation du taux de cristallinité par MDSC. Dans le même temps, on observe une amélioration des propriétés mécaniques, à savoir le module d'Young et la contrainte à la rupture, ainsi qu'une diminution du retrait des filaments soumis à la chaleur.

L'augmentation de la température du rouleau d'étirage jusqu'à 110°C a donc plusieurs conséquences : dans un premier temps, une augmentation du taux de cristallinité en raison d'une augmentation de la taille des cristaux lamellaires. Cela entraîne donc une augmentation des propriétés mécaniques et améliore la stabilité dimensionnelle, comme le montrent les résultats de traction et de test au retrait. Par conséquent, dans le reste de notre étude, la température du rouleau d'étirage sera fixée à 110°C. Les propriétés des filaments de PLA_{réf} utilisés à titre de comparaison seront celles où les filaments ont été étirés à 110°C.

III.3) Influence du diamètre des trous de filière

Jusqu'à présent les filaments de PLA_{réf} ont toujours été filés avec des filières ayant un diamètre de 0,4 mm. Afin d'étudier l'influence du diamètre des filières sur les propriétés thermiques et mécaniques du fil, des filaments de PLA_{réf} ont été filés avec des filières d'un diamètre de 1,2 mm. Les filaments ont ensuite été analysés en DSC modulée comme précédemment, et en traction.

III.3.1) Comparaison des propriétés thermiques

La *Figure 41* et la *Figure 42* comparent respectivement les températures de transition vitreuse et les taux de cristallinité des filaments filés avec les filières de diamètre 1,2 mm et 0,4 mm.

Le diamètre des filières ne semblent pas avoir d'effet sur les propriétés thermiques quel que soit l'étirage appliqué. Le débit de matière en sortie de filière étant identique dans chaque cas, l'étirage total (pré étirage entre la sortie des filières et le rouleau d'alimentation et étirage entre les rouleaux d'alimentation et d'étirage) sera alors identique. En effet, les filières de 1,2 mm ayant un diamètre plus élevé, les filaments en sortie de filière sont plus gros mais sortent plus lentement (le débit étant identique à celui lors du filage avec les filières 0,4 mm). Le pré-étirage entre la sortie des filières et le rouleau d'alimentation est donc plus important, ce qui explique la très faible différence entre les propriétés thermiques des différents filaments.

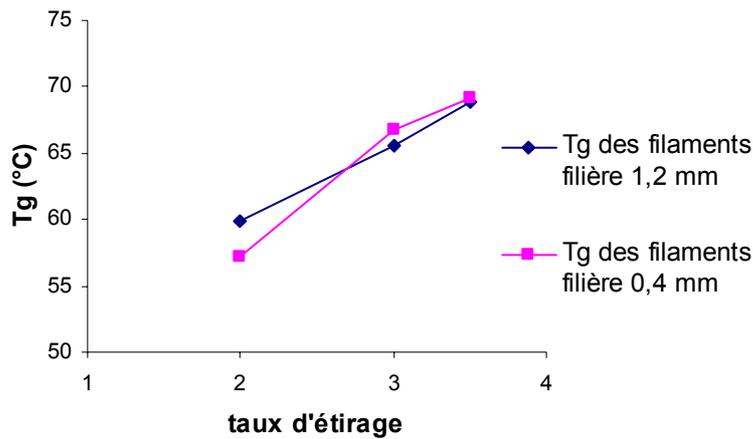


Figure 41 : Comparaison des T_g des filaments de $PLA_{réf}$ filés avec des filières de diamètres différents

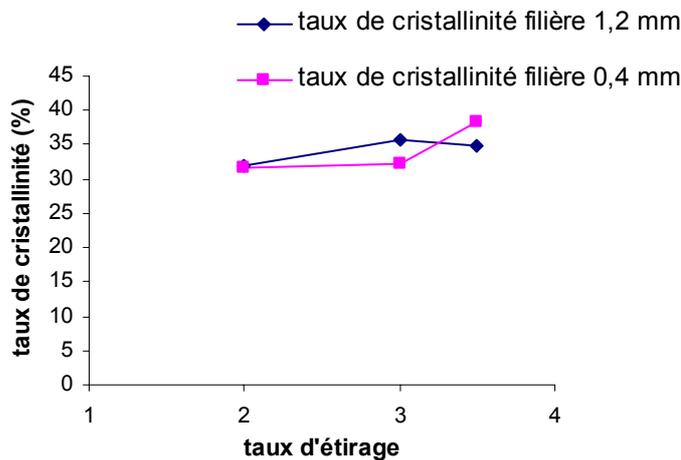


Figure 42 : Comparaison des taux de cristallinité des filaments de $PLA_{réf}$ filés avec des filières de diamètre différents

III.3.2) Comparaison des propriétés mécaniques

La **Figure 43** et la **Figure 44** comparent respectivement les modules et les contraintes à la rupture des filaments de $PLA_{réf}$ filés avec les filières de diamètre 1,2 mm et 0,4 mm. Tout comme les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques présentent peu de différences.

Le module est légèrement inférieur dans le cas où les filaments sont filés avec les filières de diamètre 1,2 mm. Avec les filières de diamètre 0,4 mm, le module d'Young des filaments atteint 6,5 GPa contre 5,9 GPa pour les filières de diamètre 1,2 mm.

En ce qui concerne la contrainte à la rupture, les valeurs sont quasiment égales quelles que soient les filières utilisées.

L'explication de la similitude des propriétés mécaniques est la même que pour les propriétés thermiques, à savoir que l'étirage total sera le même quelles que soient les filières utilisées (à condition que le débit soit le même), les propriétés mécaniques sont donc semblables.

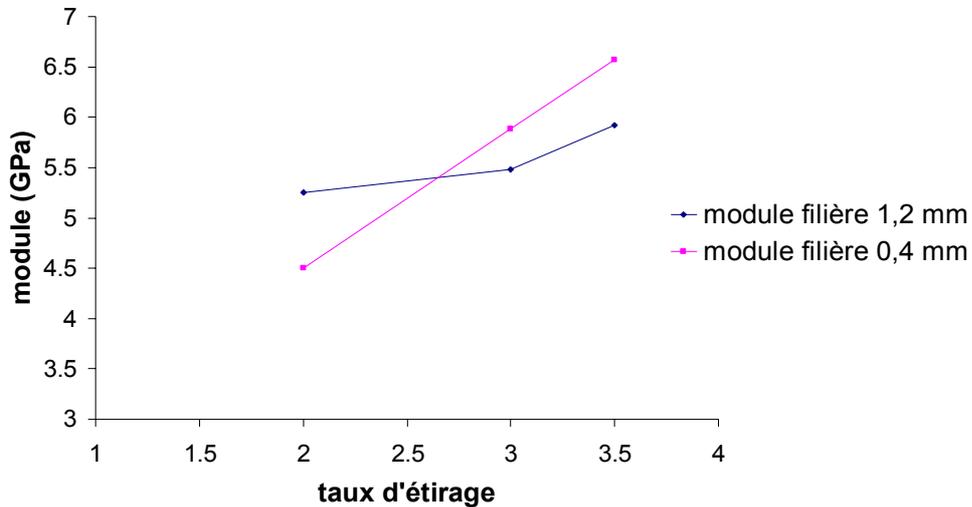


Figure 43 : Comparaison des modules des filaments de PLA_{réf} filés avec des filières de diamètres différents

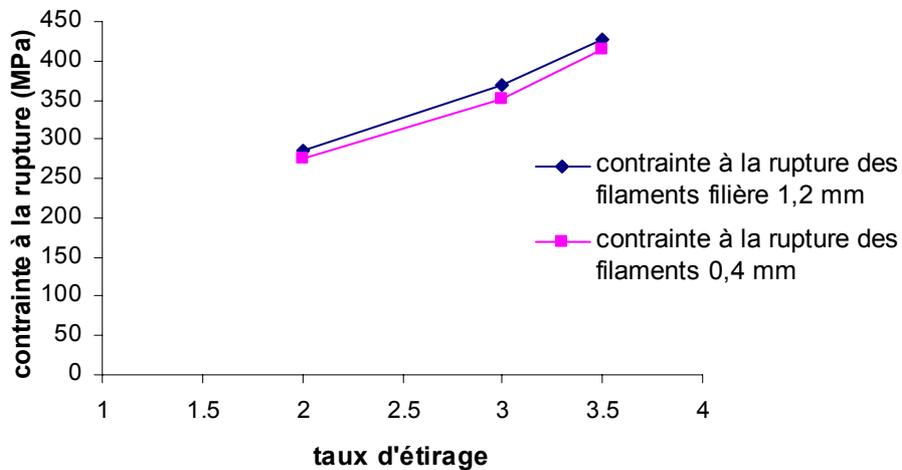


Figure 44 : Comparaison des contraintes à la rupture des filaments filés avec des filières de diamètre différents

Pour des raisons pratiques, dans la suite de l'étude, les filières utilisées seront les filières de diamètre 0,4 mm : les joncs en sortie de filière étant plus fins, ils sont plus facile à mettre en œuvre lors du démarrage de la machine.

III.4) Filage du PLA issu de l'extrusion réactive

Deux PLA issus de l'extrusion réactive (PLA_{réact1} et PLA_{réact2}) ont été filés. Le premier est un PLA de masse molaire 150000 g/mol avec un taux de conversion supérieur à 95 %. Le second est un PLA de masse molaire 82750 g/mol, mais avec un faible taux de conversion, 83 %. Ces deux PLA ont été filés dans les mêmes conditions que le PLA_{réf} : même cycle thermique, même débit de la pompe volumétrique, températures des rouleaux d'alimentation et d'étirage respectivement de 70°C et 110°C. Deux types de filaments à base de PLA_{réact1} ont été filés (étirés à 2 et 3,5), contre trois pour le PLA_{réact2} (étirés à 2, 3 et 3,5). Les propriétés thermiques et mécaniques des filaments des PLA issus de l'extrusion réactive sont alors comparées à celles des filaments de PLA_{réf}.

III.4.1) Propriétés thermiques des PLA issus de l'extrusion réactive

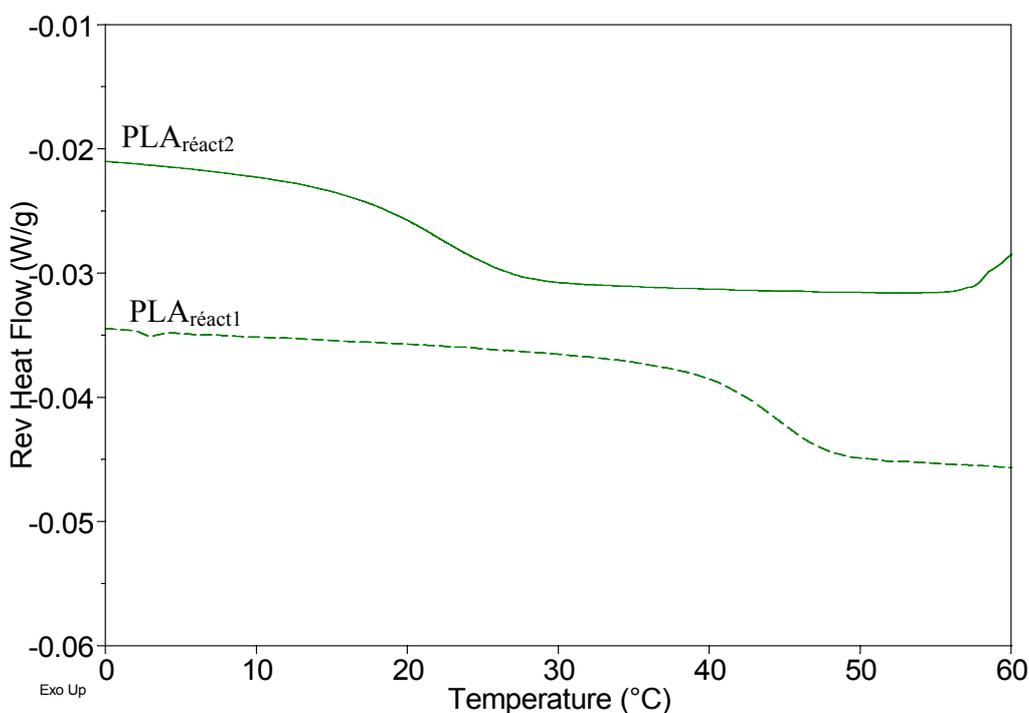


Figure 45 : Transition vitreuse des PLA issus de la polymérisation réactive (flux de chaleur réversible, 1°C/min, ±1°C/min, seconde montée en température)

La présence de lactide résiduel au sein des PLA issus de l'extrusion réactive empêche d'obtenir des transitions vitreuses comparables à celle du PLA_{réf} qui est de 59,3°C. Les T_g du PLA_{réact1} et PLA_{réact2} sont respectivement de 42,2°C et 23,4 °C (cf **Figure 45**). La quantité importante de lactide au sein du PLA_{réact2} (17 %) provoque une diminution importante de cette T_g .

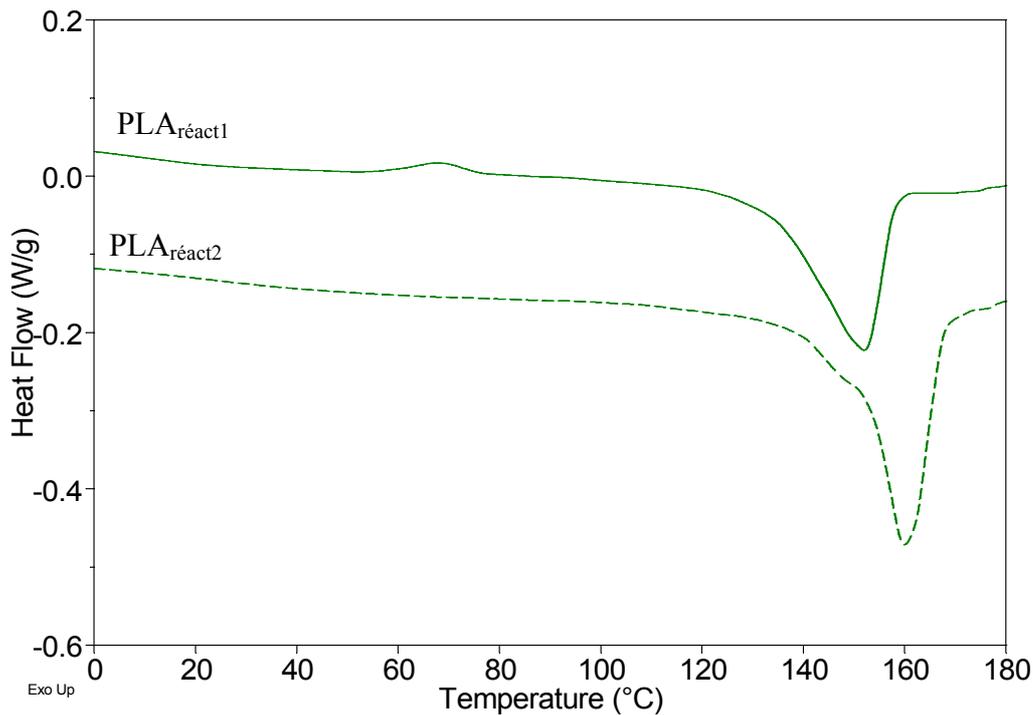


Figure 46 : Cristallisation froide et fusion des PLA issus de la polymérisation réactive (flux de chaleur réversible, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $\pm 0,769^{\circ}\text{C}/\text{min}$, seconde montée en température)

La **Figure 46** représente le flux de chaleur total du $\text{PLA}_{\text{réact1}}$ et $\text{PLA}_{\text{réact2}}$ (seconde montée en température). Le $\text{PLA}_{\text{réact1}}$ possède une faible cristallisation froide vers 70°C , contrairement au $\text{PLA}_{\text{réact2}}$. Ce dernier a donc eu le temps de complètement cristalliser lors de la descente en température ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Les taux de cristallinité de ces deux PLA sont respectivement de 40,6 et 43,9 %. Ces taux de cristallinité élevés, par rapport au $\text{PLA}_{\text{réf}}$, s'expliquent par la présence lactide résiduel.

III.4.2) Caractérisation des filaments de PLA issu de l'extrusion réactive

III.4.2.a) Propriétés thermiques des filaments de $\text{PLA}_{\text{réact}}$

Les propriétés thermiques des filaments de PLA issus de l'extrusion réactive ont été également déterminées par MDSC ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $\pm 0,769^{\circ}\text{C}/\text{min}$) afin de pouvoir les comparer à celles des filaments de $\text{PLA}_{\text{réf}}$.

La **Figure 47** montre les valeurs de taux de cristallinité et de la T_g des filaments de $\text{PLA}_{\text{réf}}$ et de PLA issus de l'extrusion réactive. En ce qui concerne le taux de cristallinité, celui des filaments de $\text{PLA}_{\text{réact}}$ est plus élevé, quel que soit le taux d'étirage appliqué. Ce taux de

crystallinité est maximal lorsque le taux d'étirage est le plus élevé ($TE = 3,5$) et atteint 55 % pour les filaments de $PLA_{réact}$, contre seulement 38 % pour les filaments de $PLA_{réf}$. Deux paramètres permettent d'expliquer ce taux de cristallinité plus élevé. Le premier est la composition stéréochimique des $PLA_{réact}$ et $PLA_{réf}$ qui est différente. Les PLA issus de l'extrusion réactive ont été produits à partir de monomère L-lactide. Le $PLA_{réact}$ résultant contient donc une infime quantité de D-lactide, contrairement au $PLA_{réf}$ qui contient 4,3 % d'isomère D. Or, plus un PLA est stéréochimiquement pur, plus le taux de cristallinité maximal de ce PLA est élevé, et plus la cinétique de cristallisation est rapide. Les filaments réalisés avec les PLA issus de l'extrusion réactive ont donc une cinétique de cristallisation plus rapide, et peuvent atteindre un taux de cristallinité maximal plus élevé que les filaments de $PLA_{réf}$. Le second paramètre est la présence de lactide résiduel dans les PLA issus de l'extrusion réactive. Or le lactide est connu pour être un agent plastifiant du PLA⁹⁰. Le lactide va alors jouer le rôle d'agent nucléant et augmenter la cinétique de cristallisation du $PLA_{réact}$.

En ce qui concerne la T_g des filaments de PLA issu de l'extrusion réactive, celle-ci est plus faible comparée à la T_g des filaments de $PLA_{réf}$. De plus celle-ci n'évolue que très peu en fonction du taux d'étirage alors qu'une augmentation de la T_g avec le taux d'étirage est observée. Cet effet est dû à la présence de lactide résiduel dans les $PLA_{réact}$. Ce lactide plastifie le PLA, ce qui entraîne une T_g plus faible par rapport au $PLA_{réf}$ et une indépendance de la T_g des filaments de $PLA_{réact}$ à l'étirage. Pour le taux d'étirage maximal ($TE = 3,5$), la T_g des filaments de $PLA_{réact1}$ et $PLA_{réact2}$ atteint, respectivement, 40,7°C et 38,5°C, alors que les filaments de $PLA_{réf}$ ont une T_g de 69,2°C.

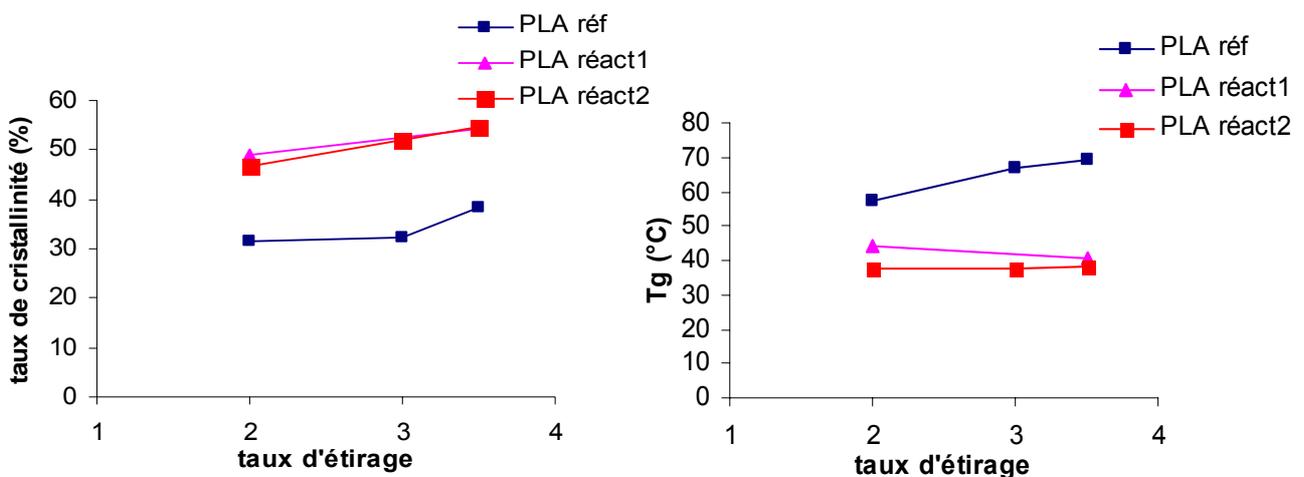


Figure 47 : Comparaison du taux de cristallinité et de la T_g des filaments de $PLA_{réact}$ et $PLA_{réf}$

III.4.2.b) Propriétés mécaniques des filaments de PLA_{réact}

En raison de la présence de lactide résiduel dans les PLA issus de l'extrusion réactive, les propriétés mécaniques des filaments résultants sont plus faibles par rapport à celles des filaments de PLA_{réf}. Quel que soit le taux d'étirage appliqué, ce sont les filaments de PLA_{réf} qui possèdent les meilleures propriétés mécaniques (cf **Figure 48**). Cet effet est de nouveau expliqué par la présence de lactide résiduel au sein des PLA_{réact} qui plastifie le PLA.

Si l'on compare entre eux les filaments issus de l'extrusion réactive, ceux issus du PLA_{réact1} ont de meilleures propriétés que ceux du PLA_{réact2}. Le PLA_{réact1} possédant une masse molaire plus élevée que le PLA_{réact2} (150000 contre 82750 g/mol) et une quantité de lactide résiduel beaucoup plus faible (moins de 5 % contre 17 %), le PLA_{réact1} est donc plus approprié afin d'obtenir des filaments avec des propriétés mécaniques élevées. La teneur en lactide résiduel semble être primordiale. Le PLA_{réact1} possède moins de 5 % de lactide résiduel, mais cette quantité est suffisante pour empêcher l'obtention de propriétés mécaniques élevées. Le PLA_{réf} ne contient que 0,18 % de lactide résiduel, et possède de meilleures propriétés mécaniques que le PLA_{réact1}, malgré une masse molaire plus élevée du PLA_{réact1}.

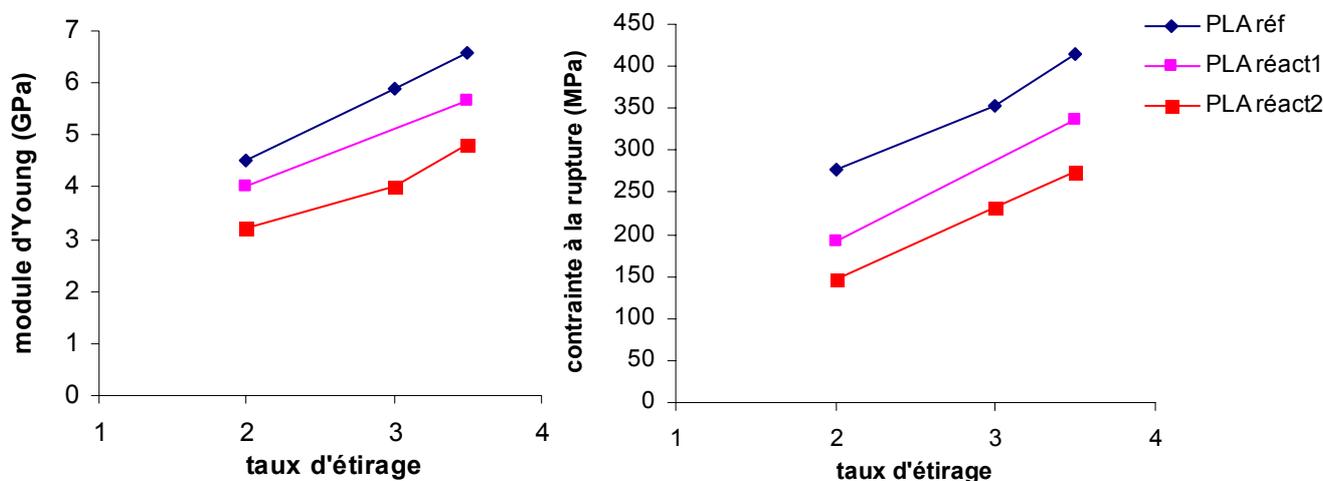


Figure 48 : Comparaison des propriétés mécaniques des filaments de PLA_{réact} et PLA_{réf}

En ce qui concerne l'allongement à la rupture des filaments, celle correspondant aux filaments des PLA issus de l'extrusion réactive est légèrement plus faible par rapport aux filaments de PLA_{réf}. Pour le taux d'étirage maximal, les filaments de PLA_{réact} ont un allongement à la rupture de 33 %, contre 42 % pour les filaments de PLA_{réf} (cf **Figure 49**).

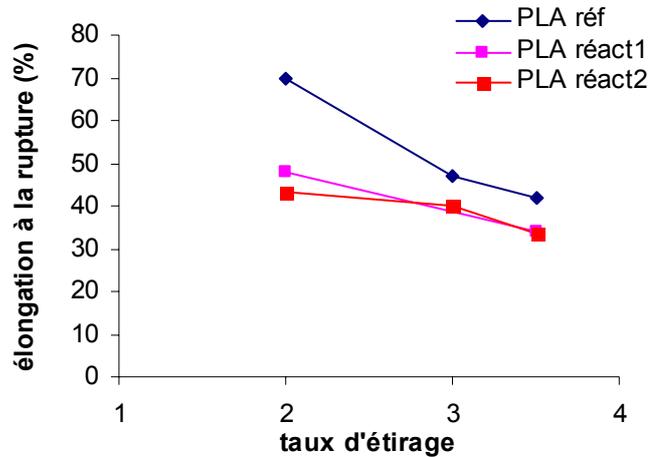


Figure 49 : Allongement à la rupture des filaments de $PLA_{réact}$ et $PLA_{réf}$

III.4.3) Conclusion

Le PLA issu de l'extrusion réactive peut être utilisé afin de produire des filaments. Mais ce PLA doit nécessairement posséder une masse molaire suffisante, et surtout une quantité de lactide résiduel très faible afin d'éviter d'affecter les propriétés mécaniques des filaments. Malgré une masse molaire élevée, les propriétés des filaments réalisés avec le $PLA_{réact1}$ ne permettent pas d'obtenir d'aussi bonnes propriétés mécaniques que les filaments produits à partir du $PLA_{réf}$. La différence se situe au niveau de la quantité de lactide résiduel qui n'est que de 0,18 % pour le $PLA_{réf}$ contre une quantité proche de 5 % pour le $PLA_{réact1}$. Ce lactide résiduel, connu pour plastifier le PLA, empêche l'obtention de propriétés optimales.

L'extrusion réactive est donc une technique permettant d'obtenir un PLA filable, dans des conditions permettant une production à plus faible coût. Cependant, il est nécessaire que les conditions d'extrusion réactive soient optimales afin d'augmenter au maximum le taux de conversion et donc de minimiser la quantité de lactide résiduel pour obtenir des filaments de PLA aux propriétés mécaniques optimales.

IV) CONCLUSION

La première partie de cette étude a consisté à optimiser les paramètres du procédé de filage étirage, à l'aide d'un PLA de référence, notamment en étudiant l'influence que peuvent avoir les variations du procédé sur les propriétés finales des filaments de PLA. L'étirage étant

l'étape décisive afin d'apporter aux filaments leurs propriétés optimales, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence du taux d'étirage ainsi qu'à la température du rouleau d'étirage sur diverses propriétés des filaments de PLA_{réf.} Il a ainsi pu être mis en évidence que l'étape d'étirage nécessitait la combinaison de deux effets afin d'être optimal. Tout d'abord un effet mécanique, induisant une orientation des macromolécules de PLA permettant d'améliorer les propriétés mécaniques. Puis, un effet thermique qui est provoqué par le rouleau d'étirage. Si la température du rouleau d'étirage est trop faible, les filaments ne développeront pas une cristallinité maximale. Il est alors nécessaire d'avoir une température du rouleau d'étirage de 110°C. Cette température permet d'augmenter la cinétique de cristallisation. Dans ces conditions, les filaments de PLA atteignent leur taux de cristallinité maximal, ce qui influence fortement les propriétés mécaniques. Celles-ci s'améliorent, en raison d'une forte orientation des macromolécules de PLA et une augmentation de la taille des cristaux lamellaires, comme l'indiquent les résultats de DRX pour un taux d'étirage maximal et une température du rouleau d'étirage de 110°C. Cela permet également d'améliorer la stabilité dimensionnelle des filaments, et donc de diminuer leur retrait lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique.

Le diamètre des filières n'a pas d'influence sur les propriétés des filaments de PLA. Le débit étant constant quel que soit le type de filière utilisée, les propriétés des filaments seront proches. En effet, celles-ci sont directement proportionnelles au débit ainsi qu'à la vitesse du rouleau d'étirage. La variation du diamètre des filières n'engendre donc pas de différence majeure.

En ce qui concerne le PLA issu de la polymérisation réactive, celui-ci permet d'obtenir des filaments dont les propriétés sont légèrement plus faibles par rapport au PLA de référence. Ce problème est essentiellement dû à la présence de lactide résiduel. Une optimisation des conditions d'extrusion réactive afin d'obtenir un PLA de haute conversion permettrait de réaliser des filaments de PLA avec de très bonnes propriétés.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹. Carothers W. H., Dorrough G. L., van Natta F. J., *Journal of American Chemical Society*, 54, 761-772, **1932**.
- ². Hartmann M. H., Biopolymers from Renewable Resources Ch. 13., *Editions D. L. Kaplan, Springer*, Berlin, **1998**.
- ³. Schneider A.K., *Brevet U.S.*, 3,636,956, **1972**.
- ⁴. Agrawal A.K., Bhalla R., *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, C43, 479-503, **2003**.
- ⁵. <http://www.ingeofibers.com/ingeo/home.asp>
- ⁶. Södergard A., Stolt M., *Progress in Polymer Science*, 27, 1123-1163, **2002**.
- ⁷. Flory P. J., Principles of Polymer Chemistry, *Cornell University Press*, Ithaca, **1953**.
- ⁸. Kim K.W., Woo S.I., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 2245-2250, **2002**.
- ⁹. Enomoto K., Ajioka M., Yamaguchi A., *Brevet US*, 5,310,865, **1994**.
- ¹⁰. Kim S.H., Kim Y.H., *Macromolecular Symposia*, 144, 277-287, **1999**.
- ¹¹. Hiltunen K., Seppälä J.V., Härkönen M., *Journal of Applied Polymer Science*, 63, 1091-1100, **1997**.
- ¹². Kleine J., Kleine H.-H., *Die Makromolekulare Chemie*, 30, 23-28, **1959**.
- ¹³. Nieuwenhuis J., *Clinical materials*, 10, 59-67, **1992**.
- ¹⁴. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Boettcher C., *Polymer*, 36, 1253-1259, **1995**.
- ¹⁵. Schwach G., Coudane J., Engel R., Vert M., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 35, 3431-3440, **1997**.
- ¹⁶. Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromolecules*, 33, 7359-7370, **2000**.
- ¹⁷. Il Moon S., Lee C. W., Miyamoto M., Kimura Y., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 1673-1679, **2000**.
- ¹⁸. Kowalski A., Libiszowski J., Duda A., Penczek S., *Macromolecules*, 33, 1964-1971, **2000**.
- ¹⁹. Kricheldorf H. R., Kreiser-Saunders I., Stricker A., *Macromolecules*, 33, 702-709, **2000**.
- ²⁰. Kowalski A., Duda A., Penczek S., *Macromolecules*, 31, 2114-2122, **1998**.
- ²¹. Kricheldorf H.R., Serra A., *Polymer Bulletin*, 14, 497-502, **1985**.
- ²². Kricheldorf H.R., Damrau D.O., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 199, 1747-1752, **1998**.
- ²³. Stolt M., Södergård A., *Macromolecules*, 32, 6412-6417, **1999**.

24. Stolt M., Krasowska K., Rutkowska M., Janik H., Rosling A., Södergård A., *Polymer International*, 54, 362-368, **2005**.
25. Simic V., Girardon V., Spassky N., Hubert-Pfalzgraf L.G., Duda A., *Polymer Degradation and Stability*, 59, 227-229, **1998**.
26. Dobrzynski P., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 42, 1886-1900, **2004**.
27. Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., *Macromolecules*, 25, 6419-6424, **1992**.
28. Dahlmann J., Rafler G., *Acta Polymerica*, 44, 103-107, **1993**.
29. Zhang X., Macdonald D. A., Goosen M. F. A., Mcauley K. B., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32, 2965-2970, **1994**.
30. Stridsberg K., Ryner M., Albertsson A.C., *Macromolecules*, 33, 2862-2869, **2000**.
31. Jukka K. H., Seppälä V., Härkönen, M., *Macromolecules*, 30, 373-379, **1997**.
32. Duda A., Florjanczyk Z., Hofman A., Slomkowski S., Penczek S., *Macromolecules*, 23, 1640-1646, **1990**.
33. Bero M., Czapla B., Dobrzynski P., Janeczek H., Kasperczyk J., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 911-916, **1999**.
34. Kricheldorf H.R., Berl M., Scharnagl N., *Macromolecules*, 21, 286-293, **1988**.
35. Dubois P., Ropson N., Jérôme R., Teyssie P., *Macromolecules*, 29, 1965-1975, **1996**.
36. Kelley J.M., *brevet U.S.*, 5,274,029, **1993**.
37. Schmidt L.R., Lovgren E.M., Meissner P.G., *International Polymer Procedure*, 4, 270-276, **1989**.
38. Gouillock E.V., Marciniak H.W., Shatz M.H., Quinn E.J., Hindersinn R.R., *Journal of Applied Polymer Science*, 12, 2403-2413, **1968**.
39. Park H.J., Rhim H.S., Kim H.M., Kim D.H., Yoo S.C., Kim S.H., Park S.B., Han I.S., Park J.T., Kim S.M., *brevet européen*, 24-,732, **1987**.
40. Bouilloux A., Macosko C.W., Kotnour T., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 2431-2436, **1991**.
41. Stuber N.P., Tirrell M., *Polymer Processing Engineering*, 3, 71-83, **1985**.
42. Fritz. H.G., Jacobsen S., Jérôme R., Degee P., Dubois P., *brevet U.S.*, 6,166,169, **2000**.
43. Degée Ph., Dubois Ph., Jacobsen S., Fritz H.G., Jérôme R., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 2413-2420, **1999**.
44. Jacobsen S., Fritz H.G., Degee P., Dubois P., Jérôme R., *Polymer*, 41, 3395-3403, **2000**.
45. Jamshidi K., Hyon S.H., Ikada Y., *Polymer*, 29, 2229-2234, **1988**.

46. Migliaresi C., De Lollis A., Fambri L., Cohn D., *Clinical Material*, 8, 111-118, **1991**.
47. Tsuji H., Ikada Y., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197, 3483-3499, **1996**.
48. Tsuji H., Ikada Y., *Macromolecules*, 5719-5723, **1992**.
49. Ikada Y., Jamshidi K., Tsuji H., Hyon S.H., *Macromolecules*, 20, 904-906, **1987**.
50. De Santis P., Kovacs A.J., *Biopolymers*, 6, 299-306, **1968**.
51. Eling B., Gogolewski S., Pennings A.J., *Polymer*, 23, 1587-1593, **1982**.
52. Cartier L., Okihara T., Ikada Y., Tsuji H., Puiggali J., Lotz B., *Polymer*, 41, 8909-8919, **2000**.
53. Grijpma D.W., Pennings A.J., *Polymer Bulletin*, 25, 335-341, **1991**.
54. Gupta M.C., Deshmukh V.G., *Colloid and Polymer Science*, 260, 514-517, **1982**.
55. Södergard A., Näsman J.H., *Polymer Degradation and Stability*, 46, 25-30, **1994**.
56. McNeill I.C., Leiper H.A., *Polymer Degradation and Stability*, 11, 309-326, **1985**.
57. Garozzo D., Giuffrida M., Montaudo G., *Macromolecules*, 19, 1643-1649, **1986**.
58. Kopinke F.D., Remmler M., Mackenzie K., Möder M., Wachsen O., *Polymer Degradation and Stability*, 53, 329-342, **1996**.
59. Zhang X., Wyss U.P., Pichora D., Goosen M.F.A., *Polymer Bulletin*, 27, 623-629, **1992**.
60. Södergard A., Näsman J.H., *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 35, 732-735, **1996**.
61. Cam D., Marucci M., *Polymer*, 38, 1879-1884, **1997**.
62. Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G., *Kolloid ZZ Polymers*, 251, 980-990, **1973**.
63. Kenley R.A., Lee M.O., Mahoney T.R., Sanders L.M., *Macromolecules*, 27, 743-748, **1994**.
64. Li S.M., Garreau H., Vert M., *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1, 123-130, **1990**.
65. Formhals A., *Brevet US*, 1,975,504, **1934**; 2,160,962, **1939**; 2,187,306, **1940**.
66. Agrawal A.K., Bhalla R., *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, C43, 479-503, **2003**.
67. Leenslag J.W., Pennings A.J., *Polymer*, 28, 1695-1702, **1987**.
68. Postema A.R., Luiten A.H., Oostra H., Pennings A.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 1275-1288, **1990**.
69. Postema A.R., Luiten A.H., Oostra H., Pennings A.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 1265-1274, **1990**.

-
70. Schmack G., Tändler B., Vogel R., Beyreuther R., Jacobsen S., Fritz H.G., *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 2785-2797, **1999**.
71. Schmack G., Jehnichen D., Vogel R., Tändler B., Beyreuther R., Jacobsen S., Fritz H.G., *Journal of Biotechnology*, 86, 151-160, **2001**.
72. Schmack G., Tändler B., Optiz G., Vogel R., Komber H., Häußler L., Voigt D., Weinmann S., Heinemann M., Fritz H.G., *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 800-806, **2004**.
73. Mezghani K., Spruiell J.E., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 1005-1012, **1998**.
74. Fambri L., Pegoretti A., Fenner R., Incardona S.D., Migliaseri C., *Polymer*, 38, 79-85, **1997**.
75. Cicero J.A., Dorgan J.R., Dec S.F., Knauss D.M., *Polymer Degradation and Stability*, 78, 95-105, **2002**.
76. Cicero J.A., Dorgan J.R., Garrett J., Runt J., Lin J.S., *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2839-2846, **2002**.
77. Yuan X., Mak A.F.T., Kwok K.W., Yung B.K.O., Yao K., *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 251-260, **2001**.
78. Cicero J.A., Dorgan J.R., Janzen J., Garrett J., Runt J., Lin J.S., *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2828-2838, **2002**.
79. Okuzaki H., Kubota I., Kunugi T., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 37, 991-996, **1999**.
80. Nishimura Y., Takasu A., Inai Y., Hirabayashi T., *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2118-2124, **2005**.
81. Kim K., Yu M., Zong X., Chiu J., Fang D., Seo Y.S., Hsiao B.S., Chu B., Hadjiargyrou M., *Biomaterials*, 24, 4977-4985, **2003**.
82. Ju Z., Hou H., Schaper A., Wendorff J.H., Greiner A., *e-polymers*, 9, **2003**.
83. Kalb B., Pennings A.J., *Polymer*, 21, 607-612, **1980**.
84. Leenslag J.W., Pennings A.J., *Polymer*, 28, 1695-1702, **1987**.
85. Hoogsten W., Postema A. R., Pennings A.J., Ten Brinke G., Zugenmaier P., *Macromolecules*, 23, 634-642, **1990**.
86. Avrami M., *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112, **1939**.
87. Reading M., Luget A., Wilson R., *Thermochimica Acta*, 238, 295-307, **1994**.
88. Fischer E.W., Sterzel H.J., Wegner G., *Kolloid ZZ Polymers*, 980-990, 251, **1973**.
89. Cullity B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, USA, 2nd Edition, **1959**.

⁹⁰. Martin O., Avérous L., *Polymer*, 42, 6209-6219, **2001**.

⁹¹. Kolstad J.J., *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 1079-1091, **1996**.

⁹². De Clerck K., Rahier H., Van Mele B., Kiekens P., *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3840-3849, **2003**.

CHAPITRE II

MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION

DES NANOCOMPOSITES A BASE DE

POLYLACTIDE

I. ETAT DE L'ART : les nanocomposites

I.1) Historique

Les nanotechnologies sont reconnues comme l'une des directions les plus prometteuses du développement technologique pour le XXI^{ème} siècle comme l'avait prédit Richard Feynman en 1959¹. Le développement des nanocomposites polymères est une activité de recherche multidisciplinaire en pleine émergence. Les nanocomposites polymères sont une classe de polymères renforcés avec de faibles quantités (1 à 10 % en masse) de particules possédant au moins une dimension de taille nanométrique.

C'est en 1970 que la première génération de nanocomposites est mise au point par l'US Air Force : de simples molécules inorganiques sont dispersées dans un polymère grâce à la technique sol-gel. Dans ces systèmes, la phase inorganique peut être chimiquement liée ou non à la phase organique.

La deuxième génération de nanostructures est apparue dans les années 1980 avec l'utilisation de renforts inorganiques tels que les minéraux et l'argile comme la Montmorillonite. Le procédé d'obtention est le même mais les charges doivent subir un traitement chimique au préalable.

En 1995, le laboratoire de recherches de l'armée de l'air des USA (en collaboration avec les universités de Californie, du Michigan, et le laboratoire Hybrid Plastics) a annoncé qu'il avait développé une troisième génération de nanocharges basée sur des nanostructures de faible densité contenant du silicium. Cette technologie utilise des renforts facilement incorporables dans toutes classes de polymères, les POSS ou Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes.

Une nouvelle sorte de charges a été découverte en 1991 par le Japonais Sumio Iijima² : ce sont les nanotubes de carbone pur, matériaux surprenants et des plus prometteurs. Très résistants à la déformation dans le sens de leur longueur, ils sont pourtant extrêmement flexibles et légers.

I.2) Les charges

I.2.1) Les argiles

Le terme argile est généralement employé pour désigner des feuilles de silicate. Ces feuillettes de silicate appartiennent à la famille des 2:1 phyllosilicates (cf *Figure 1*). Leur réseau

cristallin se compose de deux feuillets bidimensionnels où un cation octaédrique est inclus entre deux silicates tétraédriques. L'épaisseur des feuillets est d'environ 1 nm, et les dimensions latérales peuvent varier de 30 nm à plusieurs microns selon le type de silicate. Ces feuillets s'organisent pour former un empilement, avec un espace inter-feuillets régulier. Les cations octaédriques Al^{3+} contenus dans le plan central du feuillet peuvent subir des substitutions non stoechiométriques (Al^{3+} remplacés par Mg^{2+} ou Fe^{3+} , ou Mg^{2+} remplacé par Li^+). Ces substitutions génèrent alors des charges négatives contrebalancées par la présence de contre cations dans l'espace inter-feuillets (Na^+ par exemple).

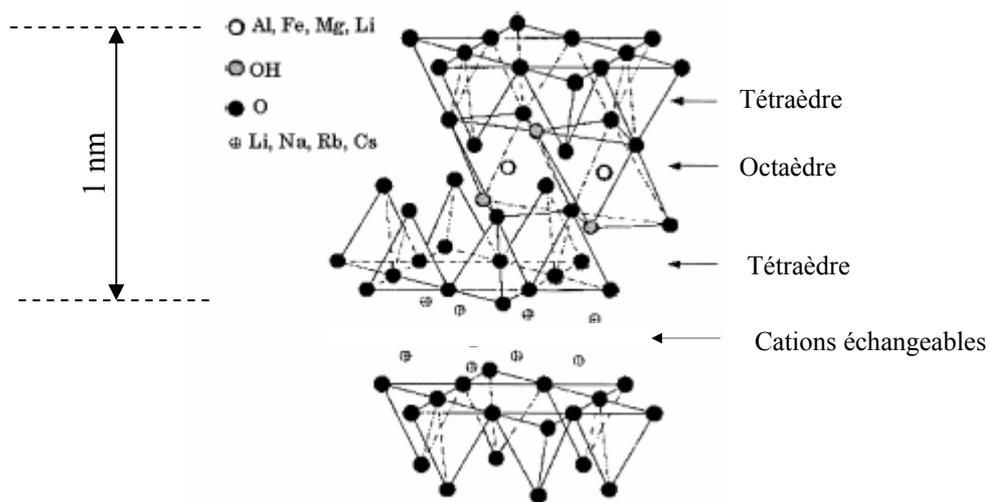


Figure 1 : Structure des 2:1 phyllosilicates

1.2.1.a) Le cas de la Montmorillonite

La Montmorillonite est une argile à teneur faible en aluminium, sodium, fer et magnésium. La Montmorillonite fait partie de la famille des smectites et se présente sous forme de feuillets empilés et liés par des forces électrostatiques (cf **Figure 2**) :

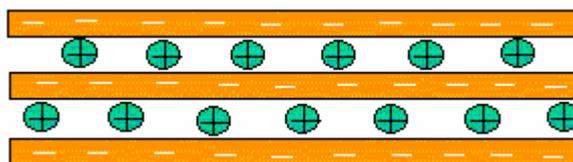


Figure 2 : Structure en feuillets de la Montmorillonite

Cette argile est naturellement hydrophile, empêchant sa bonne dispersion dans de nombreuses matrices polymères. Afin de palier à ce problème, l'argile doit subir un traitement

chimique avant d'être utilisée comme nanocharge : l'argile naturelle doit être modifiée en organo-argile afin d'augmenter la compatibilité argile/matrice polymère. L'échange d'ions est une méthode de modification de la surface des feuillets permettant d'y parvenir. Les forces liant les feuillets les uns avec les autres étant relativement faibles, l'intercalation de petites molécules entre les feuillets est facile. Par exemple, sur la **Figure 3**, les cations illustrés par un cercle sont des ions sodium. Certains d'entre eux ont été remplacés par d'autres cations à l'aide d'un traitement chimique. Si les cations, illustrés par un carré, sont des ammoniums quaternaires avec une longue chaîne alkyle (tels que des molécules de surfactant), cette argile aura une meilleure affinité avec une matrice organique. Ce procédé permet d'améliorer la compatibilité entre les feuillets de la Montmorillonite et une matrice polymère et favorise ainsi la dispersion des feuillets au sein de cette matrice.

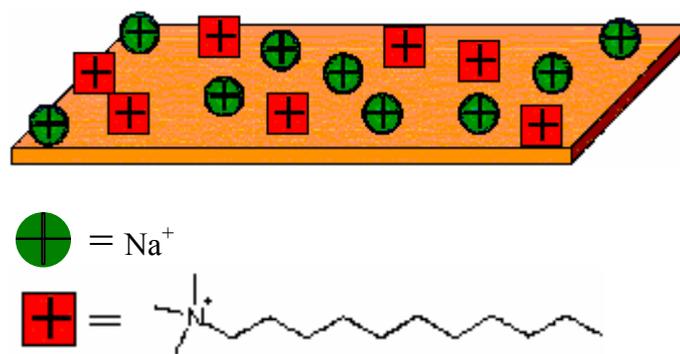


Figure 3 : Echange d'ions à la surface des feuillets de la Montmorillonite

1.2.2) Les POSS

Les POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) sont constitués de liaisons organo-minérales de type Si-O-Si et Si-R (cf **Figure 4**). La technologie des POSS est dérivée d'une classe de composés proche des silicones. En fait, leur composition chimique (RSiO_{1,5}) est un intermédiaire entre la silice (SiO₂) et les silicones (R₂SiO), d'où son excellente résistance à l'oxydation et tenue au feu.

Les molécules de POSS sont considérées comme les plus petites particules de silice existantes. Cependant, contrairement aux silicates et aux argiles modifiées, chaque molécule de POSS possède des groupements fonctionnels réactifs. Ainsi, les molécules de POSS peuvent polymériser ou se greffer aux chaînes du polymère de la matrice.

Chaque molécule de POSS contient des fonctions organiques non réactives leur procurant une bonne solubilité et compatibilité avec de nombreuses matrices polymères³.

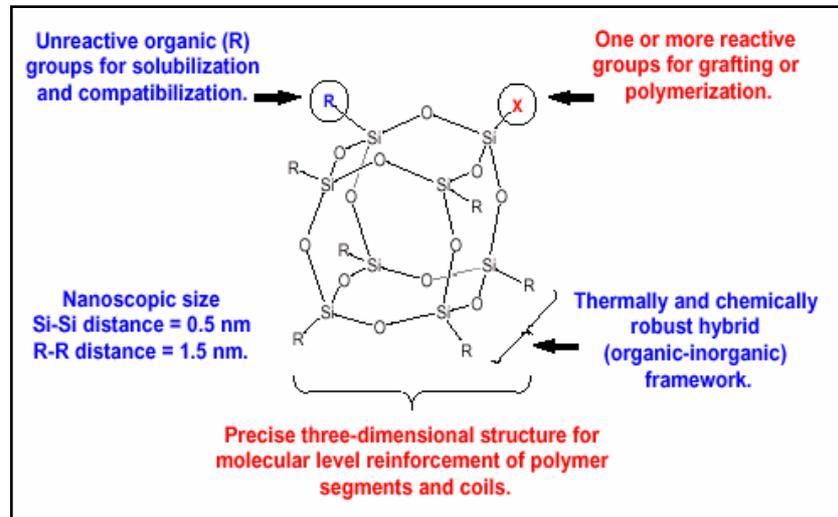


Figure 4 : Structure chimique d'un POSS

La diversité chimique des POSS est très large et de nombreux monomères ou polymères sont sur le marché ou en cours de développement. Les premières molécules ont été mises au point par la société Hybrid Plastics⁴. Les POSS sont commercialisés sous forme de liquides ou de poudres solubles dans la plupart des solvants.

I.2.3) Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des cylindres carbonés constitués de l'enroulement d'une ou plusieurs feuilles de graphite et fermés à chaque extrémité par des demi sphères (cf **Figure 5**). Ces molécules unidimensionnelles ont une longueur voisine de 1 μm et un diamètre qui varie de un à plusieurs nanomètres selon le nombre de tubes co-enroulés. Les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, structurales et électriques qui rendent ces matériaux intéressants pour de nombreuses applications dans les nanotechnologies.

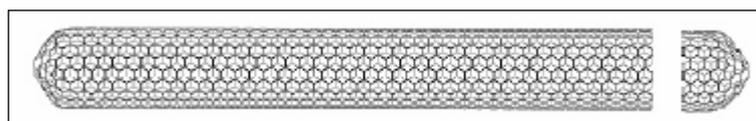


Figure 5: Représentation schématique d'un nanotube de carbone

I.3) Les différentes morphologies des composites polymère/Montmorillonite

Selon le type de polymère, d'argile et de méthode de mélange, trois types de composites peuvent être obtenus (cf **Figure 6**).

Le premier est un microcomposite classique. Dans ce cas, l'argile est simplement dispersée dans la matrice polymère, sans aucune insertion de chaînes polymères dans l'espace inter-feuillets. Les propriétés de ce type de composite ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine. Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets d'argile, et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets est mesurée, on parle alors de nanocomposite intercalé. Enfin, on parle de nanocomposite exfolié si les feuillets sont complètement séparés (ou délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée. Elle est potentiellement la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau. Mais il est rare d'obtenir uniquement une structure bien spécifique lors de la préparation d'un nanocomposite. Les deux structures peuvent en effet très bien coexister au sein d'une même matrice.

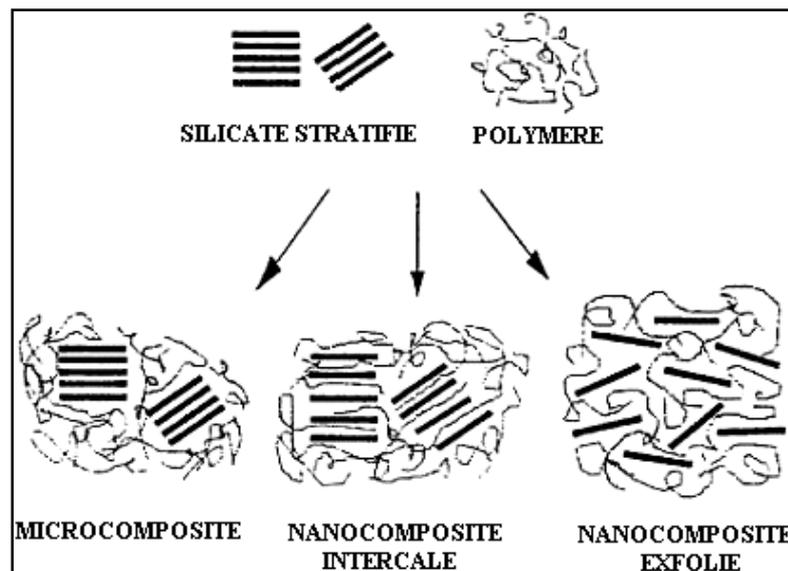


Figure 6 : Les différentes morphologies des nanocomposites polymère/Montmorillonite

I.4) Les différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Nous nous intéresserons particulièrement au mode de dispersion des charges de type silicate. Il existe trois méthodes principales permettant d'obtenir des nanocomposites : l'intercalation par voie solvant, la polymérisation *in-situ*, et l'intercalation par voie fondue.

I.4.1) Intercalation par voie solvant ou exfoliation-adsorption

Cette méthode consiste à mettre en solution le polymère et l'argile dans un solvant commun. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Les chaînes de polymère vont pouvoir s'adsorber sur les feuillets délamérés. Le solvant est alors éliminé, ce qui provoque un rassemblement des feuillets qui piègent les macromolécules. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité.

I.4.2) Intercalation par polymérisation *in-situ*

Cette méthode consiste à mélanger l'argile organo-modifiée au monomère. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La réaction est ensuite amorcée par apport de chaleur, par rayonnement ou par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur, ce qui permet de former directement le polymère entre les feuillets de silicate.

I.4.3) Intercalation par voie fondue

Le polymère et l'argile sont mélangés à chaud et cisailés (à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse). Si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère, celui-ci pourra se placer entre les feuillets pour former un nanocomposite exfolié ou intercalé. En utilisant cette méthode, aucun solvant n'est exigé.

I.5) Les méthodes de caractérisation de la morphologie des nanocomposites

Diverses techniques permettent d'étudier la morphologie d'un nanocomposite. Les deux principales, et les plus largement utilisées, sont la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET). D'autres techniques permettent également de caractériser les nanocomposites : la résonance magnétique nucléaire à l'état solide (RMN) et la rhéologie.

I.5.1) La diffraction des rayons X (DRX)^{5,6}

Une méthode permettant de vérifier que les macromolécules d'un polymère se sont bien intercalées entre les feuillets est de calculer la distance inter-feuillets de l'argile pure, puis cette même distance quand l'argile est incorporée au polymère. Cela est possible grâce à la diffraction des rayons X, qui permet d'examiner la morphologie du nanocomposite. Prenons le cas d'un mélange polyuréthane/Montmorillonite⁷. La Montmorillonite (MMT) utilisée

dans cette étude a un pic de diffraction caractéristique à $2\theta = 4,58^\circ$. Selon l'équation de Bragg ($d = \frac{\lambda}{2 * \sin(\theta)}$ où λ est la longueur d'onde du rayon X utilisée lors des mesures de valeur de θ), la distance inter-feuillets d de cette Montmorillonite est de 1,9 nm. Cependant, le pic caractéristique de la Montmorillonite dans le nanocomposite polyuréthane/MMT descend à un angle de $2\theta = 1,95^\circ$, ce qui implique que les couches sont désormais espacées de 4,5 nm. Ces résultats montrent bien que les molécules de polyuréthane s'intercalent entre les couches constituant la Montmorillonite.

Lorsque le pic caractéristique de la charge disparaît du spectre du nanocomposite, cela est généralement interprété comme une exfoliation de la charge dans la matrice polymère, mais la disparition du pic peut être causée par une forte désorganisation de la charge au sein du polymère rendant impossible la détection d'un signal en diffraction des rayons X.

I.5.2) Microscopie électronique à transmission (MET)^{5,6}

Cette technique permet de vérifier la bonne dispersion des charges. Le polymère chargé est découpé en section ultra fine. Ces échantillons découpés sont ensuite analysés à l'aide d'un microscope électronique à transmission. La **Figure 8a** montre la coexistence de feuillets exfoliés et intercalés, alors que la **Figure 8b** montre une agglomération de feuillets.

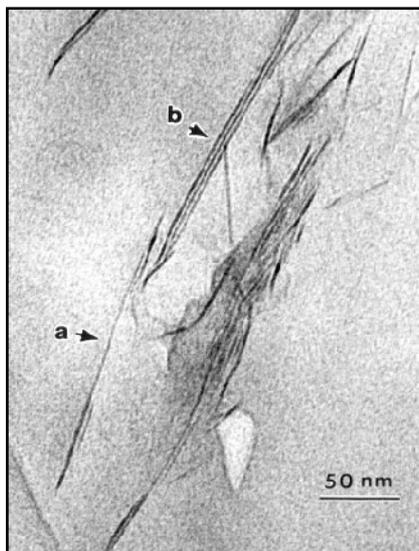


Figure 8a : Image MET à fort grossissement d'un nanocomposite intercalé/exfolié d'un PS nanocomposite : (a) feuillet exfolié (b) feuillets intercalés (d'après Morgan et al.⁵)

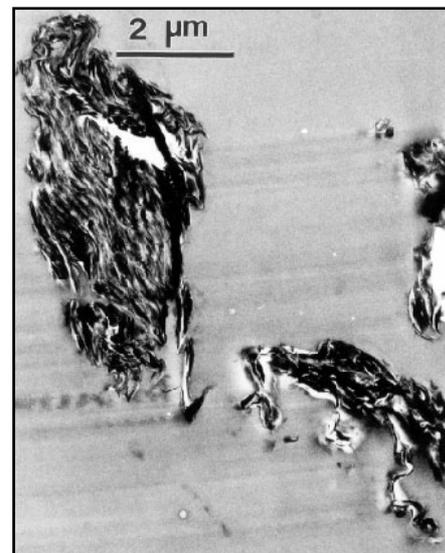


Figure 8b : Image MET à faible grossissement d'un microcomposite. (d'après Morgan et al.⁵)

Tous les travaux récents portant sur la synthèse de nanocomposites utilisent la DRX et le MET afin de caractériser ceux-ci. Le MET est une excellente méthode qualitative et de caractérisation des nanocomposites dont beaucoup ont une morphologie mixte (intercalée et exfoliée). La DRX est utile pour mesurer la distance d entre les feuillets dans les composites conventionnels ou intercalés, mais cette technique n'est pas suffisante dans le cas de matériaux exfoliés : aucun pic n'est observé. Cette absence de pic peut être mal interprétée. De nombreux facteurs influencent les résultats de la DRX comme la concentration ou l'orientation de l'argile. Un échantillon où l'argile est fortement désordonnée ne produit pas de pic lors de l'analyse en DRX. On pourrait donc conclure à une structure exfoliée alors que l'absence de pic vient de la désorganisation de l'argile. Si la DRX ne présente aucun pic, cela ne prouve pas ou ne contredit pas l'existence d'une quelconque exfoliation. Il est donc nécessaire d'utiliser la DRX en complément du MET pour caractériser un nanocomposite :

➤ Cas du microcomposite

Dans ce type de composite, soit la distance inter-feuillets d de l'argile reste la même au sein du polymère (on retrouve le pic caractéristique de l'argile lors des mesures DRX du polymère chargé) et donc aucune chaîne de polymère ne s'est intercalée entre les feuillets, soit aucun pic n'est observé si l'argile est désordonnée. On pourrait donc conclure à l'exfoliation de l'argile. C'est le MET qui démontrera l'agrégation de l'argile : l'échantillon analysé n'est donc pas un nanocomposite mais un microcomposite.

➤ nanocomposite intercalé/exfolié

La majorité des nanocomposites étudiés ont une structure hybride intercalée/exfoliée. Les mesures de DRX permettraient uniquement de conclure que l'échantillon est un nanocomposite intercalé car on observerait une augmentation de l'espace inter-feuillets d . C'est le MET qui montrera la présence de feuillets intercalés mais aussi de couches exfoliées.

➤ nanocomposite exfolié

Le MET permet de voir que beaucoup de couches d'argiles sont isolées à travers le polymère. Le polymère pénètre dans l'espace inter-feuillets et les sépare de telle sorte qu'aucun signal ne peut être observé en DRX.

I.5.3) RMN à l'état solide^{8, 9, 10}

La RMN à l'état solide va permettre d'obtenir une information quantitative de la dispersion de l'argile, contrairement au MET qui ne donne qu'une information qualitative. La DRX donne une information sur la distance inter-feuillets. La méthode RMN permet d'obtenir des informations quantitatives concernant le degré de dispersion des feuillets de silicate au sein de la matrice polymère. Cette méthode est basée sur la mesure du temps de relaxation longitudinale du proton, T_1^H . Deux effets vont influencer ce temps de relaxation : le caractère paramagnétique de la Montmorillonite (dû à la présence de fer III dans les couches d'aluminosilicate) qui réduit T_1^H du proton le plus proche, et la diffusion de spin qui assure une propagation de cette augmentation locale de relaxation à d'autres protons plus distants. Cette méthode a été utilisée, entre autres, pour caractériser la dispersion des mélanges polystyrène/MMT¹¹.

I.5.4) La rhéologie

Les propriétés rhéologiques de divers nanocomposites ont été étudiées en mode statique ou dynamique^{12,13,14}. Ces méthodes permettent d'étudier la relaxation des chaînes de polymère lors de la formation du nanocomposite, ce qui permet de déduire de manière indirecte la morphologie du nanocomposite.

I.6) Les propriétés des nanocomposites polymère/argile

Les nanocharges de type argile permettent d'améliorer un grand nombre de propriétés du polymère dans lequel ils sont dispersés. Ainsi, l'argile va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi la stabilité thermique, le comportement au feu ou les propriétés barrières au gaz ou au liquide. L'amélioration de ces propriétés peut survenir même à des taux de charges très faibles, généralement moins de 5 % en masse. La principale raison expliquant les propriétés améliorées des nanocomposites est la forte interaction interfaciale entre la matrice polymère et les feuillets.

I.6.1) Les propriétés mécaniques

L'ajout d'argile à une matrice polymère va permettre d'améliorer les propriétés mécaniques, en particulier le module d'Young et la contrainte à la rupture. En ce qui concerne le module d'Young, l'exfoliation des feuillets est le facteur permettant une amélioration. Les feuillets intercalés ont une surface de contact feuille/polymère beaucoup plus faibles que les

feuilletés exfoliés, ce qui les rend moins aptes à améliorer le module d'Young. Ainsi, l'ajout d'argile à une matrice de type polyamide^{15,16,17} va permettre d'obtenir des morphologies exfoliées. Les modules de ces polyamides sont alors considérablement renforcés. En revanche, le module d'un nanocomposite à base de polyméthylméthacrylate/argile, qui montre une structure plutôt intercalée, n'augmente que très peu.

La contrainte à la rupture d'un matériau varie fortement selon la nature des interactions argile/matrice. Pour les nanocomposites à base de polyamide, la contrainte à la rupture augmente en raison des fortes interactions argile/polyamide. Pour un polymère apolaire comme le polypropylène¹⁸ (PP), la contrainte ne varie que très peu en raison d'un manque d'interaction interfaciale entre les feuillets de l'argile et les chaînes de PP. Il est alors nécessaire d'ajouter un compatibilisant, typiquement du polypropylène greffé par de l'anhydride maléique.

En ce qui concerne l'allongement à la rupture des thermoplastiques, l'ajout d'argile a plutôt tendance à le diminuer^{19,20}.

I.6.2) Stabilité thermique

La stabilité thermique des systèmes polymère/argile, mesurée par thermogravimétrie, est généralement supérieure au polymère pur. Blumstein²¹ fut le premier à montrer l'amélioration de la stabilité thermique d'un système PLA/argile. D'autres types d'argiles et de matrices polymères ont ensuite été étudiés^{22,23,24,25,26}. Le renforcement de la stabilité thermique par ajout d'argile peut s'expliquer par un effet isolant de la part des feuillets de l'argile, mais aussi par un effet barrière au transport de masse de produits volatils générés lors de la décomposition du matériau²⁷.

I.6.3) Propriétés feu

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO₂. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile^{28, 29, 30,31}. La **Figure 9** représente les courbes de chaleur dégagée d'un polyamide et d'un polyamide nanocomposite²⁵. Une nette diminution du pic de chaleur dégagée est clairement observée.

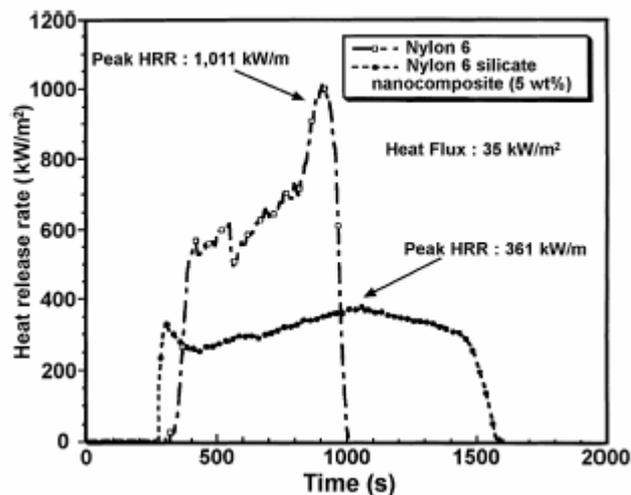


Figure 9 : Courbes de la quantité de chaleur dégagée d'un polyamide pur et d'un polyamide nanocomposite obtenu par calorimétrie à cône

I.6.4) Propriétés barrière au gaz

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère (cf **Figure 10**). Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.

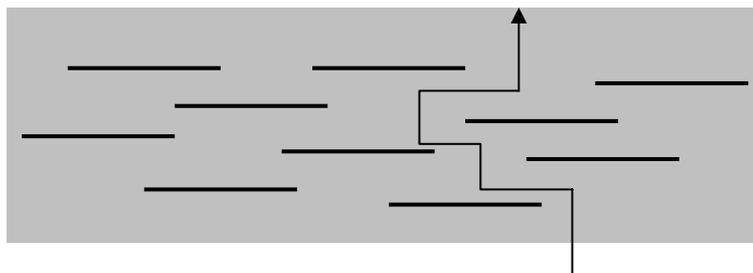


Figure 10 : Augmentation de la tortuosité dans les polymères nanocomposites

I.7) Les nanocomposites à base de polylactide

Diverses études ont déjà été réalisées sur la synthèse de PLA nanocomposites : méthodes de dispersion, morphologie du nanocomposite, influence sur les propriétés du PLA.

Afin de disperser l'argile dans une matrice PLA, deux techniques principales ont déjà été utilisées. Tout d'abord l'intercalation par voie solvant³² ou en solution³³ a permis d'obtenir diverses morphologies. Diverses Montmorillonites commerciales (Cloisite 15A, 25A et 30B de Southern Clay Products, notées par la suite C15A, C25A, C30B) ont été utilisées afin

d'étudier l'influence de l'organomodifiant sur la dispersion des feuillets de silicate. Pour le nanocomposite réalisé avec la C15A, la distance inter-feuillets d n'augmente que très légèrement. Celui réalisé avec la C25A possède une structure intercalée/exfoliée. L'exfoliation et l'obtention d'une morphologie stable ne sont obtenues qu'avec la C30B : Les interactions des groupements carbonyles du PLA et hydroxyles de l'organomodifiant de la cloisite 30B semblent jouer un rôle important dans l'exfoliation des feuillets. La seconde méthode utilisée pour disperser l'argile au sein d'une matrice PLA est le mélange par voie fondue^{34,35,36,37,38,39,40}. Cette voie permet d'obtenir généralement une structure intercalée, voire intercalée/exfoliée en utilisant une Montmorillonite organomodifiée, dont l'organomodifiant porte des fonctions hydroxyles comme la C30B, ou de longues chaînes alkyles comme la C25A. En revanche, l'amélioration des propriétés, notamment la stabilité thermique, est plus significative pour les mélanges PLA/C30B. Les interactions entre les fonctions carbonyles des chaînes de PLA et les fonctions hydroxyles de l'organomodifiant semblent donc jouer un rôle important dans la dispersion de l'argile au sein du PLA et sur l'amélioration des propriétés du PLA.

Une voie originale permettant une bonne dispersion de l'argile dans une matrice PLA est la polymérisation *in situ*⁴¹. La synthèse du nanocomposite PLA a été réalisée par polymérisation "in situ intercalative" du L,L-lactide directement dans l'espace inter-feuillets de la Montmorillonite. Lorsque l'organomodifiant possède des fonctions hydroxyles (C30B), il est possible de greffer des chaînes de polymère sur la surface de l'argile : les chaînes en croissance vont ainsi repousser les feuillets et les stabiliser. Une structure exfoliée est obtenue (confirmée par DRX et MET). Si l'organomodifiant de l'argile utilisé ne possède pas de fonction hydroxyle (C25A), la structure obtenue est une structure intercalée. La thermogravimétrie permet de confirmer l'amélioration de la stabilité thermique, surtout pour le nanocomposite réalisé avec la C30B, en raison d'une excellente dispersion des feuillets (structure exfoliée).

Les PLA nanocomposites sont généralement caractérisés par une augmentation de la vitesse de cristallisation, mais aussi par une diminution de la capacité du PLA à cristalliser (donc par une enthalpie de fusion plus faible), par rapport au PLA pur. Mais la présence d'argile ne semble pas modifier les températures de transition vitreuse et de fusion^{33,35,42}. En ce qui concerne la stabilité thermique, celle-ci est particulièrement améliorée lorsque l'organomodifiant de l'argile possède des fonctions hydroxyles, comme la C30B^{34,42}.

Des nanocomposites à base de PLA ont été analysés par DMA (Dynamic Mechanical Analysis)³⁶. Le module de conservation G' est renforcé lors de l'incorporation de nanocharges, et en particulier au dessus de la T_g , lorsque le matériau devient souple. L'effet de renforcement des feuillets de silicate devient important à ce moment là, en raison des mouvements restreints des chaînes de polymère en présence d'argile. Le module de perte G'' est renforcé uniquement au dessus de la T_g : la réponse plastique à la déformation du PLA est importante en présence de silicate quand les matériaux deviennent souples.

La dégradation du PLA est un processus en deux étapes. Lors de la phase initiale de dégradation, les chaînes de PLA de hautes masses molaires s'hydrolysent en oligomères de masses molaires plus faibles. Cette réaction peut être accélérée par la présence d'acide ou de base, et est affectée par la température et l'humidité. Un morcellement du matériau est ensuite provoqué en raison de la diminution de la masse molaire. En cas de présence de microorganismes, ceux-ci vont continuer le procédé de dégradation en convertissant les composés de faibles masses molaires en CO_2 et H_2O . La biodégradation du PLA est également affectée par la présence d'argile³⁶. L'un des problèmes majeurs des matrices PLA est la faible vitesse de dégradation comparée à la vitesse d'accumulation des déchets. L'insertion de nanocharges va permettre d'accélérer la dégradation du PLA. La **Figure 11** montre la dégradation d'un échantillon de PLA et de deux PLA nanocomposites réalisés avec deux charges différentes. L'incorporation de nanocharges permet donc d'accélérer la vitesse de dégradation de PLA, cette vitesse étant dépendante du type de nanocharge introduite.

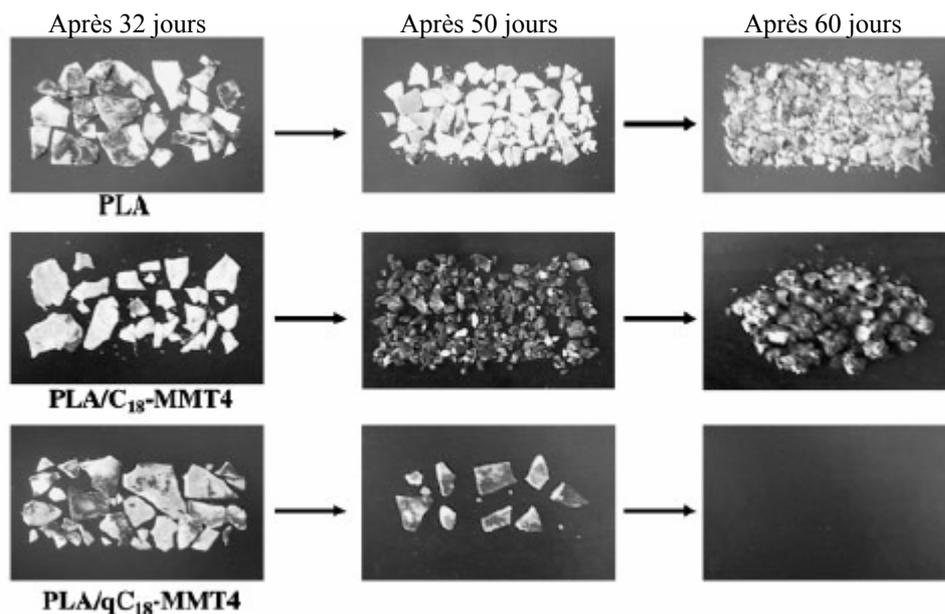


Figure 11 : dégradation du PLA et de deux PLA nanocomposites

Les effets de l'ajout de plastifiants sur les propriétés du PLA et des PLA nanocomposites ont déjà été largement étudiés. Différents plastifiants peuvent être utilisés pour modifier les propriétés du PLA : les polyéthylènes glycol de différentes masses molaires^{36,38,43,44,45,46,47}, certains dérivés de citrate^{44,45,48,49}, les glycérols⁴⁷ et oligomères d'acide lactique⁴⁴. Les effets du plastifiant, lorsque celui-ci est approprié, sur les propriétés du PLA sont multiples. En général, une diminution des températures de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion est observée. Cette diminution est provoquée par l'amélioration de la mobilité moléculaire du PLA lorsque celui-ci est plastifié. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les plastifiants ont tendance à diminuer le module d'Young et la contrainte à la rupture. En revanche l'allongement à la rupture du PLA augmente en présence de plastifiant.

I.8) Conclusion

L'incorporation de nanocharges de type argile dans le PLA permet d'en améliorer les propriétés. Le type d'argile et le mode de mélange utilisés vont fortement influencer le type de morphologie du nanocomposite. En ce qui concerne les argiles, celles qui semblent donner les meilleurs résultats sont celles dont l'organomodifiant porte des fonctions hydroxyle, ce qui permet de créer des interactions avec les fonctions carbonyle du PLA. Concernant le mode de mélange, le mélange à chaud, notamment par extrusion, semble être un bon procédé afin de pouvoir produire rapidement et en continu un mélange PLA/argile. En effet, les mélanges que nous avons réalisés étant destinés à être filés, il est nécessaire de pouvoir produire ces mélanges en quantité suffisante. Les modes de mélange par voie solvant ne sont donc pas appropriés.

Dans un premier temps, l'effet du taux de charge sur les propriétés des mélanges résultants est étudié. La Cloisite®30B est utilisée, cette charge étant celle susceptible de donner les meilleurs résultats.

Ensuite des mélanges ternaires PLA/C30B/plastifiant sont réalisés afin d'obtenir des nanocomposites plastifiés. Nous verrons, dans le chapitre III, que l'utilisation d'un plastifiant est nécessaire afin de filer un PLA chargé avec 4 % en masse de Cloisite 30B. Les propriétés de ces mélanges ternaires sont aussi analysées.

Enfin, des mélanges à base de PLA et de diverses argiles sont extrudés à différentes vitesses afin d'étudier l'influence du cisaillement sur la morphologie du nanocomposite obtenu et sur les propriétés finales du matériau.

II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1) Les matières premières

Le polylactide

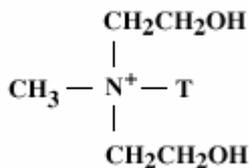
Le PLA utilisé pour réaliser les nanocomposites est le PLA référence noté PLA_{réf.}. Les caractéristiques de ce PLA sont rappelées :

- \overline{Mn} (PLA): 74500 g/mol
- monomère résiduel : 0,18 %
- viscosité relative: 3,96
- quantité d'isomère D : 4,3 %

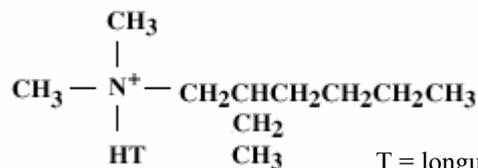
Les nanocharges

Trois nanocharges, de type argile, ont été utilisées afin de produire des nanocomposites. Les deux premières charges sont la Cloisite[®]30B et la Cloisite[®]25A (notées C30B et C25A), fournies par Southern Clay Products (USA). Ces deux Cloisites sont des Montmorillonites naturelles modifiées par des sels d'ammonium quaternaire (cf **Figure 12**). Les quantités d'organomodifiant, mesurées par thermogravimétrie, de ces deux Cloisites sont respectivement de 29,9 % et 33 %. Des problèmes d'approvisionnement de la Cloisite[®]30B nous ont poussé à utiliser une charge d'un autre fournisseur. Celle-ci est la Bentone[®]104 (notée B104), d'Elementis Specialties. La Bentone 104 est une bentonite de la famille des smectites (le principal composant étant la Montmorillonite) dont l'organomodifiant est également un sel d'ammonium quaternaire (cf **Figure 13**). La quantité d'organomodifiant est de 37,5 %.

Organomodifiant de la Cloisite[®]30B



Organomodifiant de la Cloisite[®]25A



T = longue chaîne carbonée

Figure 12 : Organomodifiants de la Cloisite[®]30B et de la Cloisite[®]25A

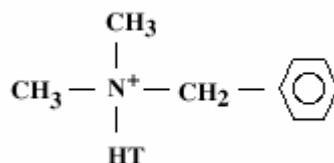


Figure 13 : Organomodifiant de la Bentone[®]104

Le plastifiant

Le plastifiant utilisé est l'adipate de dioctyle (noté DOA), de formule chimique $C_{22}H_{42}O_4$, et de masse molaire $M_w = 370,57 \text{ g.mol}^{-1}$. Il a été fourni par la société Acros Organics. Les températures lors de sa mise en œuvre atteignant 190°C pour le mélange par extrusion, et 220°C pour le filage, le DOA a été choisi en raison de sa stabilité thermique relativement élevée.

II.2) Préparation des nanocomposites***Mélange par extrusion***

Les PLA nanocomposites ont été préparés par intercalation en voie fondue en utilisant un procédé conventionnel d'extrusion des polymères. Les granulés de PLA et la C30B sont mélangés en utilisant une extrudeuse contrarotative (Brabender DSK, diamètre de vis = 41 mm et $L/D = 7,5$). Les températures des trois zones de chauffe sont $175^\circ\text{C}/180^\circ\text{C}/185^\circ\text{C}$. La vitesse de rotation des vis est maintenue à 25 tours par minute. Le jonc récupéré en sortie de filière est ensuite mis sous forme de granulés. Quatre mélanges ont été réalisés : PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B, PLA / 3 % C30B, PLA / 4 % C30B (les pourcentages expriment des taux massiques).

L'étude sur l'influence de la vitesse d'extrusion sur la morphologie des PLA nanocomposites a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse corotative (Thermo Haake, diamètre de vis = 16 mm, $L/D = 25$). Les températures des cinq zones de chauffe sont $140^\circ\text{C}/160^\circ\text{C}/170^\circ\text{C}/180^\circ\text{C}/190^\circ\text{C}$. Deux vitesses ont été utilisées : 50 et 150 tours par minute. Trois charges différentes ont été mélangées au PLA, à hauteur de 4 % en masse : la C30B, la C25A et la B104.

Les PLA nanocomposites plastifiés ont également été extrudés à l'aide de l'extrudeuse corotative. Contrairement aux mélanges précédents, les différents composants ne sont pas tous introduits dans la trémie d'alimentation principale. Le PLA et la charge (C30B) sont introduits par une première trémie d'alimentation, alors que le plastifiant (DOA) est ajouté par une seconde trémie située au milieu de l'extrudeuse (cf **Figure 14**). Cette méthode a été choisie afin d'assurer une intercalation du PLA entre les feuillets de la C30B dans un premier temps, et ensuite pour plastifier le mélange PLA/C30B. Si tous les composants sont introduits ensemble, il y a une compétition entre les chaînes de PLA et le plastifiant pour s'insérer entre les feuillets de la C30B^{35,37}. Les molécules de plastifiant étant plus courtes que les chaînes de PLA, elles ont la possibilité de s'insérer plus facilement entre les feuillets de la C30B. Le

plastifiant serait alors préférentiellement localisé entre les feuillets et ne serait donc plus disponible pour plastifier le PLA.

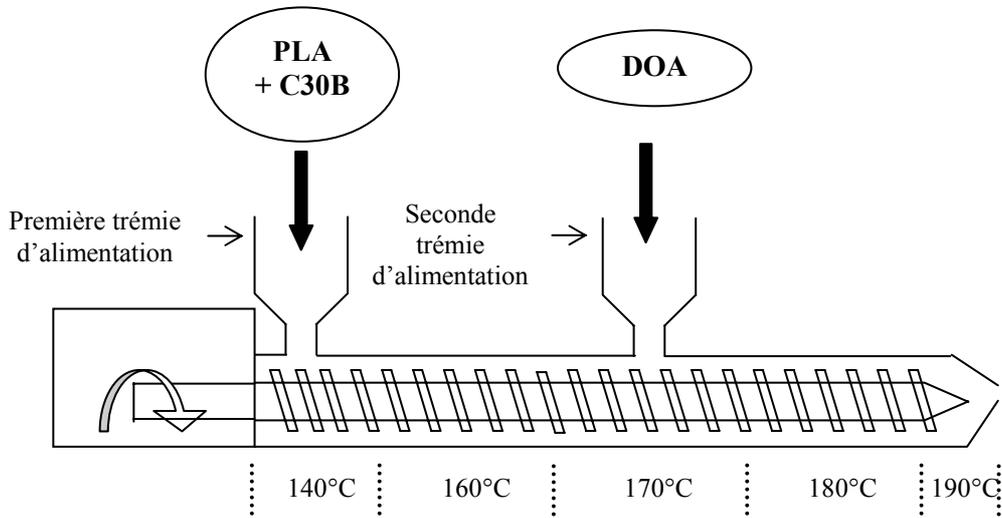


Figure 14 : Extrusion du PLA nanocomposite plastifié

Mélange par malaxage

Des PLA nanocomposites plastifiés ou non ont également été réalisés par malaxage. Le malaxeur (Thermo Haake) possède une chambre de mélange de 60 cm³ et deux rotors (cf *Figure 15*). Huit mélanges ont été mis en oeuvre dans des conditions décrites ci-dessous :

- | | | |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> • PLA seul • PLA / 4 % C30B • PLA / 5 % DOA • PLA / 10 % DOA • PLA / 20 % DOA | } | <ul style="list-style-type: none"> • 3 minutes à 30 rpm (190°C) • Ajout de la charge ou du plastifiant • 3 minutes à 60 rpm |
| <ul style="list-style-type: none"> • PLA / 4 % C30B / 5 % DOA • PLA / 4 % C30B / 10 % DOA • PLA / 4 % C30B / 20 % DOA | } | <ul style="list-style-type: none"> • 2 minutes à 30 rpm (190°C) • Ajout de la charge et malaxage pendant 2 minutes à 60 rpm • Ajout du plastifiant et malaxage pendant 2 minutes à 60 rpm |



Figure 15 : Malaxeur Thermo Haake utilisé pour les mélanges PLA / 4 % C30B / DOA

II.3) Techniques de caractérisation

II.3.1) Analyse de la morphologie des nanocomposites

Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse morphologique par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisant une radiation $\text{Cu}(K_\alpha)$ (longueur d'onde : 1,5406 Å) à température ambiante pour une gamme de 2-theta comprise entre 1,5 et 30°, avec un pas de 0,04° et une vitesse de balayage de 2°/min. Grâce à la position des pics, les caractéristiques d'espacement des feuillets vont pouvoir être déduites en utilisant l'équation de Bragg :

$$d = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta)}$$

d représentant la distance inter-feuillets, λ la longueur d'onde du rayon incident et θ l'angle d'incidence.

La largeur du pic de diffraction permet également de calculer la taille de la particule que forment les feuillets, en utilisant l'équation de Scherrer :

$$h = \frac{0,9 \times \lambda}{B \times \cos(\theta)}$$

h représentant la taille de la particule formée par les feuillets, λ la longueur d'onde du rayon incident, B la largeur à mi hauteur du pic de diffraction et θ l'angle d'incidence.

Ces deux données permettent donc de déduire le nombre de feuillets constituant la particule :

$$n_f = \frac{h}{d} + 1$$

Où n_f représente le nombre de feuillets constituant les particules d'argile, h la hauteur des particules déduites de l'équation de Scherrer et d la distance inter-feuillets.

Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les images de microscopie électronique à transmission ont été obtenues avec un appareil Philips CM100 à 100 kV. Les échantillons d'une épaisseur de 70 à 80 nm, sont préparés à l'aide d'un ultramicrotome de type Reichert Jung Ultracut 3E, FC4E, à une température de -130°C.

II.3.2) Calorimétrie différentielle à balayage (MDSC)

L'étude de la cinétique de cristallisation des PLA nanocomposites a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre I, paragraphe II.3.2. En ce qui concerne les mélanges plastifiés, la cinétique de cristallisation étant trop rapide afin d'être suivie en DSC, les transitions thermiques des échantillons ont été analysées par DSC modulée dans les conditions suivantes : après avoir effacé l'histoire thermique de l'échantillon, celui-ci subit un cycle de chauffe dans les conditions suivantes : vitesse de chauffe de 5°C/min, amplitude de modulation de 0,769 °C et une période 60 secondes.

II.3.3) Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées en utilisant un appareil TA 2050 Instruments à 10°C/min sous un flux d'air (50 ml/min). Les granulés d'environ 10 mg sont placés dans un creuset en platine. Dans le cas d'analyse de mélange, les courbes de différence de masses résiduelles sont aussi présentées. Ces courbes représentent la différence entre les courbes expérimentales et théoriques. Elles sont obtenues de la façon suivante :

$$\Delta(T) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{th}}(T)$$

$M_{\text{exp}}(T)$ = courbe thermogravimétrique expérimentale du mélange

$M_{\text{th}}(T)$ = courbe thermogravimétrique théorique du mélange. Elle est calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et des additifs en fonction de la température, pondérées par leur concentration :

$$M_{\text{th}}(T) = x.M_{\text{PLA}}(T) + y.M_{\text{C30B}}(T) + z.M_{\text{DOA}}(T), x + y + z = 1$$

$M_{\text{PLA}}(T)$: courbe thermogravimétrique du PLA

$M_{C30B}(T)$: courbe thermogravimétrique de la C30B

$M_{DOA}(T)$: courbe thermogravimétrique du DOA

x, y, z : taux massiques respectifs du PLA, de la C30B et du DOA (pour les échantillons non plastifiés, $z = 0$)

Les courbes de différence de masse permettent l'observation d'éventuelles interactions entre les différents composants d'un mélange et les conséquences sur la stabilité thermique du polymère.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1) Influence de la quantité de C30B sur les propriétés des mélanges PLA/C30B

Quatre mélanges ont été réalisés en extrudeuse contrarotative : PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B, PLA / 3 % C30B, PLA / 4 % C30B (les pourcentages expriment des taux massiques). Ces mélanges sont notés, respectivement, N₁, N₂, N₃ et N₄. Les caractéristiques de ces mélanges sont dans un premier temps étudiées : morphologie du composite obtenu, influence sur la cinétique de cristallisation et sur la stabilité thermique du matériau.

III.1.1) Analyse de la morphologie du mélange N₄

La morphologie du nanocomposite N₄ a été observée dans un premier temps par DRX. La courbe de DRX montre qu'une structure de type intercalée peut être suggérée (cf *Figure 16*). Le pic caractéristique de la C30B localisée à 4,76° est déplacé vers des valeurs de 2 θ plus faibles, c'est-à-dire 2,51°. Pour la C30B et N₄, la distance inter-feuillets est respectivement de 1,85 nm et 3,51 nm. Cela représente donc une augmentation de la distance inter-feuillets, d , de 1,66 nm.

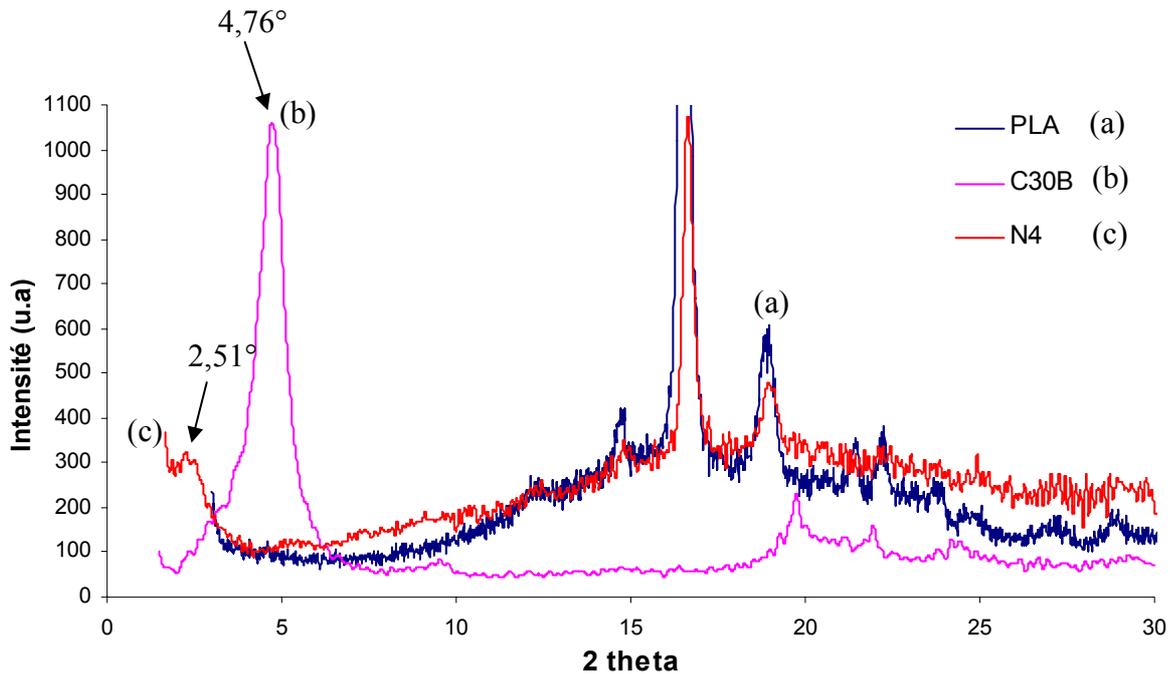


Figure 16 : Courbes de diffraction des rayons X du PLA, de C30B et N₄

La structure du nanocomposite N₄ a également été observée par MET (cf **Figure 17**). Les lignes noires représentent les feuillets de silicate de la C30B dont l'épaisseur est d'environ 1 nm. Sur la **Figure 17 a**, quelques feuillets sont complètement délamérés, et sont isolés. Mais des structures plutôt intercalées et des tactoïdes (amas de feuillets) peuvent également être observés (cf **Figure 17 b**). La structure du nanocomposite semble donc être plutôt intercalée/exfoliée. C'est généralement ce type de structure qui est obtenu lors du mélange PLA/argile par voie fondue^{34, 35}.

La dispersion des autres mélanges, N₁, N₂, N₃, n'a pas été étudiée. Mais nous pouvons émettre l'hypothèse que la dispersion des feuillets au sein de ces mélanges est similaire à celle de N₄.

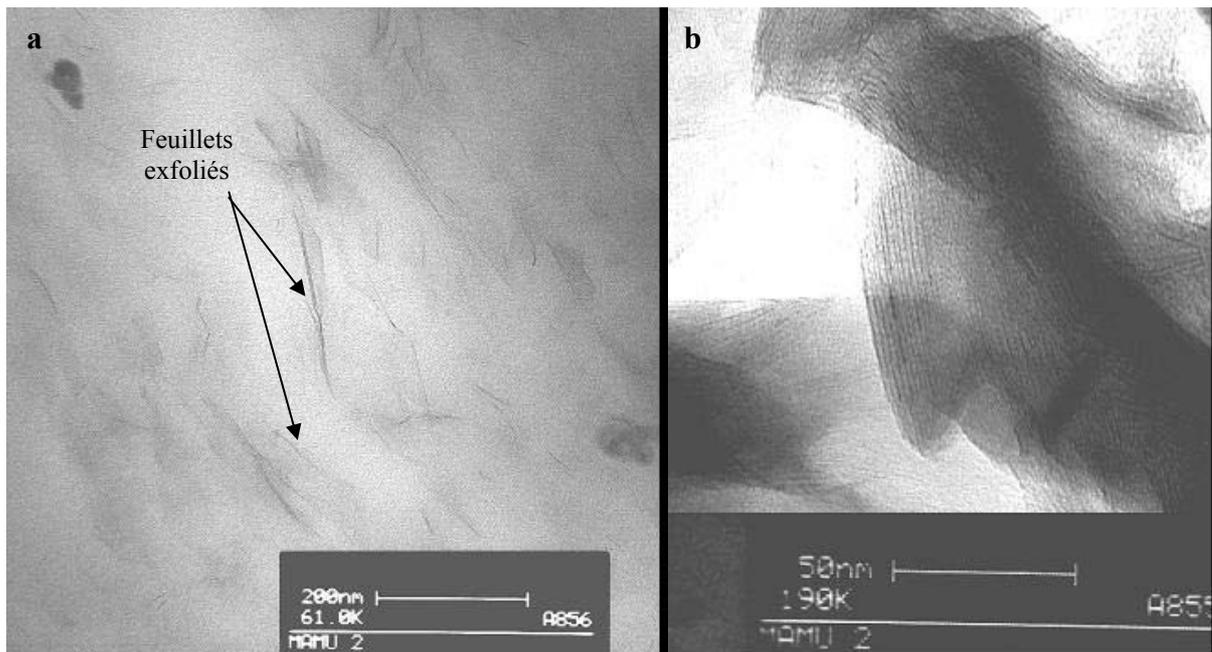


Figure 17 : Images de MET du mélange N4

III.1.2) Cinétique de cristallisation

Trois échantillons ont été analysés : le PLA, N₂ et N₄. Le PLA est connu pour avoir une cinétique de cristallisation très lente. Le processus de cristallisation n'a pu être suivi qu'à partir de 100°C (cf **Figure 18**). En dessous de cette température, aucune cristallisation ne s'est produite. Mais même si l'isotherme est réalisé à 120°C, la cinétique de cristallisation reste lente. La valeur de $t_{1/2}$ du PLA est de 45 minutes pour une température d'isotherme de 120°C (cf **Figure 19**). Cette valeur élevée est due à la faible cinétique de cristallisation du PLA, la constante de cinétique k n'étant que de $9,3 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (cf **Figure 20**). Il est possible d'accélérer cette cinétique en ajoutant un agent nucléant au PLA. Les argiles ont déjà montré une forte influence sur la cinétique de cristallisation du PLA, mais aussi sur d'autres types de polymères où elles jouent le rôle d'agent nucléant et favorisent la cristallisation^{35,41}. L'ajout de 2 % en masse de C30B accélère la cinétique de cristallisation. Les feuillets de silicate peuvent agir comme des agents nucléants, et provoquer la cristallisation des macromolécules de PLA. Il semble que cet effet de nucléation augmente avec la quantité de C30B. Plus la quantité de C30B est élevée dans la matrice PLA, plus l'effet nucléant observé est important (cf **Figure 19** et **Figure 20**). A 120°C, $t_{1/2}$ est divisé par 9 et 45 quand la quantité de C30B est respectivement de 2 et 4 % par rapport au PLA non chargé. Parallèlement, la constante de

cinétique k est multipliée par un facteur 7 et 43 lorsque le PLA est chargé avec respectivement 2 et 4 % de C30B.

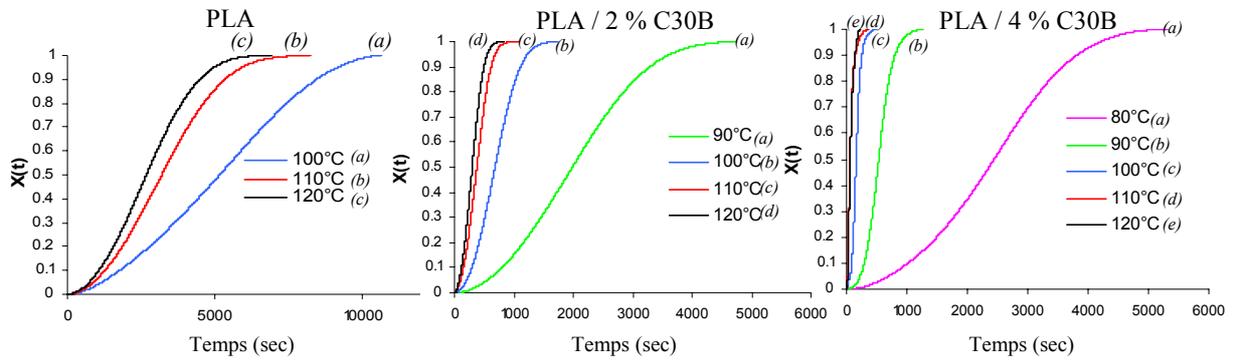


Figure 18 : Cristallinité relative en fonction du temps ($X(t)$) du PLA, N_2 et N_4

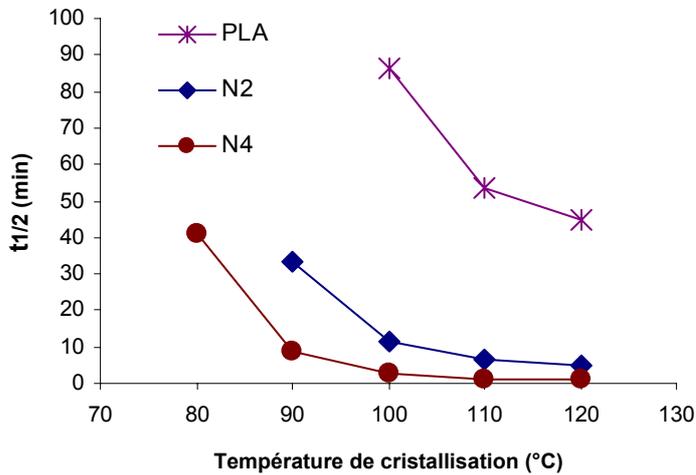


Figure 19 : Temps de demi cristallisation ($t_{1/2}$) en fonction de la température de cristallisation

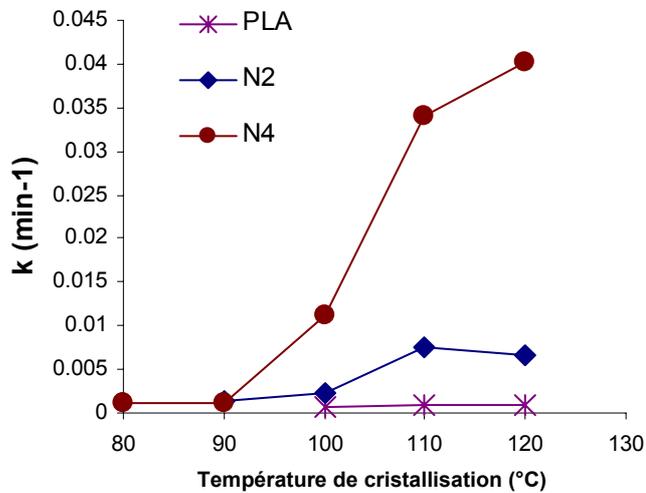


Figure 20 : Constante de cinétique en fonction de la température de cristallisation

III.1.3) Stabilité thermique

Les courbes thermogravimétriques du PLA, de la C30B et des PLA nanocomposites sont représentées sur la **Figure 21**. La C30B subit une perte de masse à partir de 190°C. Cette perte de masse correspond à la dégradation de l'ammonium quaternaire présent entre les feuillets de silicate. Le PLA et les PLA nanocomposites se dégradent en une étape. La dégradation commence approximativement à 310°C, et varie selon la quantité de C30B. Une amélioration de la stabilité thermique est clairement observable pour N₄.

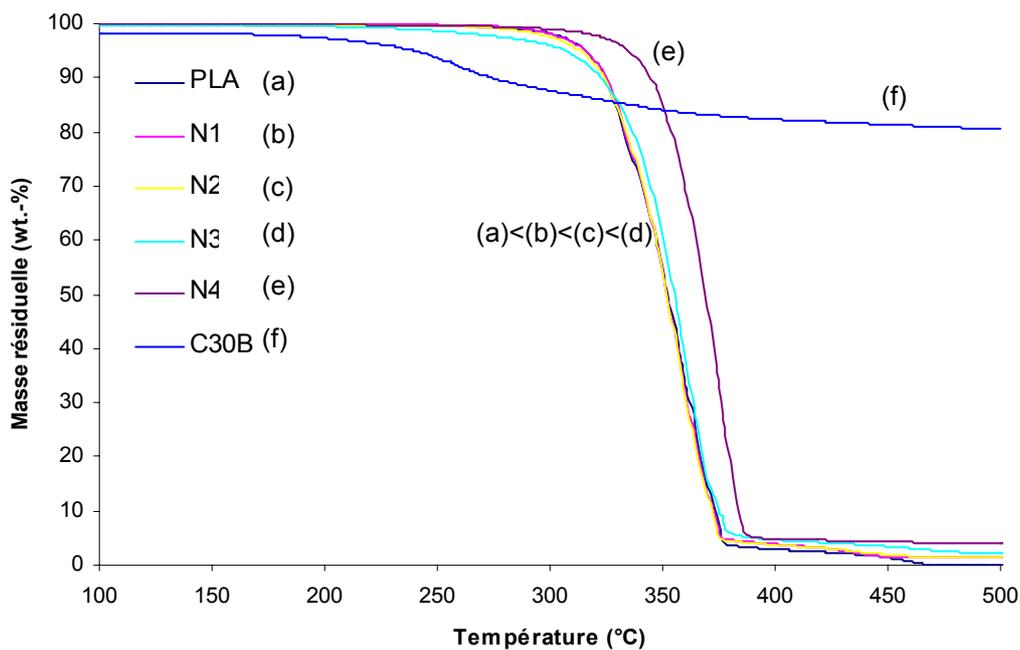


Figure 21 : Courbes thermogravimétriques du PLA et de N₁, N₂, N₃ et N₄

Afin de mieux estimer l'influence de la C30B sur la stabilité thermique du PLA, les courbes de différence de masses résiduelles sont représentées en **Figure 22**. Quelle que soit la quantité de C30B ajoutée au PLA, aucune interaction ne se produit entre la température ambiante et 300°C. Une légère déstabilisation est toutefois observée pour N₂ et N₃ entre 200 et 330°C. Une stabilisation de la matrice PLA est ensuite observée. La gamme de température de stabilisation varie selon la quantité de C30B. Plus la quantité de C30B est élevée, plus la plage de température où le PLA est stabilisé est grande. Cette stabilisation résulte des interactions du PLA avec la C30B. L'argile va permettre de retarder la diffusion et l'élimination des résidus volatils générés de la dégradation du PLA. Cet effet résulte de l'augmentation de la tortuosité du chemin de diffusion des gaz (cf **Figure 10**).

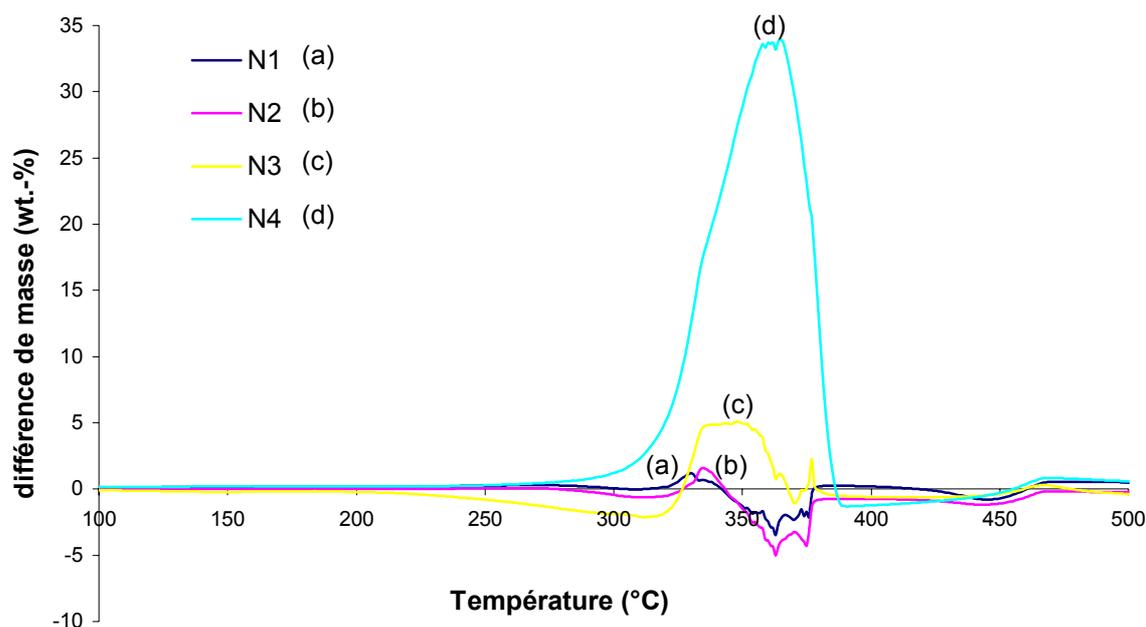


Figure 22 : Courbes de différence de masses résiduelles des PLA nanocomposites

III.1.4) Conclusion

Le mélange de la C30B et du PLA par extrusion permet d'obtenir des nanocomposites ayant une structure de type intercalée/exfoliée. La quantité de C30B incorporée va fortement influencer la cinétique de cristallisation, les feuillets de silicate jouant le rôle d'agent nucléant. Afin d'obtenir un effet stabilisant grâce à l'ajout de C30B, il est nécessaire d'ajouter 4 % en masse de C30B, comme le démontre l'étude thermogravimétrique des différents PLA nanocomposites.

III.2) PLA nanocomposites plastifiés

A température ambiante, le PLA est fragile et rigide. Une solution pour diminuer la Tg du PLA et de réduire par conséquent sa rigidité est de combiner le PLA avec un plastifiant. Celui-ci améliore notamment la déformation et la résilience. Le plastifiant peut également abaisser les températures de cristallisation et de fusion et augmenter la cinétique de cristallisation. Divers mélanges à base de PLA et PLA / 4 % C30B sont ainsi plastifiés à divers taux de plastifiants. Ces mélanges sont dans un premier temps réalisés à l'aide d'un malaxeur, puis par extrusion.

III.2.1) Mélange par malaxage

Divers mélanges à base de PLA, C30B et de plastifiant (DOA) sont réalisés par malaxage. Les compositions de ces mélanges sont rappelées ci-dessous (les pourcentages sont exprimés en taux massique) :

- PLA
- PLA / 4 % C30B
- PLA / 5 % DOA
- PLA / 10 % DOA
- PLA / 20 % DOA
- PLA / 4 % C30B / 5 % DOA
- PLA / 4 % C30B / 10 % DOA
- PLA / 4 % C30B / 20 % DOA

Les propriétés thermiques et thermogravimétriques sont dans un premier temps étudiées afin de sélectionner le mélange ayant les meilleures caractéristiques compatibles avec le filage (Nous verrons dans le chapitre III que le filage du PLA chargé avec 4 % de C30B est impossible, et que l'utilisation d'un plastifiant est alors nécessaire).

III.2.1.a) Stabilité thermique

Nous étudions ici les stabilités thermiques du PLA non chargé et plastifié à différents taux de plastifiant (cf **Figure 23**) et du PLA chargé et plastifié à différents taux de plastifiant (cf **Figure 24**).

Les échantillons plastifiés subissent une dégradation en deux étapes. Une perte de masse est observée à partir de 240°C, qui correspond à la volatilisation du plastifiant. Plus la quantité de plastifiant est importante, plus cette perte de masse est élevée (cf **Figure 23**). La seconde perte de masse correspond à la dégradation du PLA.

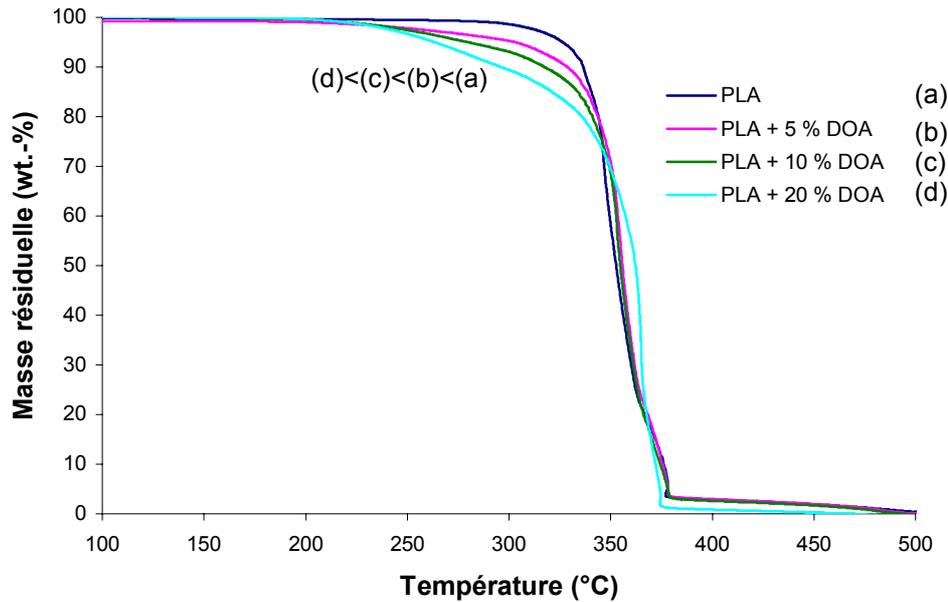


Figure 23 : Courbes thermogravimétriques du PLA et des PLA plastifiés

Pour les PLA nanocomposites (cf **Figure 24**), l'échantillon plastifié avec 20 % de DOA semble être un peu plus stable que celui à 10 % mais la différence n'est pas très significative puisque la dégradation de l'échantillon de PLA chargé plastifié à 10 % de DOA commence à 251°C, et à 258°C pour l'échantillon plastifié à 20 %. Par ailleurs, l'échantillon à 20 % de plastifiant présente des problèmes d'homogénéité qui se sont révélés dès le malaxage. Une partie du plastifiant n'était pas intégré à la matrice PLA. L'échantillon n'est donc pas réellement plastifié à 20 %.

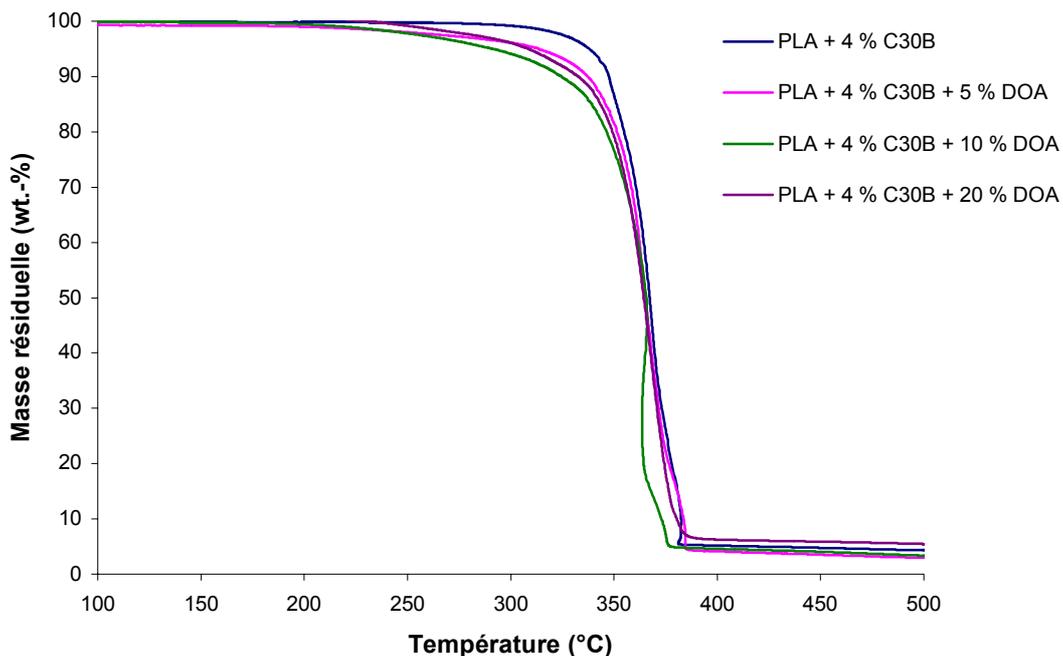


Figure 24 : Courbes thermogravimétriques du PLA nanocomposite et des PLA nanocomposites plastifiés

Quant à l'effet de la C30B, il s'avère que le PLA plastifié chargé est plus stable thermiquement que le PLA plastifié non chargé (cf **Figure 25**). La Cloisite permet d'augmenter la stabilité thermique du matériau. Les feuillets de la charge empêchent le dégagement des produits de dégradation, ce qui améliore la stabilité thermique.

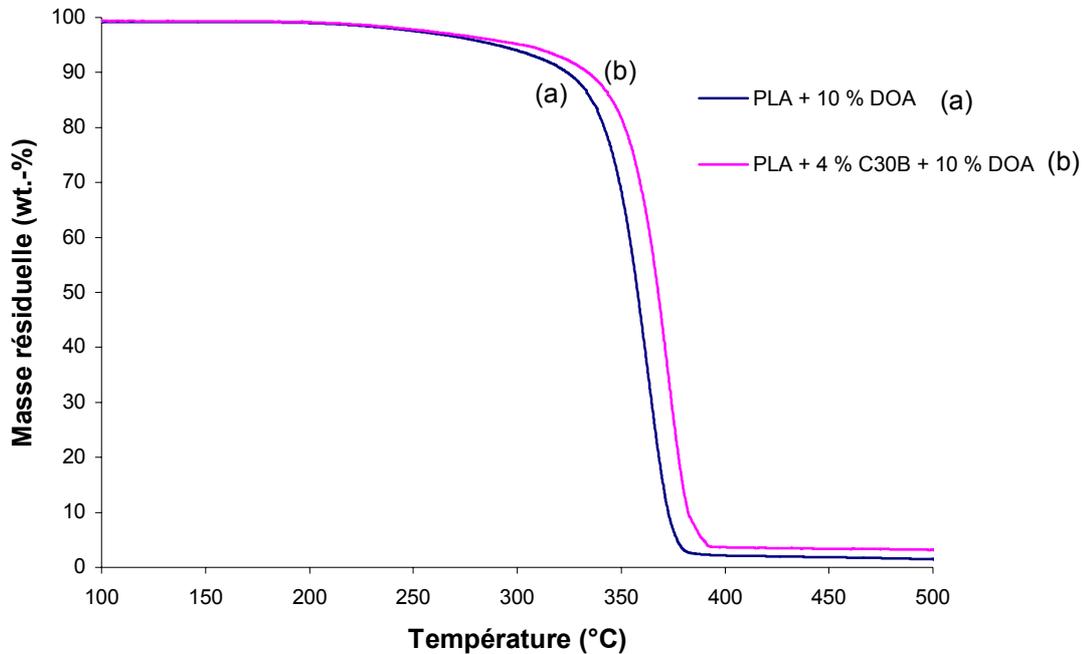


Figure 25 : Courbes thermogravimétriques du PLA plastifié et du PLA nanocomposite plastifié

III.2.1.b) Etude des transitions thermiques

La **Figure 26** ainsi que la **Figure 27** représentent respectivement les courbes DSC des mélanges PLA/DOA et PLA/DOA/C30B. Les courbes montrent clairement l'influence du plastifiant et des charges sur les transitions thermiques du PLA. Chaque transition thermique sera analysée dans les paragraphes suivants.

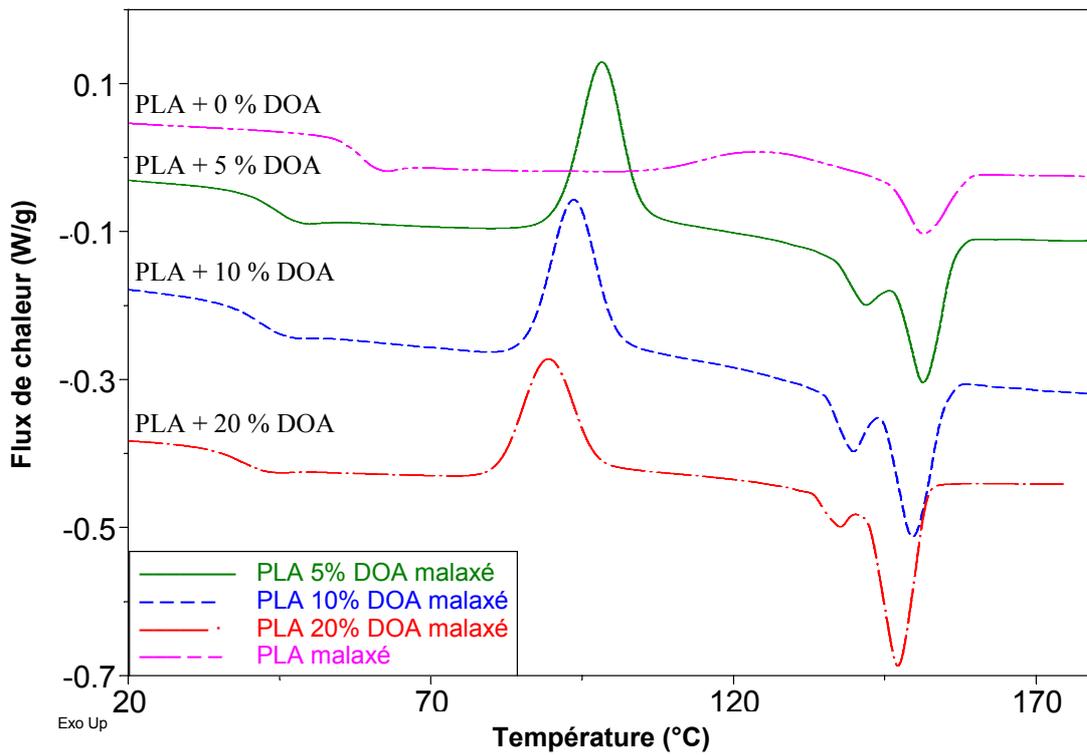


Figure 26 : Courbes DSC des mélanges PLA / DOA (seconde montée en température)

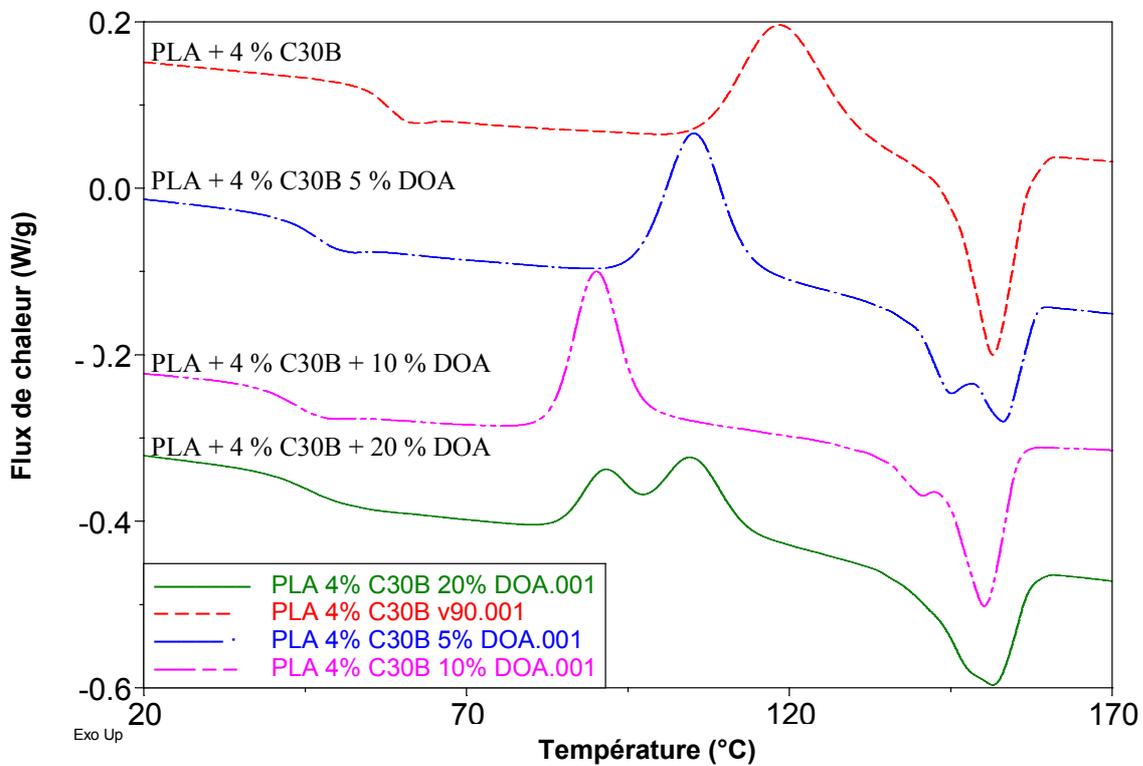


Figure 27: Courbes DSC des mélanges PLA / 4 % C30B / DOA (seconde montée en température)

Température de transition vitreuse des mélanges PLA / DOA et PLA / 4 % C30B / DOA

La **Figure 28** permet de démontrer l'influence de la charge et du plastifiant sur la température de transition vitreuse. En ce qui concerne la courbe du PLA plastifié, on observe une diminution constante de la température de transition vitreuse. Celle-ci passe de 60,8°C pour le PLA seul à 40,9°C pour le PLA / 20 % DOA. Cette diminution s'explique par l'amélioration de la mobilité moléculaire provoquée par l'augmentation de la concentration en plastifiant. Cet effet a déjà été observé pour d'autres plastifiants, comme le glycérol, le polyéthylène glycol, les oligomères d'acide lactique, mais aussi la triacétine, le citrate de tributyle ou de triéthyle, l'acétylcitrate de tributyle ou de triéthyle.

Toutefois, on peut observer l'effet inverse de la charge. En effet, celle-ci réduit la mobilité moléculaire des macromolécules insérées entre les feuillets ou aux alentours des feuillets. On observe donc logiquement une T_g supérieure lorsque les échantillons comportent 4 % de C30B. De plus, on peut penser qu'une partie du plastifiant s'est insérée entre les feuillets de la Cloisite 30B, cette partie de plastifiant n'est donc plus disponible pour jouer son rôle de plastifiant au sein de la matrice.

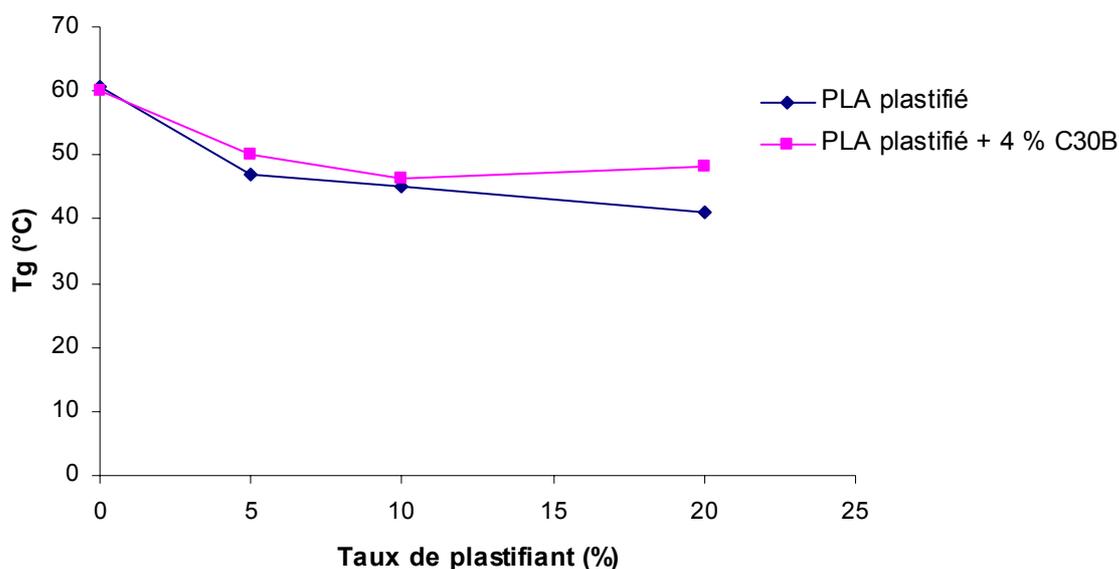


Figure 28 : Influence de la Cloisite 30B et du taux de plastifiant sur la T_g du PLA

Cristallisation froide des mélanges PLA / DOA et PLA / 4 % C30B / DOA

La **Figure 29** représente l'influence du taux de plastifiant sur la température de cristallisation froide du PLA et du PLA / 4 % C30B. La température de cristallisation froide a tendance à diminuer avec l'augmentation de plastifiant, que ce soit pour le PLA ou le PLA chargé. Ce phénomène est provoqué par l'amélioration de la mobilité moléculaire des chaînes

de PLA avec l'augmentation de la quantité de DOA, ce qui facilite la cristallisation du PLA à des températures plus basses.

Pour un taux de plastifiant nul, la température de cristallisation froide est plus faible pour le PLA chargé : ce phénomène s'explique par l'effet nucléant de la Cloisite 30B. Pour des taux de plastifiant de 5, 10 et 20 %, les températures de cristallisation froide du PLA et PLA / 4 % C30B sont équivalentes.

La **Figure 30** représente l'enthalpie de cristallisation froide du PLA et du PLA / 4 % C30B en fonction de la quantité de DOA. Pour un taux de plastifiant nul, le PLA ne cristallise que très légèrement (7,1 J/g), alors que pour le PLA / 4 % C30B, l'enthalpie de cristallisation froide atteint 25,6 J/g. Cette nette augmentation de l'enthalpie de cristallisation froide est une nouvelle fois provoquée par la Cloisite 30B qui joue le rôle d'agent nucléant.

Lorsque le taux de plastifiant augmente, on peut noter toutefois que l'enthalpie de cristallisation froide du PLA plastifié chargé reste légèrement inférieure à celle du PLA plastifié. Les chaînes de PLA peuvent se retrouver intercalées entre des feuillets de Cloisite 30B : leur mobilité et leur flexibilité sont donc diminuées, ce qui entrave la capacité du PLA à cristalliser.

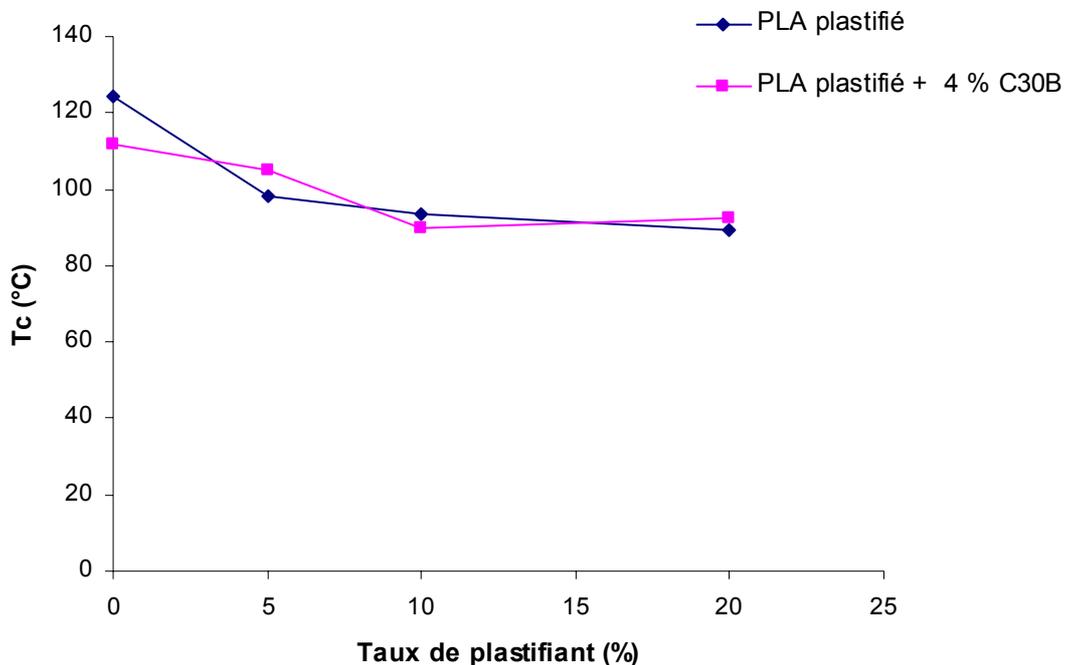


Figure 29 : Influence du taux de plastifiant sur la T_c froide du PLA et du PLA / 4 % C30B

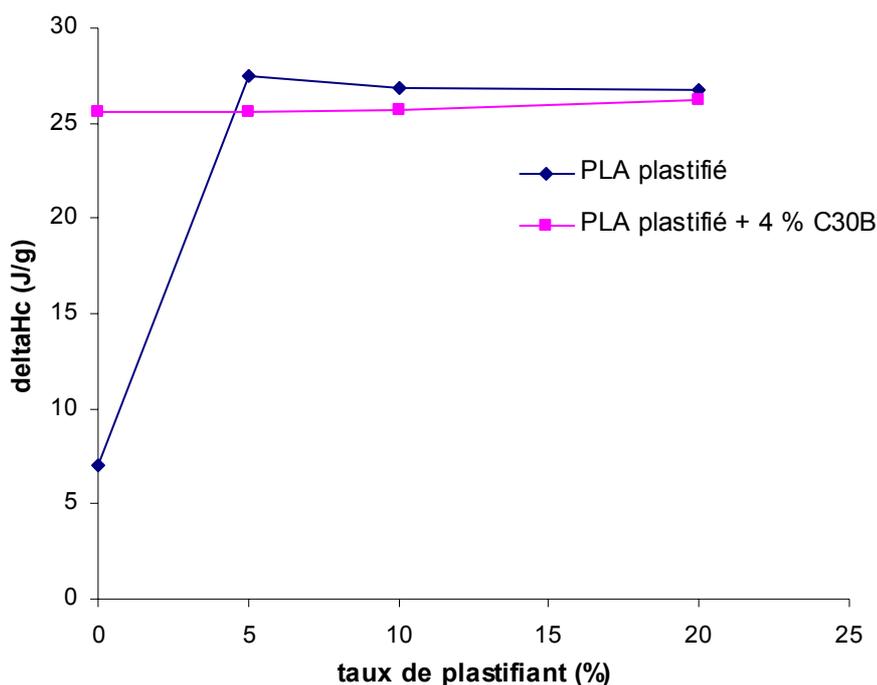


Figure 30: Influence du taux de plastifiant sur l'enthalpie de cristallisation froide du PLA et du PLA / 4 % C30B

Température et enthalpie de fusion des mélanges PLA / DOA et PLA / 4 % C30B / DOA

L'ajout de DOA entraîne d'importantes modifications au niveau de la fusion du PLA. Que ce soit pour le PLA plastifié (cf **Figure 26**) ou pour le PLA chargé plastifié (cf **Figure 27**), un second pic de fusion apparaît, juste avant le pic de fusion principale. La **Figure 31** représente la température de fusion du pic principale du PLA plastifié et du PLA / 4 % C30B plastifié. On peut noter une légère diminution de la température de fusion : Celle-ci passe de 151,6°C à 147,1°C au minimum. En ce qui concerne la **Figure 32**, celle-ci représente la température du second pic de fusion se trouvant juste avant le pic de fusion principal. Encore une fois, on observe une légère diminution de cette température de fusion.

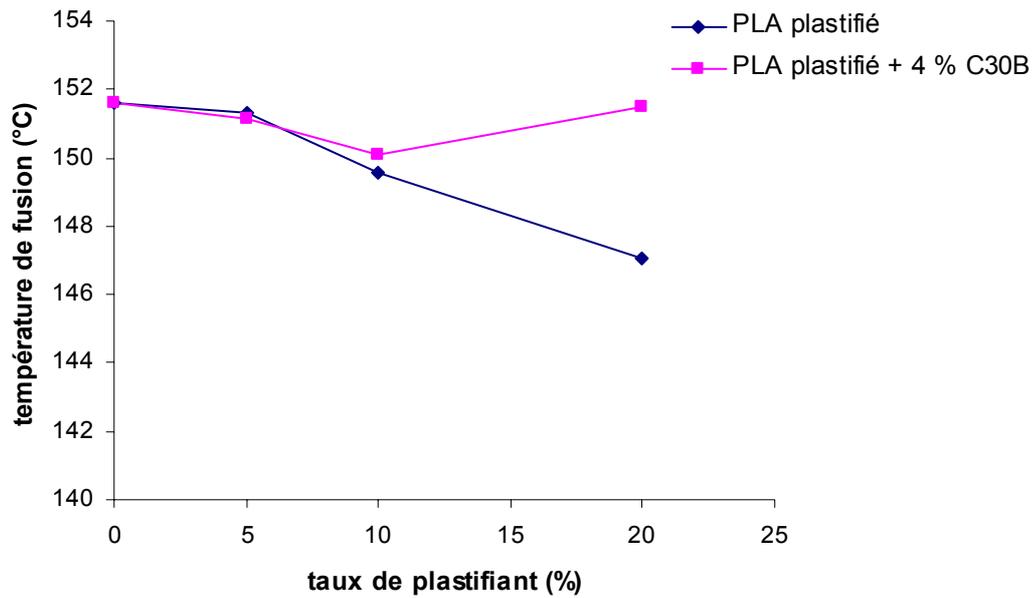


Figure 31 : Influence du taux de plastifiant sur la température de fusion du pic principale du PLA et du PLA / 4 % C30B

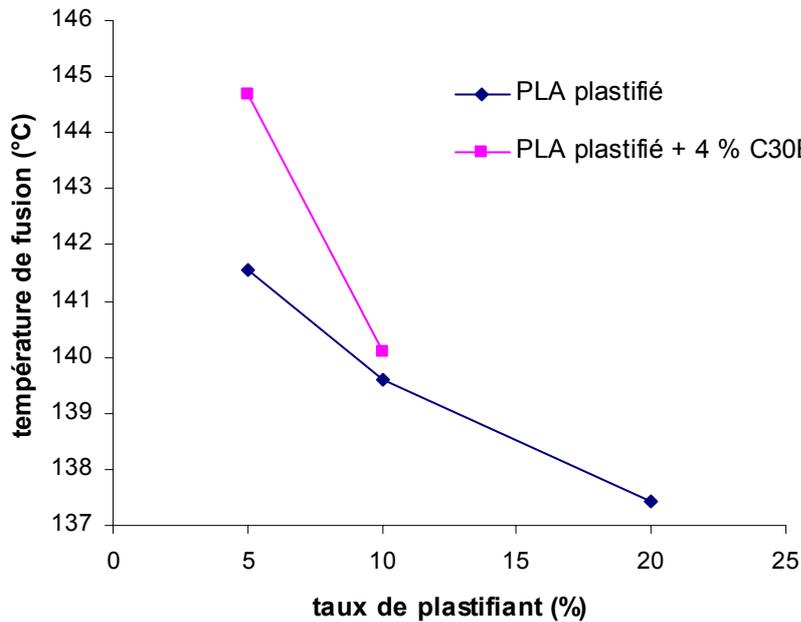


Figure 32 : Influence du taux de plastifiant sur la température de fusion du second pic du PLA et du PLA / 4 % C30B

La **Figure 33** représente l'enthalpie de fusion du PLA plastifié et du PLA / 4 % C30B plastifié en fonction du taux de plastifiant. A nouveau, on retrouve le rôle d'agent nucléant de

la C30B lorsque le taux de plastifiant est nul : l'enthalpie de fusion est de 8,2 J/g pour le PLA contre 27,4 J/g pour le PLA / 4 % C30B.

On peut noter également que l'enthalpie de fusion du PLA / 4 % C30B plastifié reste légèrement inférieure à celle du PLA plastifié. Comme pour l'enthalpie de cristallisation, ceci s'explique par la diminution de la mobilité des chaînes de PLA intercalées entre les feuillets de la Cloisite 30B, ce qui diminue donc la capacité du PLA à cristalliser. Par conséquent l'enthalpie de fusion est plus faible.

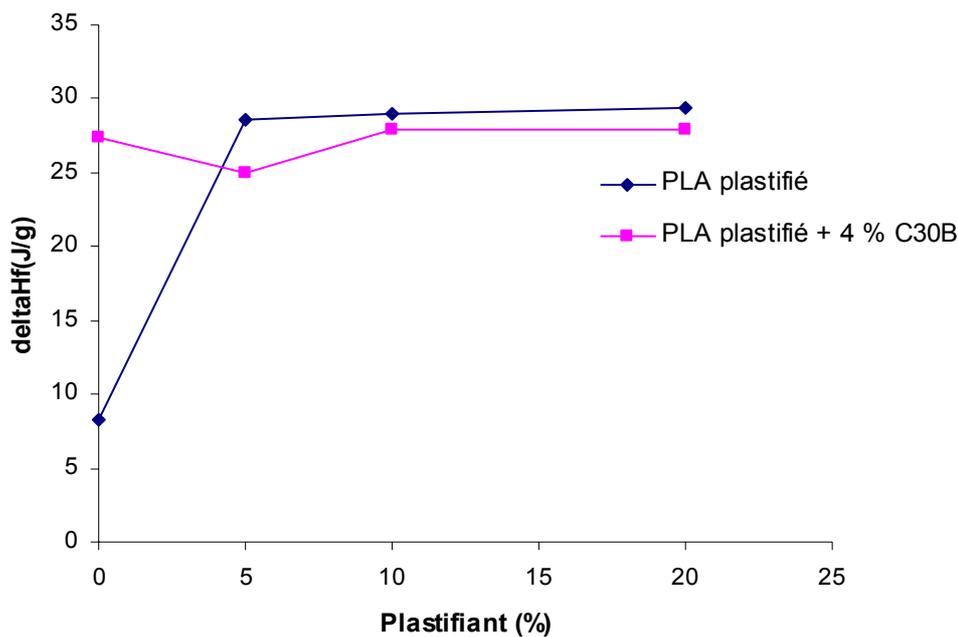


Figure 33 : Influence du taux de plastifiant sur l'enthalpie de fusion du PLA et du PLA / 4 % C30B

Les propriétés thermiques des différents mélanges plastifiés montrent que pour un taux de plastifiant de 10 %, on obtient une diminution des températures de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion. De plus, la stabilité thermique du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA ne subit pas une trop forte diminution par rapport au PLA non chargé grâce à l'effet des feuillets. Ce mélange est donc choisi afin d'être transformé par extrusion, la quantité de mélange à obtenir afin de filer étant de l'ordre du kilogramme.

III.2.2) Mélange par extrusion

Afin de produire une quantité plus importante du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, une extrudeuse bi vis corotative avec double entrée a été utilisée (cf *Figure 34*).

Le PLA est d'abord introduit avec la C30B par la première entrée afin d'assurer dans un premier temps le mélange PLA/C30B, avant d'ajouter le plastifiant par la seconde entrée. En effet, il est préférable d'ajouter le plastifiant en second : celui-ci risquerait de s'insérer d'abord entre les feuillets de la Cloisite 30B par rapport au PLA en raison de sa plus petite taille, et il ne serait donc plus disponible pour plastifier le PLA. Les caractéristiques de ce mélange sont alors étudiées : morphologie du nanocomposite et propriétés thermiques.



Figure 34 : extrudeuse bi vis corotative avec double entrée

III.2.2.a) Morphologie du nanocomposite

La courbe de diffraction X du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA ne présente qu'un très faible pic vers $2\theta = 6,4^\circ$ (cf **Figure 35**). Ce dernier est généralement observé en raison d'une faible quantité de sous-produits résultant d'une oxydation des doubles liaisons situées sur les longues chaînes carbonées de l'organomodifiant de la C30B. La DRX ne permet donc pas de conclure quant à la structure du nanocomposite. Soit la structure du nanocomposite est exfoliée, soit elle est désordonnée. La **Figure 36** représente la dispersion de la C30B dans le mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA. La **Figure 36a** révèle une dispersion plutôt homogène de la C30B. Des feuillets de silicate sont exfoliés, même si des tactoïdes sont encore observés, comme pour le mélange PLA / 4 % C30B. L'ajout de plastifiant ne permet donc pas d'éliminer totalement ces amas de feuillets.

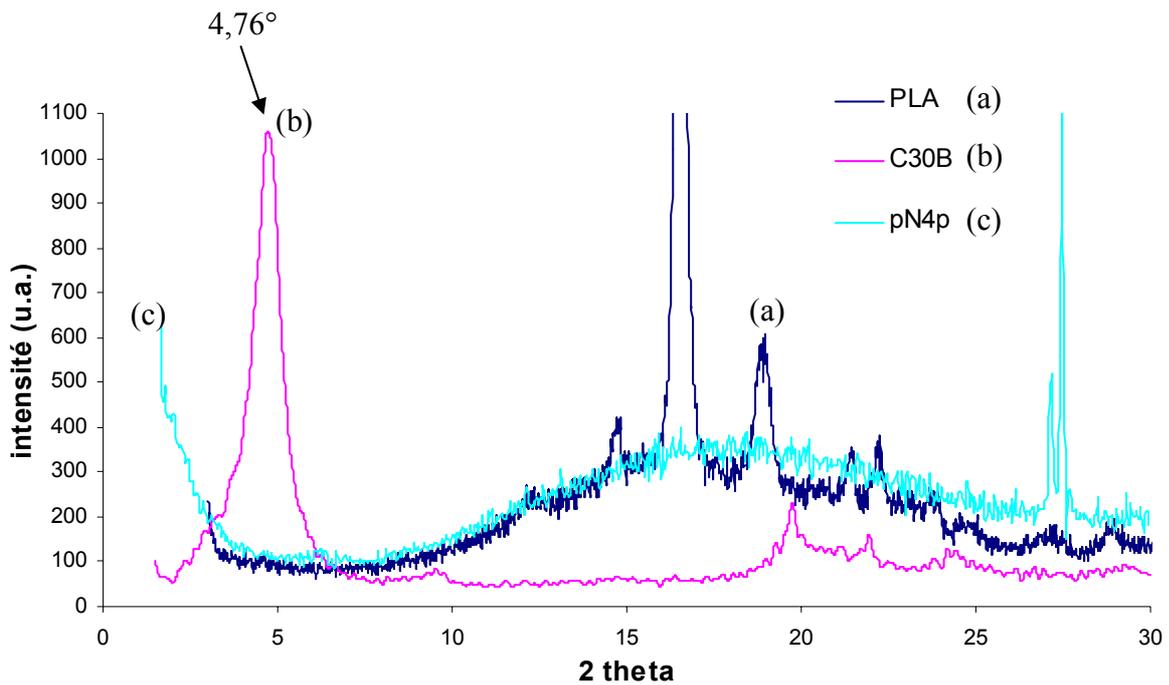


Figure 35 : Courbes de DRX du PLA, de C30B et du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA

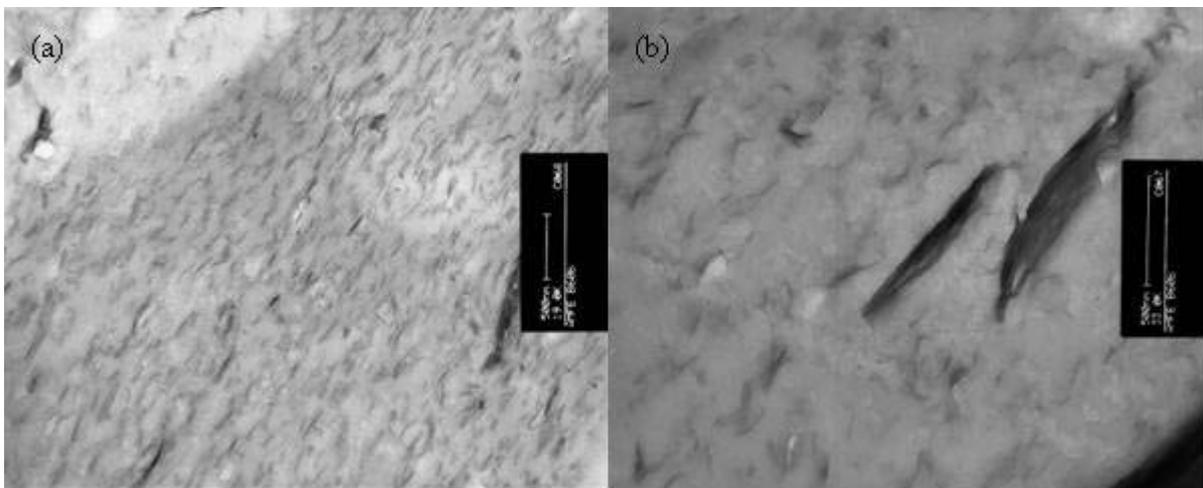


Figure 36 : Images de MET du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA à faible (500 nm) et fort (100 nm) grossissements (respectivement a et b)

III.2.2.b) Transitions thermiques du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA

Comme nous avons pu le constater avec les mélanges malaxés, le plastifiant tend à diminuer la température de transition vitreuse, la température de cristallisation froide et la température de fusion. Pour les mélange PLA / 10 % DOA et PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, les mêmes phénomènes sont observés (cf **Figure 37**). La T_g du PLA est approximativement

de 58,7°C, alors qu'elle est respectivement de 40,8°C et 44,2°C pour les mélanges PLA / 10 % DOA et PLA / 4 % C30B / 10 % DOA. Le plastifiant facilite également la cristallisation du PLA. Pour le PLA pur, la cristallisation froide n'est pas très bien définie. La cristallisation froide est plus précise et se produit à plus faible température quand le PLA est plastifié. La température de cristallisation froide du PLA est de 124,3°C. Celle-ci n'est que de respectivement 97,1°C et 91,7°C pour le PLA / 10 % DOA et PLA / 4 % C30B / 10 % DOA. Le DOA permet d'accélérer le processus de cristallisation. L'enthalpie de cristallisation froide du PLA n'est que de 8,01 J/g, et elle augmente jusqu'à respectivement 24,52 et 21,6 J/g pour le PLA / 10 % DOA et PLA / 4 % C30B / 10 % DOA.

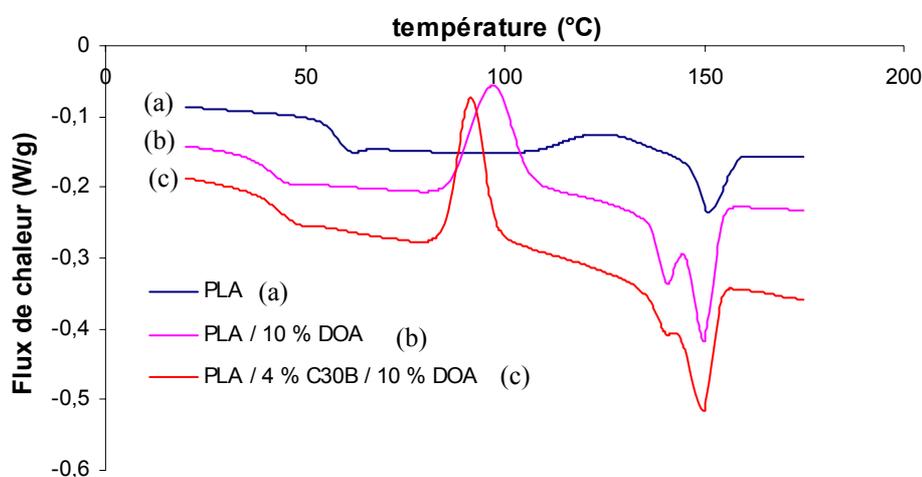


Figure 37 : Influence du plastifiant sur les transitions thermiques du PLA et PLA / 4 % C30B

III.2.2.c) Stabilité thermique

Les courbes thermogravimétriques du PLA, de la Cloisite 30B, du plastifiant (DOA), des mélanges extrudés PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 10 % DOA sont représentées en **Figure 38**. Comme pour les mélanges malaxés, une meilleure stabilité du mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA est observée. Les courbes de différence de masses résiduelles confirment cette observation (cf **Figure 39**). Entre 180 et 370°C, une stabilisation du mélange PLA / 4 % C30B est mise en évidence. Entre 180 et 300°C, cela correspond à la volatilisation plus lente du plastifiant, celui-ci étant piégé dans la matrice polymère. Ce phénomène est également observé pour le mélange PLA / 10 % DOA, où une stabilisation du matériau est enregistrée entre 180 et 340°C. En ce qui concerne la stabilisation entre 300 et 370°C, elle correspond à l'effet stabilisant de l'argile. Un effet déstabilisant est observé entre 340 et 380°C pour le mélange PLA / 10 % DOA. Dans le cas du PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, cet effet ne se produit qu'entre 370 et 380°C, en raison de la présence de la charge.

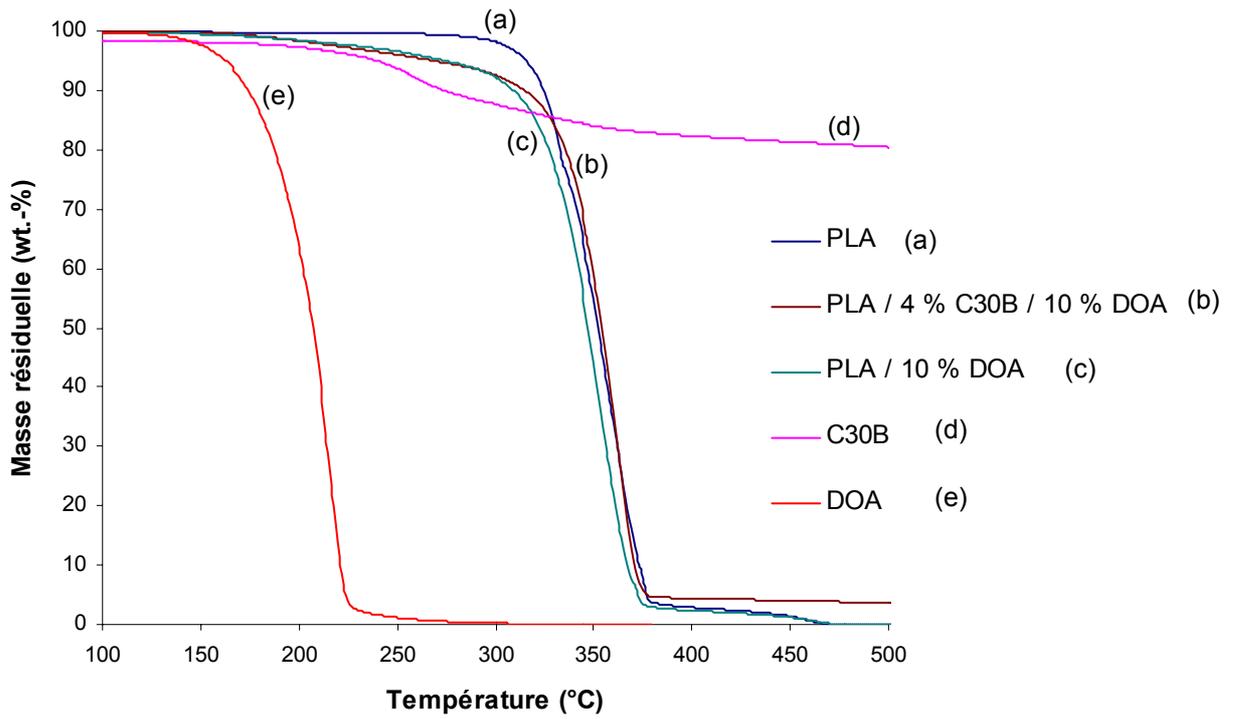


Figure 38 : Courbes thermogravimétriques du PLA, du PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, du PLA / 10 % DOA, de C30B et du DOA

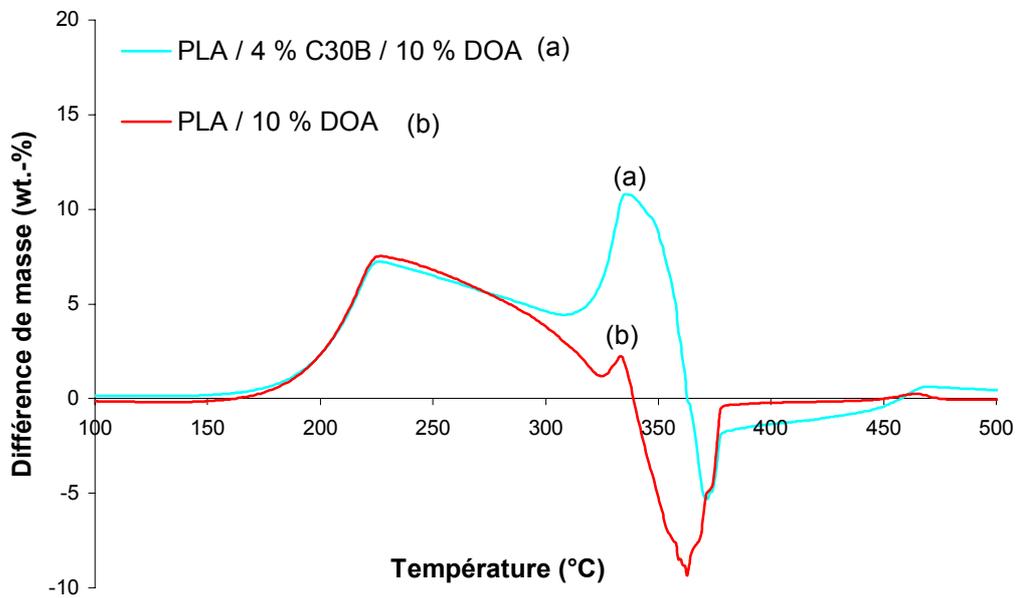


Figure 39 : Courbes de différence de masses résiduelles du PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et du PLA / 10 % DOA

III.2.3) Conclusion

L'ajout d'un plastifiant au PLA ou au PLA nanocomposite par malaxage à différents taux a permis de mettre en évidence une modification des propriétés thermiques. Les différentes températures de transition (T_g , T_c , T_f) ont tendance à diminuer. L'ajout d'un plastifiant entraîne une diminution de la stabilité thermique du PLA, mais cet effet est moindre en présence de C30B qui permet de stabiliser thermiquement le mélange. L'ajout de 10 % de plastifiant permettant d'obtenir une modification notable des propriétés, c'est ce mélange qui est choisi afin d'être réalisé par extrusion et qui sera ensuite filé.

III.3) Influence de la vitesse d'extrusion sur les propriétés des mélanges PLA/argile

La vitesse d'extrusion est un paramètre essentiel afin de disperser de manière optimale une argile au sein d'une matrice polymère. La vitesse d'extrusion conditionne le taux de cisaillement et le temps de résidence du polymère au sein de l'extrudeuse. Plus la vitesse d'extrusion est lente, plus le taux de cisaillement est faible et plus le temps de résidence est long, et inversement. Diverses argiles ont donc été mélangées par extrusion à des vitesses différentes (50 et 150 tours par minute, extrudeuse corotative). Ces argiles sont les Cloisite[®] 30B et 25A, ainsi que la Bentone[®] 104. La différence de ces argiles se situe au niveau de l'organomodifiant présent entre les feuillets de l'argile. Les organomodifiants sont représentés ci-dessous :

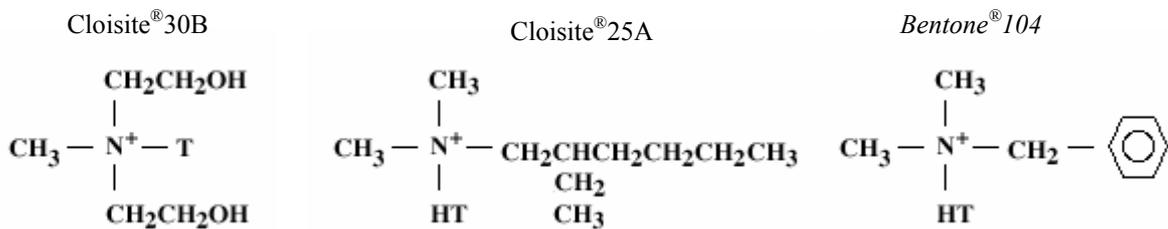


Figure 40 : Organomodifiants des argiles utilisées (T = longue chaîne carbonée)

III.3.1) Influence de la vitesse d'extrusion sur la morphologie du nanocomposite

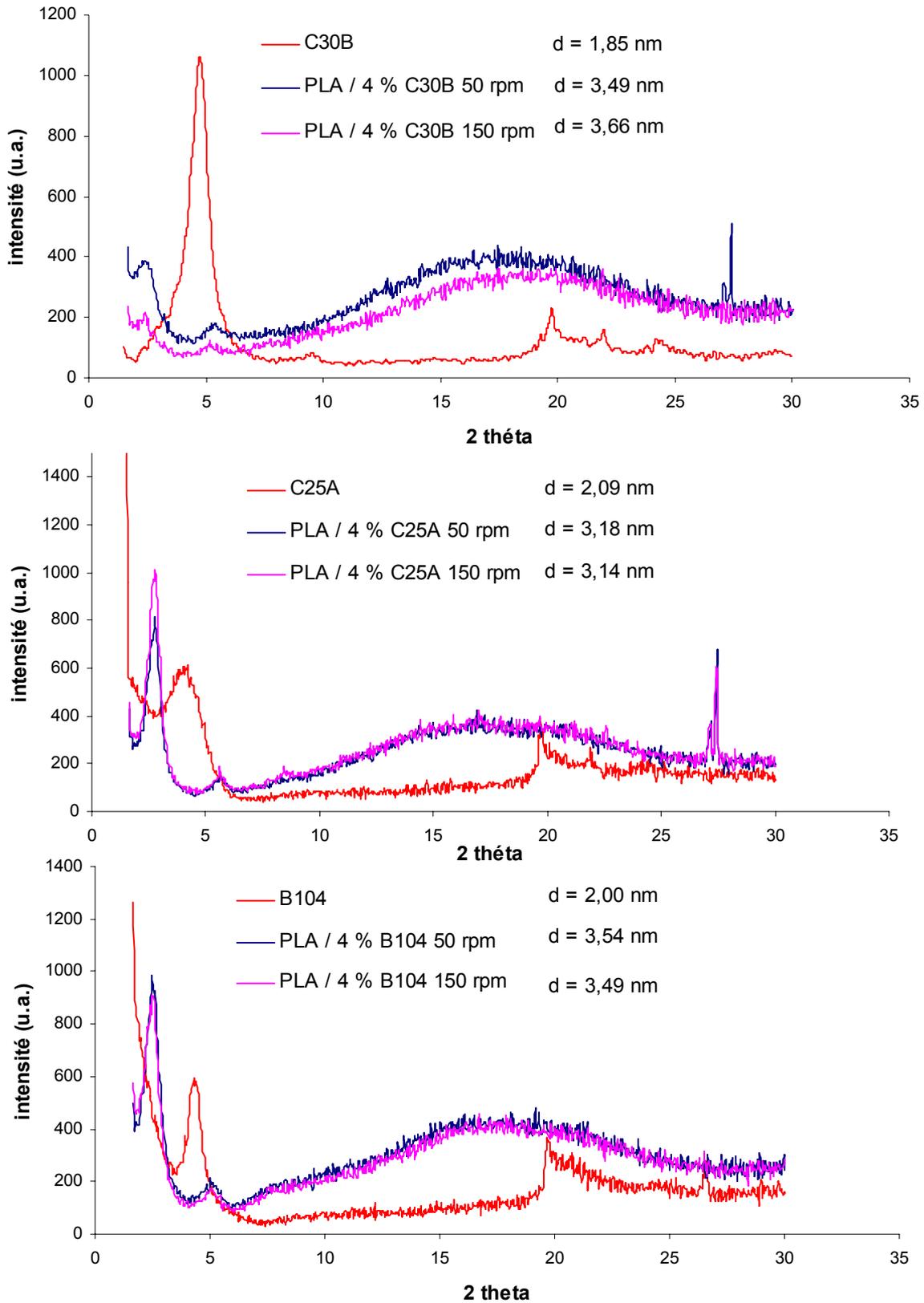
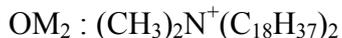
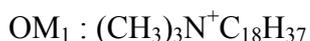


Figure 41 : Courbes DRX des mélanges PLA/C30B, PLA/C25A et PLA/B104 extrudés à 50 et 150 tours par minute

La morphologie des différents mélanges a été étudiée par DRX (cf **Figure 41**). Pour les trois argiles, un déplacement des pics relatifs à la distance inter-feuillets vers des angles plus faibles est observé, ce qui est caractéristique d'une augmentation de la distance inter-feuillets. Pour les mélanges PLA / C25A et PLA / B104, la vitesse d'extrusion ne semble pas influencer la distance inter-feuillets. Pour la C25A, d passe de 2,09 nm à 3,18 et 3,14 nm pour des vitesses d'extrusion respectivement de 50 et 150 rpm. Pour la B104, d passe de 2,00 nm à 3,54 et 3,49 nm pour des vitesses d'extrusion respectivement de 50 et 150 rpm. En revanche, une légère différence est observée pour les mélanges réalisés avec la C30B. Ici, d passe de 1,85 nm à 3,49 et 3,66 nm pour des vitesses d'extrusion respectivement de 50 et 150 rpm. Le mélange PLA/C30B réalisé à des taux de cisaillement élevés entraîne donc une augmentation de l'espace inter-feuillets légèrement plus importante.

Nam *et al.*⁴⁰ ont également étudié l'influence du type de charge sur la distance inter-feuillets, mais sans cisaillement. Les charges et le PLA sont mélangés à température ambiante et mis ensuite sous forme de plaques à 190°C pendant des périodes de temps différentes. La variation de la distance inter-feuillets est alors suivie par DRX. Trois types de charges sont utilisés, chacune ayant un organomodifiant différent :



Cette étude met en évidence une augmentation de l'espace inter-feuillets de chaque charge avec la durée du traitement thermique. Mais cette augmentation est plus lente dans le cas de l'organomodifiant possédant des fonctions hydroxyle (OM₃). Or, nous avons pu également constater par extrusion que l'espace inter-feuillets de la charge possédant des fonctions hydroxyles (C30B) augmentait de façon plus importante pour des taux de cisaillement élevés. Les interactions entre les groupes hydroxyle présents sur l'organomodifiant et les fonctions carbonyle du PLA retardent probablement l'insertion et la diffusion des chaînes de PLA dans l'espace inter-feuillets.

La forme du pic peut également donner des indications sur le nombre de feuillets composant la particule primaire. Le nombre de feuillets a donc été calculé en combinant les équations de Bragg et Scherrer (cf **Figure 42**). La vitesse d'extrusion ne semble pas avoir d'influence sur le nombre de feuillets constituant la particule primaire, contrairement au type d'organomodifiant. En effet, l'organomodifiant porteur de fonctions hydroxyle (C30B) permet d'obtenir des particules dans le mélange ayant un nombre de feuillets plus faible. Ces particules ont un nombre de feuillets compris entre 2 et 3, contrairement aux mélanges

réalisés avec les autres charges où le nombre de feuillets est compris entre 3 et 5. Ici, les interactions entre les fonctions hydroxyle de l'organomodifiant et carbonyle du PLA permettent de diminuer le nombre de feuillets constituant la particule primaire. Ces interactions vont donc permettre un cisaillement plus efficace lors de l'extrusion.

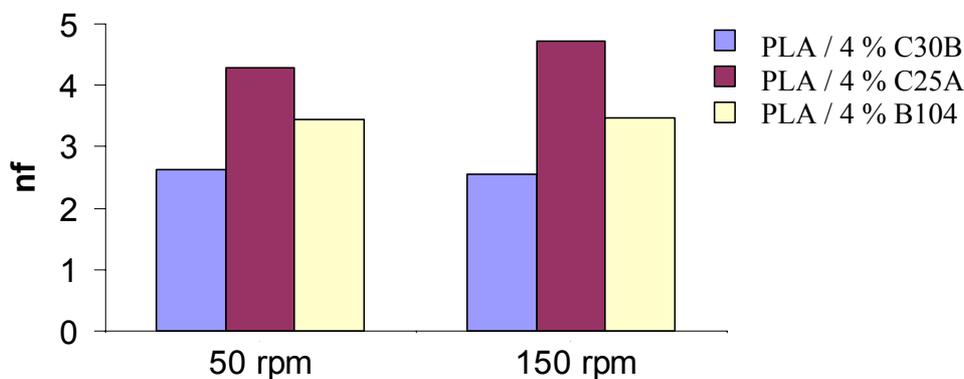


Figure 42 : Nombre de feuillets constituant la particule primaire dans chaque mélange extrudé à 50 ou 150 rpm

La vitesse d'extrusion influence donc la morphologie du PLA nanocomposite lorsque l'organomodifiant porte des fonctions hydroxyle, ce qui est le cas pour la C30B. Deux effets sont alors observés. Le premier est une insertion et une diffusion plus lente des chaînes de PLA en raison des interactions des fonctions hydroxyle de la C30B et carbonyle du PLA. Il est donc nécessaire d'utiliser des conditions d'extrusion poussées lors du mélange du PLA avec la C30B. Mais ces interactions permettent, dans un second temps, de diminuer le nombre de feuillets empilés qui constituent les particules de C30B.

III.3.2) Stabilité thermique

La stabilité thermique des différents PLA nanocomposites est mesurée par thermogravimétrie à 10°C/min sous air. La **Figure 43** représente les courbes thermogravimétriques du PLA et des PLA nanocomposites. La dégradation de ces nanocomposites se déroule en une seule étape, comme nous avons déjà pu le constater auparavant. Les mélanges réalisés avec la C30B et la B104 à faible vitesse d'extrusion (50 rpm) ne permettent pas d'obtenir une stabilité thermique optimale. Afin de mieux analyser l'effet de la charge sur la stabilité thermique du PLA, les courbes de différence de masses résiduelles sont représentées en **Figure 44**.

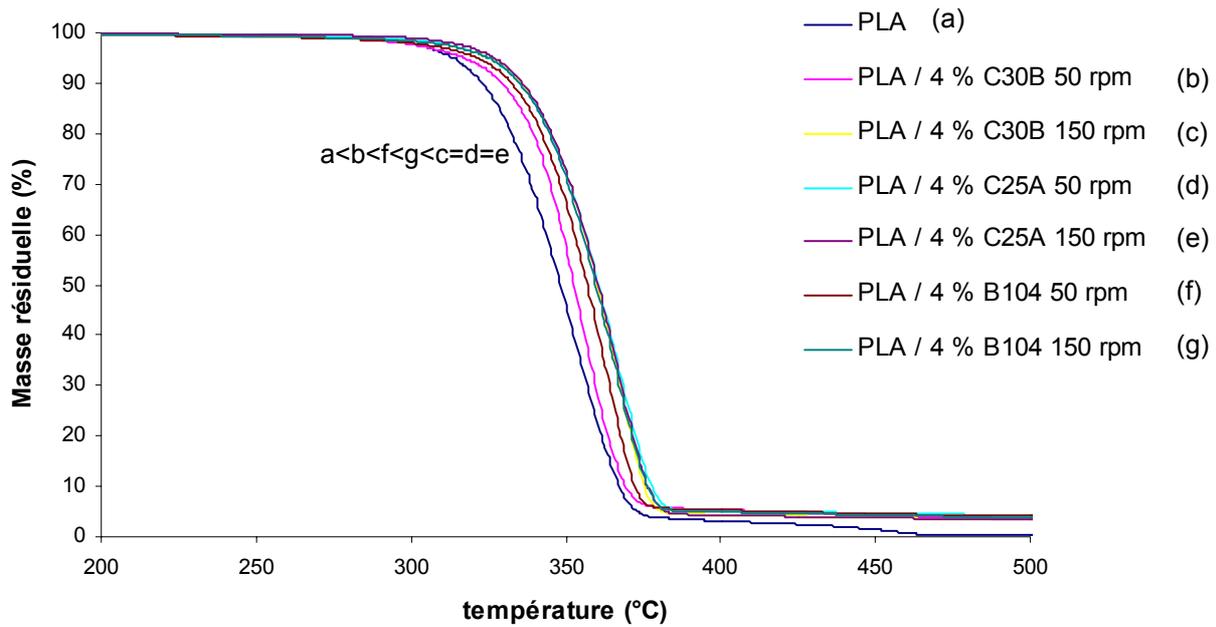


Figure 43 : Courbes thermogravimétriques du PLA et des PLA nanocomposites extrudés à 50 et 150 rpm

Les courbes de différences de masses résiduelles permettent de mettre en évidence que le mélange PLA/C30B extrudé à 50 rpm présente une amélioration de la stabilité thermique plus faible par rapport aux autres mélanges. Il y aurait donc une corrélation entre l'amélioration de la stabilité thermique et la dispersion de l'argile au sein du PLA. L'amélioration de la stabilité thermique est expliquée par l'augmentation de la tortuosité du chemin que doivent emprunter les composés générés lors de la dégradation. Donc meilleure est la dispersion, plus grande est la tortuosité et meilleure est la stabilité thermique.

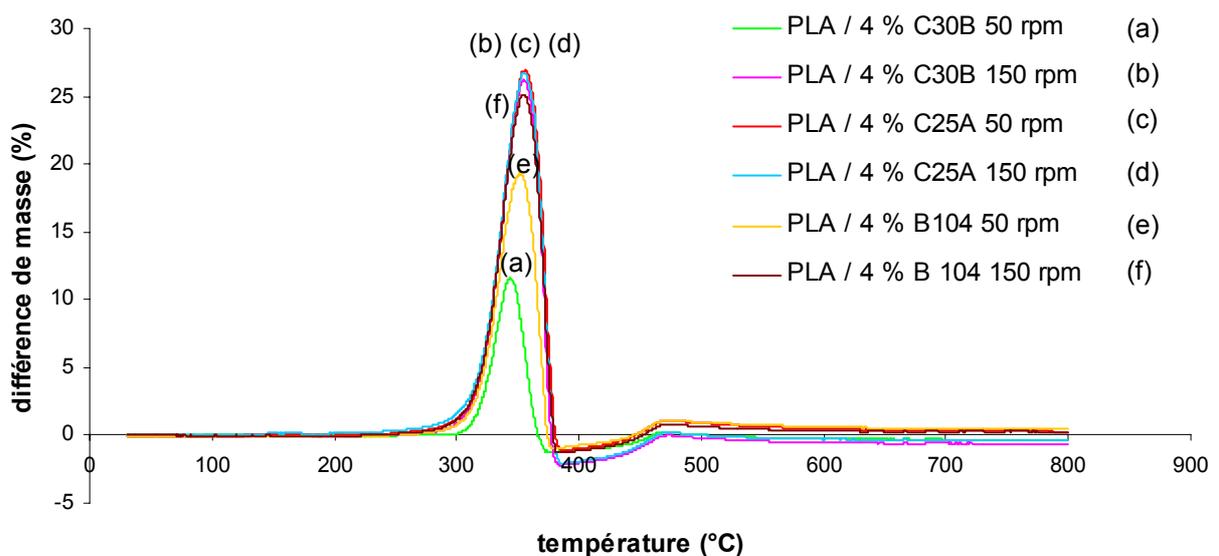


Figure 44 : Courbes de différence de masses résiduelles du PLA et des PLA nanocomposites extrudés à 50 et 150 rpm

III.3.3) Cinétique de cristallisation

Nous avons pu mettre en évidence dans le paragraphe III.1.2 que l'augmentation de la quantité d'argile entraînait une augmentation de la cinétique de cristallisation. Nous allons vérifier ici si des différences au niveau de la dispersion peuvent engendrer des différences au niveau de la cinétique de cristallisation.

La **Figure 45** représente les courbes des valeurs de temps de demi cristallisation des PLA nanocomposites extrudés à 50 et 150 rpm. Deux mélanges présentent des temps de demi cristallisation plus faibles par rapport aux autres : le PLA / C30B et le PLA / B104 extrudés à 50 rpm. Ces deux mélanges montraient également des stabilités thermiques plus faibles, surtout pour le mélange PLA/C30B. Des différences de dispersion mènent donc à des différences de cinétique de cristallisation. Plus la qualité de la dispersion est importante, plus le nombre de feuilletts pouvant jouer le rôle d'agent nucléant est grand, et donc plus la cinétique de cristallisation est accélérée.

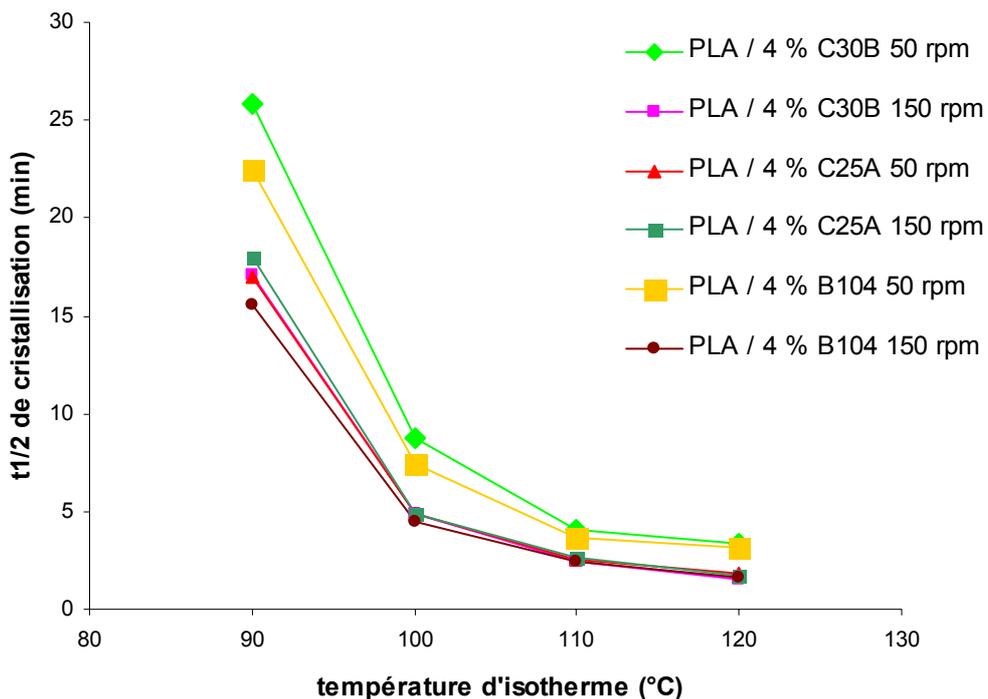


Figure 45 : Temps de demi-cristallisation des PLA nanocomposites en fonction de la température d'isotherme

La **Figure 46** confirme la cinétique de cristallisation plus lente des mélanges PLA/C30B et PLA/B104 extrudés à 50 rpm. Les valeurs de constante de cinétique de

crystallisation de ces deux mélanges sont de $0,012 \text{ min}^{-1}$ à 120°C , les autres mélanges ayant des constantes proches de $0,03 \text{ min}^{-1}$.

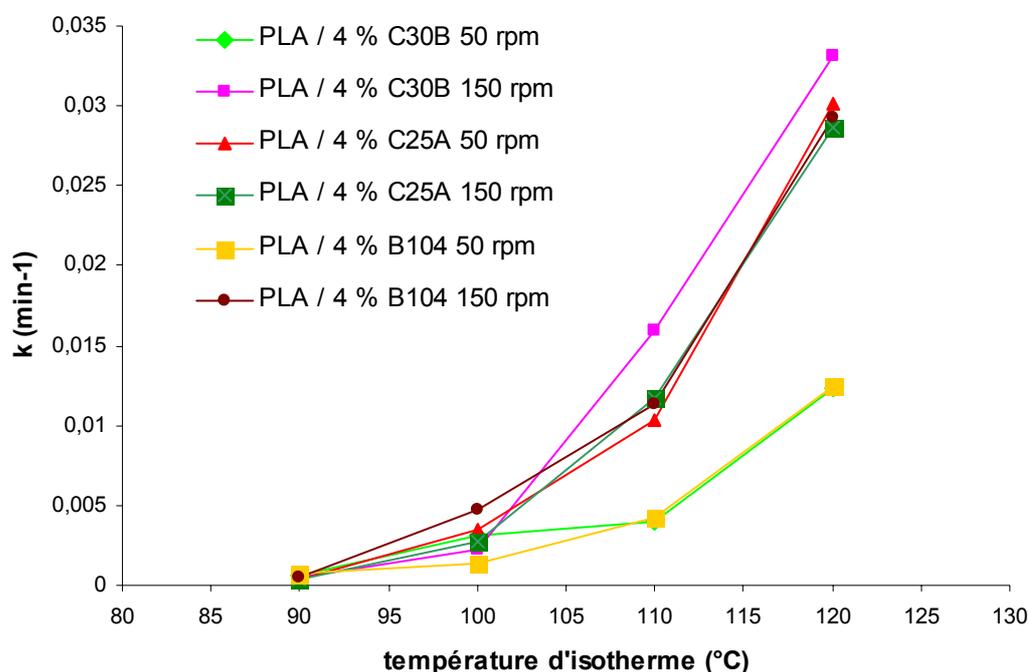


Figure 46 : Constantes de cinétique des PLA nanocomposites en fonction de la température d'isotherme

III.3.4) Conclusion

La vitesse d'extrusion est un paramètre important afin de disperser au mieux les argiles au sein d'un polymère. En ce qui concerne les mélanges PLA/argile, des différences apparaissent au niveau de la dispersion et des propriétés thermiques lorsqu'une charge dont l'organomodifiant porte des fonctions hydroxyle est utilisée (C30B dans notre cas). Pour une faible vitesse d'extrusion (50 rpm), la distance inter-feuillets de la C30B est légèrement plus faible, comparée au même mélange extrudé à 150 rpm. Une différence au niveau de la cinétique de cristallisation et de la stabilité thermique est alors observée.

IV. CONCLUSION

Les études réalisées dans ce second chapitre ont consisté à mettre en évidence les modifications des propriétés du PLA par ajout de charges de type argile. Dans un premier temps, la concentration de la charge a été modifiée afin de mesurer l'impact sur la cinétique de cristallisation et sur la stabilité thermique. La Cloisite 30B a été utilisée car d'après la littérature, cette charge permet d'obtenir les meilleures performances. Il a ainsi été montré que

la cinétique de cristallisation et la stabilité thermique étaient d'autant plus améliorées que la concentration en charge était élevée.

L'ajout d'un plastifiant, l'adipate de dioctyle, a également été étudié. Un mélange PLA / 4 % C30B / 10 % DOA a été extrudé. Une forte modification des transitions thermiques a ainsi été démontrée (diminution des températures de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion). Nous verrons dans le chapitre suivant que ce plastifiant a notamment été utilisé afin d'améliorer la capacité d'étirage des filaments.

La dernière partie de cette étude a consisté à montrer les modifications des propriétés des nanocomposites en fonction de la vitesse d'extrusion : morphologie du nanocomposite, cinétique de cristallisation, stabilité thermique. Une influence de la vitesse d'extrusion a principalement été mise en évidence lorsque l'organomodifiant de la charge contient des fonctions hydroxyle, ce qui est le cas pour la Cloisite[®]30B. Afin d'obtenir une dispersion optimale, des vitesses d'extrusion élevées doivent être utilisées. Dans ce cas, les propriétés des PLA nanocomposites sont nettement améliorées. La cinétique de cristallisation est beaucoup plus rapide, et la stabilité thermique du mélange augmente.

BIBLIOGRAPHIE

1. Feynman R., *Proceedings of the Annual Meeting of the American Physical Society*, California Institute of Technology, Pasadena, 29 Décembre **1959**.
2. Iijima S., *Nature (London)*, 354, 56-58, **1991**.
3. POSS Molecules, www.reade.com/Products/Polymeric/poss.html
4. Hybrid Plastics: www.hybridplastics.com
5. Morgan A.B., Gilman J.W., *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1329-1338, **2003**.
6. Eckel D.F., Balogh M.P., Fasulo P.D., Rodgers W.R., *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1110-1117, **2004**.
7. Ma J., Zhang S., Qi Z., *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1444-1448, **2001**.
8. Vanderhart D.L., Asano A., Gilman J.W., *Macromolecules*, 13, 3781-3795, **2001**.
9. Vanderhart D.L., Asano A., Gilman J.W., *Macromolecules*, 34, 3796-3809, **2001**.
10. Vanderhart D.L., Asano A., Gilman J.W., *Macromolecules*, 34, 3819-3822, **2001**.
11. Bourbigot S., Vanderhart D.L., Gilman J.W., Awad W.H., Davis R.D., Morgan A.B., Wilkie C., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 3188-3213, **2003**.
12. Giannelis E.P., Krishnamorti N., Manias E., *Advanced in Polymer Science*, 138, 108-147, **1999**.
13. Zhao J., Morgan A.B., Harris J.D., *Polymer*, 46, 8641-8660, **2005**.
14. Kharchenko S.B., Douglas J.F., Obrzut J., Grulke E.A., Migler K.B., *Nature Materials*, 3, 564-568, **2004**.
15. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., *Journal of Materials Research*, 6, 1185-1189, **1993**.
16. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 983-986, **1993**.
17. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 31, 1755-1758, **1993**.
18. Hasegawa N., Kawasumi M., Kato M., Usuki A., Okada A., *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 87-92, **1998**.
19. Lee D.C., Jang L.W., *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 1117-1122, **1996**.
20. Noh M.W., Lee D.C., *Polymer Bulletin*, 42, 619-626, **1999**.
21. Blumstein A., *Journal of Polymer Science part A*, 3, 2665-2673, **1965**.
22. Biswas M., Sinha Ray S., *Advanced in Polymer Science*, 155, 167-221, **2001**.

-
- ²³. Giannelis E.P., *Applied Organometallic Chemistry*, 12, 675–680, **1998**.
- ²⁴. Gilman J.W., *Applied Clay Science*, 15, 31–49, **1999**.
- ²⁵. Alexandre M., Dubois P., *Materials Science and Engineering*, 28, 1–63, **2000**.
- ²⁶. Zanetti M., Camino G., Thomann R., Mulhaupt R., *Polymer*, 42, 4501–4507, **2001**.
- ²⁷. Sinha Ray S., Okamoto M., *Progress in Polymer Science*, 1539-1641, **2003**.
- ²⁸. Gilman J.W., Kashiwagi T., Lichtenhan J.D., *Sampe Journal*, 33, 40–45, **1997**.
- ²⁹. Dabrowski F., Le Bras M., Bourbigot S., Gilman J.W., Kashiwagi T., Proceedings of the Euro- fillers'99, Lyon-Villeurbanne, France; 6–9 September **1999**.
- ³⁰. Bourbigot S., LeBras M., Dabrowski F., Gilman J.W., Kashiwagi T., *Fire and Materials*, 24, 201–208, **2000**.
- ³¹. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris Jr R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., Phillips S.H., *Chemistry of Materials*, 12, 1866–1873, **2000**.
- ³². Krikorian V., Pochan D. J., *Chemistry of Materials*, 15, 4317-4324, **2003**.
- ³³. Wu T., Chiang M.F., *Polymer Engineering and Science*, 45, 1615-1621, **2005**.
- ³⁴. Pluta M., Galeski A., Alexandre M., Paul M.A., Dubois P., *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1497-1506, **2002**.
- ³⁵. Paul M.A., Alexandre M., Degée P., Henrist C., Rulmont A., Dubois P., *Polymer*, 44, 443-450, **2003**.
- ³⁶. Sinha Ray S., Okamoto M., *Macromolecular Rapid Communications*, 24, 815-840, **2003**.
- ³⁷. Pluta M., *Polymer*, 45, 8239-8259, **2004**.
- ³⁸. Nam P.H., Fujimori A., Masuko T., *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2711-2720, **2004**.
- ³⁹. Nam P.H., Kaneko M., Ninomiya N., Fujimori A., Masuko T., *Polymer*, 46, 7403-7409, **2005**.
- ⁴⁰. Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 689-698, **2005**.
- ⁴¹. Paul M.A., Alexandre M., Degée P., Calberg C., Jérôme R., Dubois P., *Macromolecular Rapid Communication*, 24, 561-566, **2003**.
- ⁴². Paul M.A., Delcourt C., Alexandre M., Degée P., Monteverde F., Rulmont A., Dubois P., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 484-498, **2005**.
- ⁴³. Martin O., Avérous L., *Polymer*, 42, 6209-6219, **2001**.
- ⁴⁴. Baiardo M., Frisoni G., Scandola M., Rimelen M., Lips D., Ruffieux K., Wintermantel E., *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731-1738, **2003**.

- ⁴⁵. Labrecque L.V., Kumar R.A., Dave V., Gross R.A., Mc-Carthy S.P, *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1507-1513, **1997**.
- ⁴⁶. Jacobsen S., Fritz H.G., *Polymer Engineering and Science*, 39, 1303-1310, **1999**.
- ⁴⁷. Pillin I., Montrelay N., Grohens Y., *Polymer*, 47, 4676-4682, **2006**.
- ⁴⁸. Younes H., Cohn D., *European Polymer Journal*, 24, 765-773, 1988.
- ⁴⁹. Ljungberg N., Wesslen B., *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1227-1234, **2002**.

CHAPITRE III

FILAGE DES NANOCOMPOSITES A BASE

DE POLYLACTIDE

I. ETAT DE L'ART : les fibres nanocomposites

La filière textile française et même européenne a vu son activité changer radicalement depuis quelques dizaines d'années. D'activités textiles traditionnelles, où la production est de masse, les entreprises textiles sont désormais passées à des productions de plus faibles quantités, où les produits ont de hautes valeurs ajoutées, comme les textiles à usage technique. Ces derniers sont des matériaux devant répondre à des exigences technico-qualitatives élevées (performances mécaniques, thermiques, électriques, durabilité ...) leur conférant une aptitude à s'adapter à une fonction technique et à son environnement. Ainsi, il est essentiel de développer des nouveaux matériaux et de nouveaux procédés afin de pouvoir conférer des fonctions bien spécifiques à une structure textile. Ces fonctions peuvent être diverses :

- Fonctions mécaniques : le but est de conférer au textile une résistance mécanique supérieure (cordage, sangle ...) ou des propriétés d'élasticité (filet de confinement par exemple).
- Fonctions d'échange : des fonctions d'échange sont recherchées dans les domaines de la filtration, de l'isolation ou du drainage. Des textiles décontaminants peuvent ainsi être réalisés.
- Fonctions du vivant : des propriétés antibactériennes peuvent être conférées à un textile (pour des usages en milieu hospitalier), mais aussi des propriétés anti-acariens, de biocompatibilité pour les implants chirurgicaux, de biodégradabilité (domaine des géotextiles).
- Fonctions de protection : protection mécanique (balistique, coupure, perforation), anti-feu ou chimique, isolation électrique ou textiles anti-UV.

Comme nous avons pu le constater dans le paragraphe précédent, les charges de type argile permettent d'améliorer de nombreuses propriétés des polymères : propriétés mécaniques, propriétés barrières, stabilité thermique, propriétés retard au feu. Il serait donc intéressant d'intégrer au PLA des nanocharges de type argile et de filer ces mélanges. Cela permettrait d'obtenir des multifilaments de PLA nanocomposites, et éventuellement d'améliorer certaines des propriétés de ces multifilaments.

Quelques fibres nanocomposites ont déjà été réalisées, à l'échelle du laboratoire. Nous nous intéresserons particulièrement aux types de polymères utilisés, aux modes de synthèse des nanocomposites, aux modes de filage de ces nanocomposites, ainsi qu'aux propriétés que

les charges peuvent apporter aux filaments ou aux structures textiles mises au point à partir de ces filaments.

Certaines des fibres décrites dans la littérature n'ont pas été réalisées à l'aide de machines de filage conventionnelles. Elles sont produites à l'aide d'une extrudeuse, dont le jonc est étiré afin de produire "un monofilament" de diamètre grossier. Ces fibres ne peuvent donc pas être utilisés afin de mettre au point des structures textiles.

I.1) Les filaments de polyamide-6 nanocomposites

Les premiers filaments nanocomposites ont été réalisés par Bourbigot *et al.*¹. Du polyamide 6 (noté PA6) est mélangé avec de la cloisite 30B à l'aide une extrudeuse bivi-rotative. Ce mélange est ensuite filé, puis tricoté et enfin testé (stabilité thermique, calorimètre à cône). Les propriétés de tenue au feu de ce tricot ont ensuite été étudiées. Elles dépendent d'une combinaison de facteurs : l'ignifugation des matériaux, la vitesse à laquelle la chaleur est dégagée lorsque le matériau brûle, la quantité de chaleur dégagée, l'étendue de la flamme, la production et la toxicité de la fumée, ... Le pic RHR (débit de chaleur dégagée) du tricot PA6/C30B diminue de 40 % en comparaison du tricot PA6 pur, ce qui montre une forte amélioration du comportement au feu des tricots PA6/C30B (cf *Figure 1*). Le pic de quantité de fumée et d'oxyde de carbone dégagé diminue également fortement en présence de la C30B.

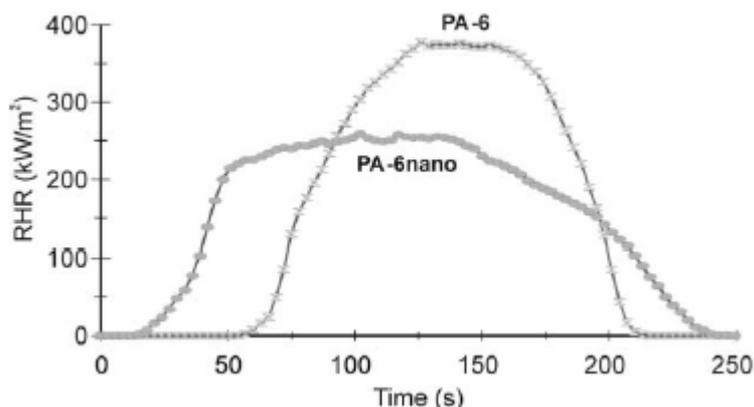


Figure 1 : Courbes RHR de tricots de PA6 et PA6/C30B (obtenues par calorimétrie à cône, à 35 kW/m²)

Yoon *et al.*² ont étudié les propriétés mécaniques des filaments de PA6 nanocomposites. Une augmentation du module est observée pour un taux de charge de 5 %. Celui-ci passe de 10 GPa à 13,3 GPa. Mais la résistance à la rupture et l'allongement diminuent quand le PA6 est chargé. Les mesures de DMA montrent que le module E' est plus

grand pour le PA6/argile surtout après la T_g , ce qui prouverait que les feuillets d'argile jouent un rôle clé dans la diminution de mobilité moléculaire de la phase amorphe.

I.2) Les filaments de polyester nanocomposites

Chang *et al.* ont entrepris la réalisation de fibres nanocomposites à partir de mélanges de divers polyesters et d'argiles : polybutylène téréphtalate³ (noté PBT), polytriméthylène téréphtalate⁴ (noté PTMT) et polyéthylène téréphtalate^{5, 6} (noté PET). Chaque nanocomposite a été synthétisé par polymérisation *in situ*. Les mélanges sont alors extrudés et passent au travers d'une filière de diamètre 0,75 mm. Le jonc résultant est alors immédiatement étiré à différents taux d'étirage. Le polybutylène téréphtalate est chargé avec une argile organomodifiée. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission montre que pour une quantité d'argile inférieure à 3 % en masse, on obtient une structure intercalée et partiellement exfoliée. Pour des quantités supérieures à 3 %, on observe une légère agglomération des charges. L'incorporation d'argile permet d'augmenter la T_g (de 27°C à 33°C) ainsi que la T_f (de 222°C à 230°C). Cette augmentation est atteinte dès l'ajout de 2 % en masse d'argile. Les valeurs de T_g et de T_f ne varient plus même si la quantité d'argile augmente. La résistance de l'extrudat (donc sans étirage) est aussi améliorée. Cette amélioration est optimale pour 3 % d'argile. Par contre, le module d'Young continue à augmenter avec la quantité d'argile. Des filaments ont été réalisés à différents taux d'étirage (de 1 à 6). Les propriétés mécaniques sont améliorées pour les fibres de PBT pures étirées. En revanche, ces propriétés diminuent dans le cas des fibres de PBT nanocomposites. Le polytriméthylène téréphtalate est également chargé avec une argile organomodifiée. La surface de la fracture des fibres a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les fibres de PTT montrent des morphologies composées de domaines avec de l'argile d'environ 50-60 nm dispersés dans une phase continue de PTT. Lorsque l'étirage augmente, la taille des domaines des phases d'argile diminue légèrement. La température de fusion ne varie pas avec la quantité d'argile. La température initiale de dégradation augmente jusqu'à 370-371°C, indépendamment de la quantité d'argile. Aucun changement n'est observé avec le taux d'étirage. Une augmentation de la résistance à la rupture avec une quantité d'argile croissante pour les filaments non étirés (de 32 à 48 MPa) est observée. Un comportement similaire pour le module (augmentation de 1,77 GPa à 3,08 GPa) est mis en évidence. Par contre lorsque le taux d'étirage augmente pour les fibres contenant l'argile, on observe une diminution de la résistance à la rupture alors que le module reste quasiment constant. L'étirage provoque une rupture des liaisons à proximité de l'interface polymère/argile qui

entraîne une diminution des propriétés mécaniques. Le dernier polyester chargé avec une argile organomodifiée est le polyéthylène téréphtalate. L'étude de la morphologie des fibres chargées a également été réalisée par MEB. Des phases d'argile se forment dans les fibres hybrides non étirées (d'une taille comprise entre 100 et 150 nm). Plus le taux d'étirage augmente, plus la taille de ces domaines diminue. La quantité d'argile n'a pas d'influence sur la température de fusion et l'enthalpie de fusion des filaments. En revanche, une amélioration de la stabilité thermique est observée. La température de dégradation augmente de 16°C quand la teneur en argile passe de 0 à 3 %. Une augmentation des propriétés mécaniques est observée pour les filaments non étirés. Quand le taux d'argile passe de 0 à 3 %, la résistance à la rupture passe de 46 à 71 MPa, et le module de 2,21 à 4,10 GPa. En revanche, les propriétés mécaniques des fibres chargées diminuent avec le taux d'étirage. Un étirage des filaments pourrait entraîner une rupture des liaisons argile/polymère ce qui entraînerait une diminution des propriétés mécaniques des filaments. Les différents polyesters utilisés montrent ainsi le même comportement : l'augmentation du taux d'étirage entraîne une diminution des propriétés mécaniques lorsque les filaments sont chargés avec une argile organomodifiée.

Xiao *et al.*⁷ ont également étudié les propriétés de filaments de PET nanocomposites, et plus particulièrement le retrait des filaments soumis à diverses températures. Le retrait augmente quand la température du traitement augmente : la désorientation des chaînes de PET se fait plus facilement quand la température augmente. La température d'étirage a une influence sur le retrait des filaments. Plus les filaments sont étirés à une température élevée, plus le retrait de ces filaments diminue. L'augmentation de la température du rouleau d'étirage améliore donc la stabilité dimensionnelle. Le retrait des fibres de PET nanocomposites est plus faible que pour les fibres de PET en raison des fortes interactions entre les feuillets et les feuillets de l'argile. L'ajout d'argile et l'augmentation de la température d'étirage réduisent la capacité de désorientation des chaînes moléculaires et améliore la stabilité dimensionnelle.

I.3) Les filaments de polypropylène nanocomposites

Le polypropylène (PP) a également été utilisé afin de réaliser des filaments nanocomposites. Pour pouvoir filer un mélange PP/argile, il est indispensable d'ajouter un compatibilisant, notamment du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Pavliková *et al.*⁸ ont réalisé des filaments à base de PP / PP-g-MA (10 %) / organoargile (1, 2 ou 5 %). Les images de MET des filaments chargés à 1 % et étirés à un taux d'étirage de 3 montrent une orientation des feuillets dans la direction de l'étirage de la fibre. A plus fort grossissement, un fort degré d'exfoliation est observé. Pour les fibres de PP chargées à 5 % et

étirées à un taux d'étirage de 2, la densité de particules est plus élevée et le degré d'exfoliation est plus faible. De plus, l'épaisseur des tactoïdes est plus importante. L'enrichissement de la surface de la fibre en charge est particulièrement visible. Les images de MET montrent que le taux d'étirage a une grande influence sur l'orientation des particules exfoliées.

Zhang *et al.*⁹ ont également étudié les propriétés des filaments de PP nanocomposites. Le mélange utilisé contient le PP, 5 % en masse d'argile organomodifiée, 2 % en masse de PP-g-MA et 1 % en masse de PS (qui permet de réduire la structure dense du PP). La cristallinité des filaments de PP nanocomposites est plus haute que celle des fibres de PP à tous les taux d'étirage. La haute énergie de surface des feuillets d'argile à l'échelle nanoscopique est bénéfique à la croissance des cristaux et à la stabilité cristalline. L'étude de l'orientation des macromolécules de PP dans les filaments montre que l'orientation des macromolécules de PP et PP nanocomposites augmentent avec le taux d'étirage, mais celle des filaments de PP nanocomposites est plus basse que celle des fibres de PP pur pour un même taux d'étirage. La présence d'argile semble donc empêcher l'orientation des chaînes de PP lors de l'étape d'étirage.

I.4) Les filaments de polyimideamide nanocomposites

Mikołajczyk *et al.*¹⁰ ont réalisé des filaments de polyimideamide nanocomposites en utilisant un procédé de filage en solution par voie humide. L'utilisation d'une argile organomodifiée appropriée permet de diminuer l'absorption d'eau et d'augmenter la ténacité des filaments d'environ 3 cN/tex.

I.5) Conclusion

A l'heure actuelle, très peu d'études ont été réalisées sur les filaments de polymères nanocomposites. Seuls le PA6, quelques polyesters, le PP et le polyimideamide ont été utilisés. L'ajout d'argile permet d'améliorer de nombreuses propriétés des filaments : la stabilité thermique, les propriétés feu et la stabilité dimensionnelle sont généralement améliorées. En revanche, en ce qui concerne les propriétés mécaniques, certains auteurs observent une amélioration, et plus particulièrement lorsque les filaments n'ont pas été étirés. Pour les filaments nanocomposites qui ont subi un étirage, une diminution des propriétés mécaniques est observée.

Aucune étude sur le filage de PLA nanocomposite n'a encore été publiée. L'objectif de ce troisième chapitre est de filer des mélanges de PLA nanocomposites, dont les propriétés

ont été étudiées dans le chapitre II. Dans un premier temps, les propriétés des filaments de PLA / Cloisite®30B sont étudiées : dispersion de la charge, propriétés thermiques, propriétés mécaniques, retrait. Des surfaces textiles sont réalisées à partir de ces filaments : les propriétés feu sont ainsi étudiées. Un second système, PLA / Bentone®104 est également utilisé pour réaliser des filaments.

II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1) Les PLA nanocomposites

Divers PLA nanocomposites sont mis en oeuvre afin de produire des multifilaments :

- PLA / 1 % C30B
- PLA / 2 % C30B
- PLA / 3 % C30B
- PLA / 4 % C30B
- PLA / 4 % C30B / 10 % DOA
- PLA / 4 % B104

Ces mélanges sont ceux décrits dans les chapitre II, paragraphe II.2.

II.2) Filage des PLA nanocomposites

Les PLA nanocomposites sont filés sur la machine de filage Spinboy I Busschaert Engineering (cf chapitre I, paragraphe II.2). Le taux d'étirage (TE), qui est le rapport des vitesses des rouleaux d'alimentation et d'étirage, varie de 2 à 4 selon le type de nanocomposite filé. La vitesse du rouleau d'alimentation est maintenue à 200 m/min, et la vitesse du rouleau d'étirage varie de 400 à 800 m/min. Les températures des rouleaux d'alimentation et d'étirage sont respectivement de 70°C et 110°C.

II.3) Réalisation de structures textiles

Avant d'être tricotés, les multifilaments sont d'abord retordus afin de donner une meilleure cohésion au fil. Cette étape est réalisée sur un continu à retordre de la marque Berliner. La torsion appliquée est de 25 tours par mètre. Les multifilaments de PLA et PLA nanocomposites sont tricotés sur machine à main rectiligne jauge 8 (8 aiguilles par pouce). Les multifilaments utilisés sont ceux qui ont subi le taux d'étirage le plus élevé (3,5 pour les

filaments de PLA, PLA / 1 % C30B, PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, PLA / 4 % B104, et 3 pour les filaments de PLA / 2 % C30B). Les multifilaments utilisés, dont le titre est d'environ 1600 dtex, sont doublés avant le tricotage, afin d'obtenir un tricot relativement épais et d'une masse surfacique d'environ 1000 g/m².

La contexture utilisée pour la réalisation du tricot est un point de Milan (cf *Figure 2*). Ce maillage a été utilisé afin d'obtenir des tricots épais et serrés dont la masse surfacique est suffisamment élevée afin de pouvoir être testés au calorimètre à cône.

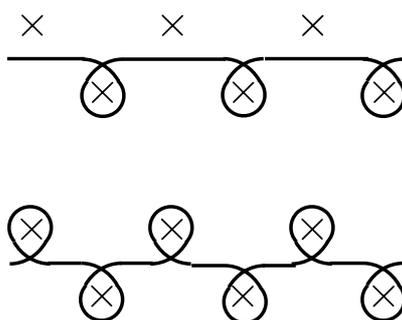


Figure 2 : Schéma de maille du point de Milan

II.4) Les techniques de caractérisation

II.4.1) Propriétés des filaments

Les propriétés des filaments de PLA nanocomposites ont été mesurées et comparées à celles des filaments de PLA : MDSC (cf chapitre I, paragraphe II.3.2), tests de traction (cf chapitre I, paragraphe II.3.4), retrait (cf chapitre I, paragraphe II.3.5). La dispersion des nanocharges au sein des filaments a également été observée par DRX et TEM (cf chapitre II, paragraphe II.3.1).

II.4.2) Calorimétrie par consommation d'oxygène

Ce test permet d'évaluer le comportement au feu d'un échantillon sous forme de plaques ou de structures textiles. L'échantillon est soumis à un flux de chaleur et l'appareil mesure plusieurs données : le RHR (Rate of Heat Release) qui représente le débit calorifique du matériau, la nature des gaz émis et leur concentration, le temps d'ignition, etc. Le flux de chaleur est réglé de façon à simuler un feu faible, moyen ou important.

La conception du calorimètre à cône par Vytenis Babrauskas (National Institute of Standards and Technology) remonte au début des années 1980 (cf *Figure 3*). Son

fonctionnement applique le principe de la consommation d'oxygène¹¹ qui s'appuie sur l'étude de Thornton. Ce dernier montra, en 1917 que pour un grand nombre de liquides et de gaz, la quantité de chaleur dégagée rapportée à la masse d'oxygène consommé au cours de la combustion est une constante E ¹². Hugghet étendit cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. Expérimentalement, il attribua la valeur de $13,1 \cdot 10^{-3}$ kJ/kg ($\pm 0,7$ kJ/kg) à cette constante¹³ qui récemment a été confirmée pour de nombreux polymères¹⁴. La connaissance de la déplétion massique en oxygène provoquée par la combustion d'un matériau permet le calcul direct du débit calorifique.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur émis par un cône tronqué, de manière à ne pas perturber la flamme. Un analyseur paramagnétique permet la détermination de la quantité d'oxygène consommée et donc, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps¹⁵ : RHR (Rate of Heat release exprimé en kW/m²). C'est ce paramètre, et notamment la valeur de son maximum, qui est couramment pris en compte pour l'évaluation des propriétés feu. Il est, en effet, un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. L'intégration du RHR (en kW) en fonction du temps donne la chaleur dégagée totale, T.H.E. (Total Heat Evolved), exprimée en kJ.

Les acquisitions simultanées en dynamique de données complémentaires de la combustion sont également réalisées :

- l'opacité des fumées produites (V.S.P. : Volume of Smoke Production, exprimé en m³/s) mesurée par détection laser basée sur le principe de la loi de Beer-Lambert,
- les teneurs des gaz de combustion en monoxyde de carbone (CO, exprimée en ppm) et en dioxyde de carbone (CO₂, exprimée en pourcentage volumique) grâce à des analyseurs spécifiques. On en déduit après calcul la quantité totale produite des deux gaz (TCO et TCO₂ exprimée en m³).

Cet appareil permet à la fois une qualification et une quantification des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumées...).

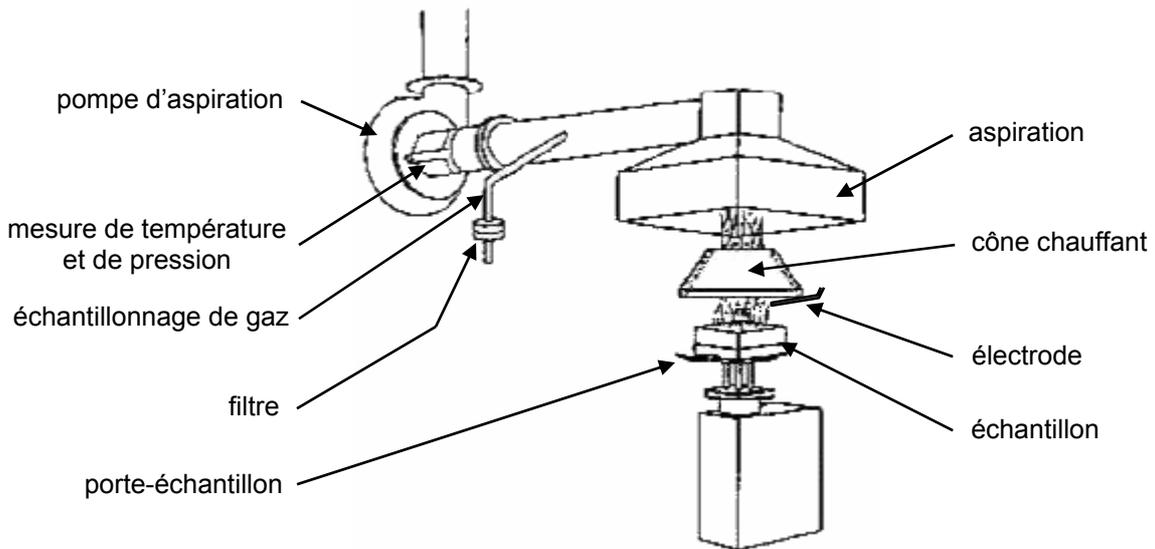


Figure 3 : Représentation schématique du calorimètre à cône

Les essais sont menés avec le calorimètre à cône FTT dans les conditions suivantes :

- orientation horizontale,
- intervalle de mesure 3 s,
- ignition forcée,
- irradiance : 35 kW/m².

Ces conditions permettent la simulation d'un début d'incendie déclaré dans un local ventilé.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1) Le filage des mélanges PLA / C30B

Le *Tableau 1* résume le taux d'étirage maximal qui a pu être appliqué sur les multifilaments lors du filage avant que ceux-ci ne cassent. Plus la quantité de C30B est importante, plus le taux d'étirage maximal applicable est faible. Si la quantité de C30B est supérieure à 3 % en masse, le PLA nanocomposite ne peut être filé. Cette diminution du taux d'étirage maximal applicable a une forte influence sur les propriétés mécaniques des filaments.

	Taux d'étirage maximal applicable
PLA	3,5
PLA / 1 % C30B	3,5
PLA / 2 % C30B	3
PLA / 3 % C30B	2
PLA / 4 % C30B	0
PLA / 4 % C30B / 10 % DOA	4

Tableau 1 : Taux d'étirage maximal applicable sur les multifilaments lors du filage

III.1.1) Propriétés mécaniques des filaments de PLA / C30B

Le PLA a dans un premier temps été filé sans ajout de charge afin d'étudier l'influence des conditions de filage sur les propriétés des filaments de PLA (cf chapitre I). Nous avons ainsi montré que le taux d'étirage et la température du rouleau d'étirage ont une forte influence sur les propriétés mécaniques des matériaux. Les propriétés mécaniques sont optimales pour une température d'étirage de 110°C et un taux d'étirage de 3,5. Des filaments de PLA avec un module d'Young, une contrainte et un allongement à la rupture respectivement de 6,6 GPa, 442 MPa et 38 % sont obtenus.

Les différents PLA nanocomposites sont filés jusqu'à leur taux d'étirage maximal. La première observation est une forte diminution du taux d'étirage maximal applicable. Les filaments de PLA nanocomposites ne peuvent pas subir le même taux d'étirage que le PLA dès que la quantité de C30B est supérieure à 1 %. Seul le PLA / 1 % C30B a pu être filé dans les mêmes conditions que le PLA.

Le module d'Young des filaments de PLA nanocomposites diminue lorsque la quantité de C30B augmente. Si les filaments sont comparés pour un même taux d'étirage, le module d'Young diminue légèrement (cf **Figure 4**). Cette légère diminution est probablement due à une dégradation plus rapide de la matrice PLA en présence d'argile organomodifiée. Lors de la dégradation du PLA, du lactide et des oligomères cycliques sont générés¹⁶. Ces composés sont connus pour plastifier le PLA, ils peuvent donc entraîner une légère diminution des propriétés mécaniques. En revanche, si les modules d'Young des filaments étirés au maximum de chaque mélange sont comparés, une forte diminution est observée pour les taux de charge les plus élevés (cf **Tableau 2**). Si l'on compare avec les filaments de PLA pur, le module d'Young des filaments de PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B et PLA / 3 % C30B,

diminue respectivement de 8,5 %, 18,3 % et 45,2 %. Cette diminution s'explique plutôt par la difficulté d'étirer correctement les PLA nanocomposites. Les macromolécules de PLA ne peuvent donc pas être correctement orientées, ce qui entraîne une diminution des valeurs du module d'Young.

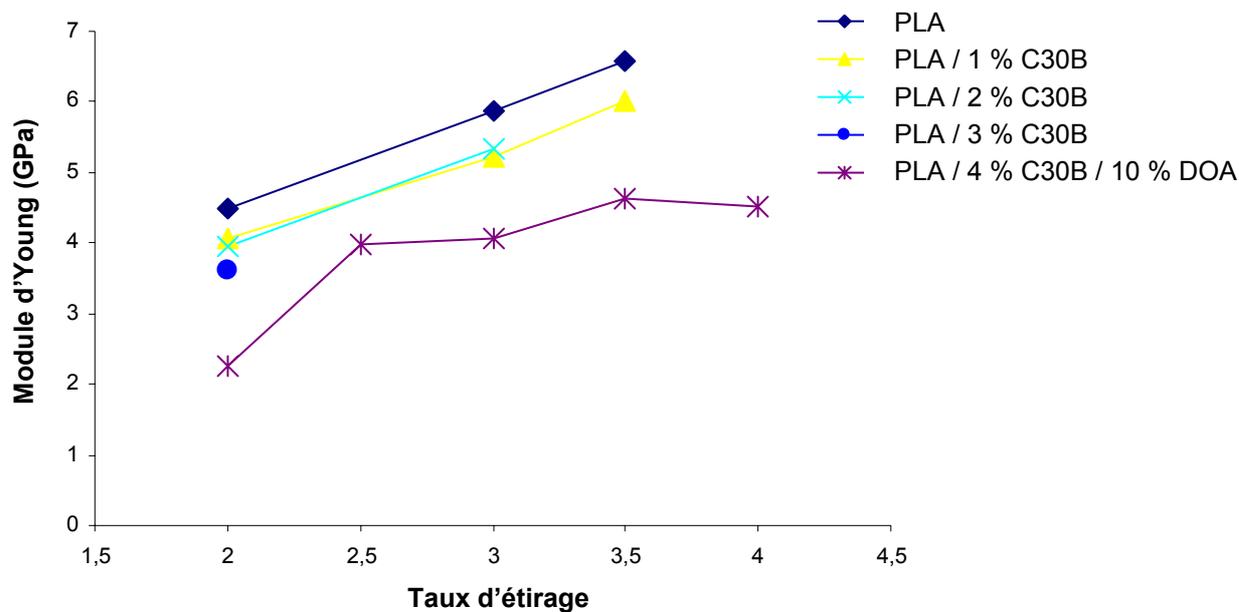


Figure 4 : Module d'Young des filaments de PLA et PLA nanocomposites

La même tendance à la baisse est observée pour la contrainte à la rupture (cf **Figure 5**). Comparées aux filaments de PLA non chargés, les valeurs de contrainte à la rupture des filaments de PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B et PLA / 3 % C30B diminuent respectivement de 1,3 %, 28,9 % et 43,4 % (cf **Tableau 2**). Cette diminution de la contrainte à la rupture des filaments s'explique une nouvelle fois par la difficulté d'étirer correctement les PLA nanocomposites.

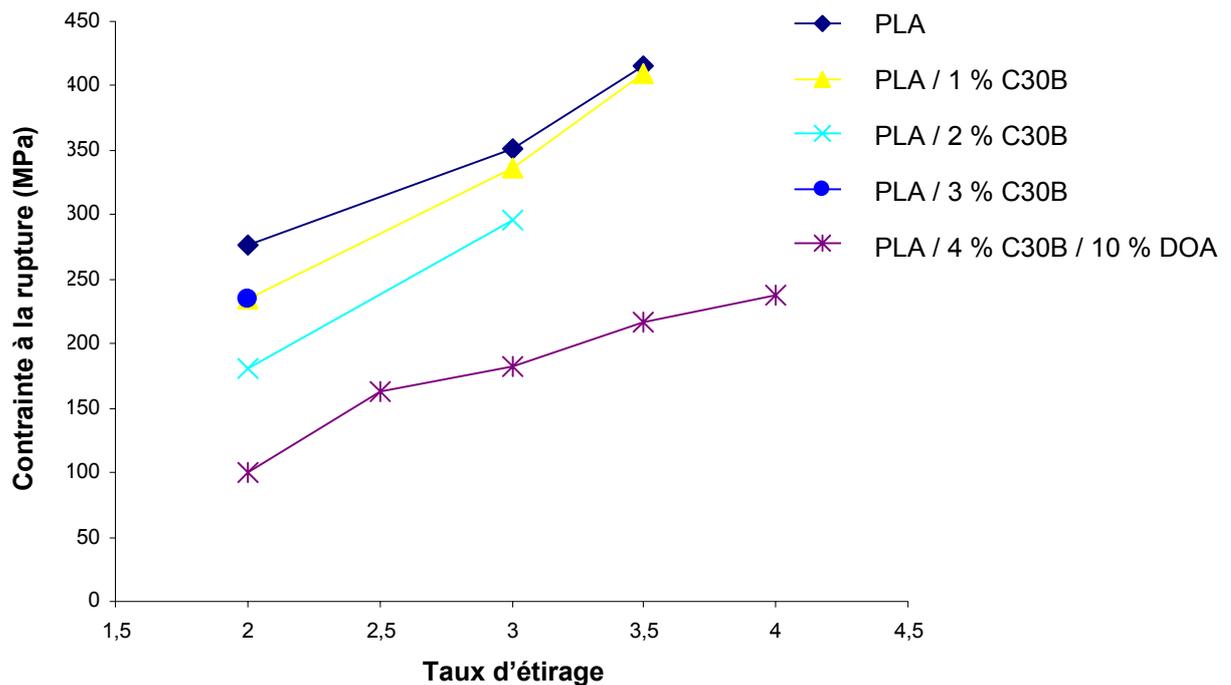


Figure 5 : Contrainte à la rupture des filaments de PLA et PLA nanocomposites

En ce qui concerne l'allongement à la rupture des filaments, celle-ci diminue fortement pour les teneurs en C30B les plus élevées. L'allongement à la rupture des filaments de PLA / 3 % C30B n'est que de 21 %, même si le taux d'étirage est faible (TE = 2). Cette valeur est plus faible que l'allongement à la rupture des filaments de PLA non chargés étirés à un taux d'étirage élevé.

La conséquence de l'ajout de la C30B au PLA est la diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture des filaments, qui est principalement due à une forte diminution de l'allongement des filaments nanocomposites et à la dégradation de la matrice PLA. Il n'est alors pas possible d'étirer correctement les filaments nanocomposites. Ces derniers montrent un faible allongement à la rupture par rapport aux filaments de PLA non chargé. Ce phénomène a déjà été observé pour des filaments de PA6 nanocomposite². Les feuillets de silicate semblent empêcher, ou au moins restreindre, la mobilité moléculaire des chaînes de PLA.

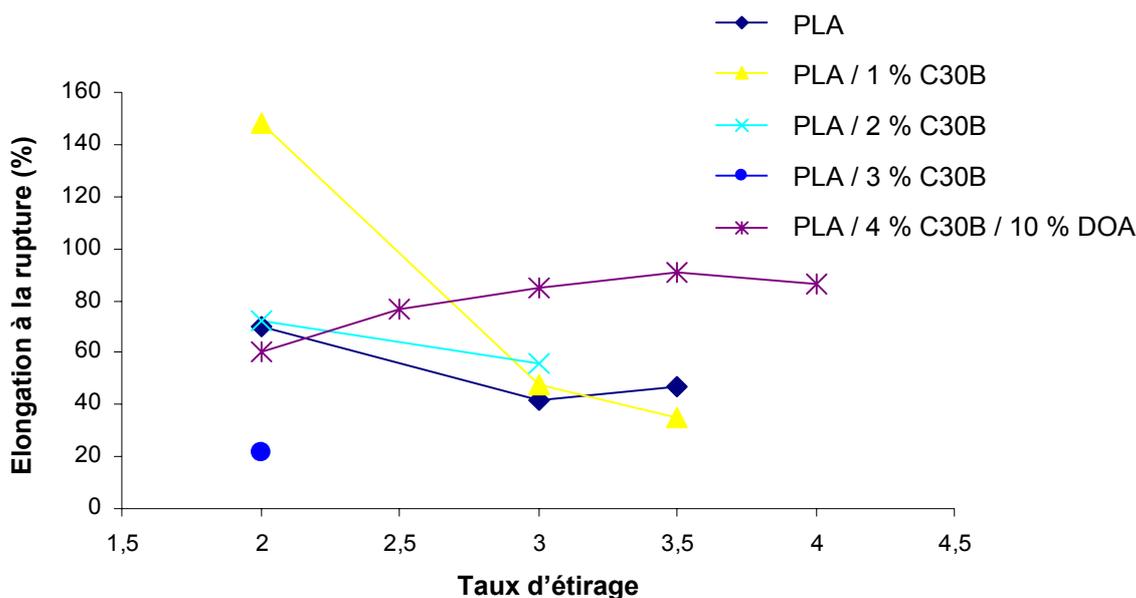


Figure 6 : Allongement à la rupture des filaments de PLA et PLA nanocomposites

	PLA (TE = 3,5)	PLA / 1 % C30B (TE = 3,5)	PLA / 2 % C30B (TE = 3)	PLA / 3 % C30B (TE = 2)	PLA / 4 % C30B / 10 % DOA (TE = 3,5)
Diamètre (μm)	45,7	44,3	48,1	50,1	47,4
Module d'Young (GPa)	6,57	6,01	5,34	3,60	4,51
Contrainte à la rupture (MPa)	415	410	296	235	237
Allongement à la rupture (%)	38	35	56	21	86

Tableau 2 : Propriétés mécaniques des filaments étirés au maximum pour chaque mélange

Afin d'améliorer la capacité d'allongement des filaments chargés, un plastifiant, l'adipate de dioctyle (DOA), a été utilisé. Généralement, un plastifiant diminue le module d'Young, la contrainte à la rupture et améliore la ductilité d'un polymère. Le mélange PLA / 4 % C30B n'est pas apte au filage en raison d'un allongement trop faible. Après ajout de 10 % en masse de DOA, des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA étirés à un taux d'étrirage de 4 ont pu être obtenus. La présence de plastifiant est donc nécessaire afin de pouvoir filer le PLA chargé à 4 % en masse de C30B avec un allongement convenable. Mais même si le PLA / 4 % C30B / 10 % DOA peut être étiré jusqu'à un TE de 4, les propriétés mécaniques restent plus faibles que les propriétés enregistrées pour les filaments de PLA non chargés. Le module d'Young (cf **Figure 4**) n'est que de 4,6 GPa, alors qu'il est de 6,6 GPa pour les filaments de

PLA pur. La même tendance est observée pour la contrainte à la rupture. Elle n'est que de 237 MPa pour les filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, contre 415 MPa pour les filaments non chargés (cf **Figure 5**). En ce qui concerne l'allongement à la rupture, les filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA montrent un comportement surprenant (cf **Figure 6**). Plus le taux d'étirage augmente, plus l'allongement à la rupture augmente. Ce comportement est à l'opposé de celui des filaments de PLA non chargés où l'allongement à la rupture diminue lorsque le taux d'étirage augmente. Cet effet est probablement dû à un effet d'orientation des feuillets de silicate lors de l'étirage. A faible TE, les feuillets de silicate ne sont pas préférentiellement orientés et peuvent provoquer des points de faiblesse au sein des filaments, ce qui peut empêcher l'obtention d'un allongement élevé. Pour des taux d'étirage plus élevés, une orientation plus forte des feuillets dans le sens de l'étirage peut être supposée, ce qui entraînerait une diminution de ces points faibles.

III.1.2) Propriétés thermiques des filaments de PLA / C30B

III.1.2.a) Transition vitreuse

Les valeurs des températures de transition vitreuse des filaments de PLA et PLA nanocomposites en fonction du taux d'étirage sont représentées en **Figure 7**. Pour chaque type de filaments, une augmentation de T_g est observée avec le taux d'étirage. Les filaments de PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B, PLA / 3 % C30B ont une T_g égale ou supérieure à celle des filaments de PLA non chargés (sauf pour les filaments de PLA / 2 % C30B étirés à un TE de 3). Les chaînes de PLA qui se situent entre les feuillets de silicate ou à proximité ont leur mobilité moléculaire et leur flexibilité en effet réduites.

En ce qui concerne les filaments nanocomposites plastifiés, une nette diminution de la T_g est observée. La T_g des granulés de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA est de 44,2°C. Lorsque le mélange est filé, une légère augmentation est mise en évidence. Les filaments ont une T_g maximale de 49,0°C (TE = 4). Cela représente donc une augmentation de seulement 4,8°C. Cette augmentation est plus significative dans le cas du PLA non chargé. La T_g des granulés est de 58,7°C, et elle augmente jusqu'à 68,0°C pour les filaments de PLA (TE = 3,5). Cela représente donc une augmentation de près de 10°C. L'influence de l'étirage sur la T_g est donc moins importante lorsque le PLA est plastifié. Même si l'étape d'étirage induit une orientation des macromolécules et une cristallisation, le plastifiant augmente la mobilité moléculaire. L'augmentation de la T_g des filaments de PLA provoquée par l'étirage est donc plus faible en présence de plastifiant.

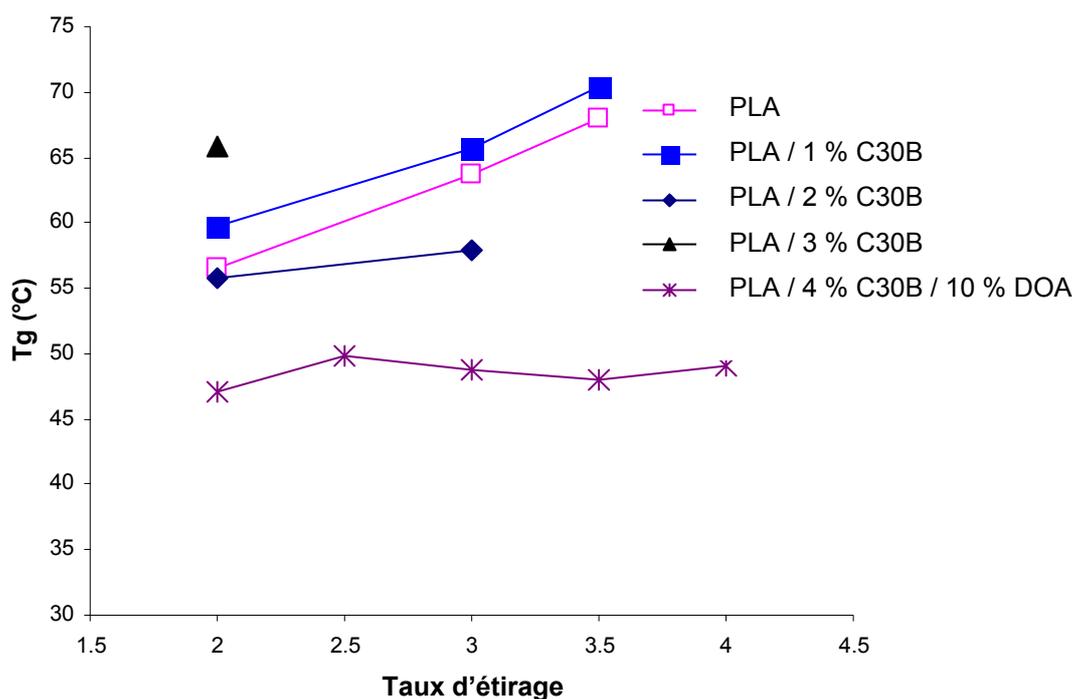


Figure 7 : T_g des filaments de PLA et PLA nanocomposites en fonction du taux d'étirage

III.1.2.b) Taux de cristallinité

Seuls les filaments contenant 1 et 2 % de C30B étirés à faible TE ont un taux de cristallinité plus faible par rapport aux filaments de PLA seul (cf **Figure 8**). Dans les autres cas, le taux de cristallinité est plus élevé. Dans le chapitre II paragraphe III.1.2, il a été mis en évidence que l'ajout de C30B au PLA entraîne une augmentation de la cinétique de cristallisation de celui-ci. Les feuillets de silicate agissent comme des agents nucléants et favorisent une cristallisation plus rapide. Le taux de cristallinité le plus élevé des filaments de PLA non chargé est de 34 %, alors que pour les filaments de PLA / 1 % C30B, il est de 40,2 %. Des taux de cristallinité supérieurs sont donc obtenus pour les filaments de PLA nanocomposites.

Pour les filaments de PLA nanocomposites plastifiés, des taux de cristallinité supérieurs sont atteints dès les faibles taux d'étirage (TE = 2). Ceux-ci sont dus à la présence de C30B qui accélère la cinétique de cristallisation, mais aussi à la présence du DOA qui augmente la mobilité moléculaire des macromolécules de PLA et favorisent ainsi leur cristallisation. Quel que soit le taux d'étirage appliqué sur les filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % / DOA, le taux de cristallinité des filaments résultant est d'environ 37 %, alors qu'il n'est que de 34 % pour les filaments non chargés et étirés à un taux d'étirage de 3,5.

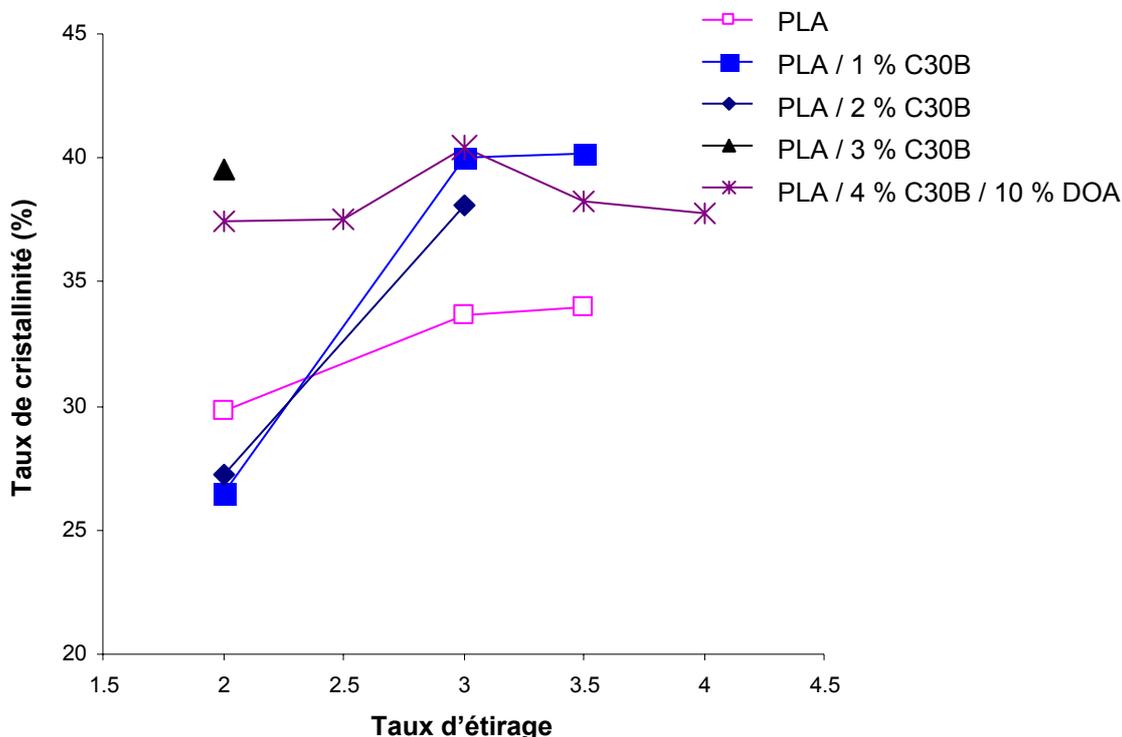


Figure 8 : Taux de cristallinité (%) des filaments de PLA et PLA nanocomposites en fonction du taux d'étirage

III.1.3) Dispersion des charges dans les filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA

La dispersion de la nanocharge au sein des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA (TE = 4) a été observée par MET dans le sens transversal et longitudinal (cf **Figure 9**). Les feuillets de silicate sont plutôt bien dispersés avec très peu d'agrégats. Les images des coupes transversales (**Figure 9 a et b**) présentent des lignes noires bien définies (qui correspondent au bord des feuillets de silicate), contrairement aux images des coupes longitudinales (**Figure 9 c et d**) qui présentent des lignes noires mais aussi des zones plutôt sombres représentant la surface des feuillets. Une orientation des feuillets de silicate dans la direction de l'étirage peut alors être supposée. La courbe de DRX des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA (TE = 4) représentée en **Figure 10** montre la disparition du pic caractéristique de la C30B. La bonne dispersion des feuillets (avec une quantité limitée d'agrégats) observée par MET peut expliquer pourquoi aucun pic de diffraction n'est observable dans la région des faibles angles en DRX.

Chang *et al.*⁴ ont également montré une orientation des feuillets dans le sens de l'étirage des filaments de PTMT nanocomposites. L'étirage permet également de diminuer la taille des agrégats présents au sein des filaments. L'orientation préférentielle des feuillets est également observée pour les filaments de PP nanocomposites⁸.



Figure 9 : Images de MET des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA. (a) et (b) représentent respectivement les sections transversales à faible (1 μm) et fort (500 nm) grossissement. (c) et (d) représentent respectivement les sections longitudinales à faible (1 μm) et fort (200 nm) grossissement.

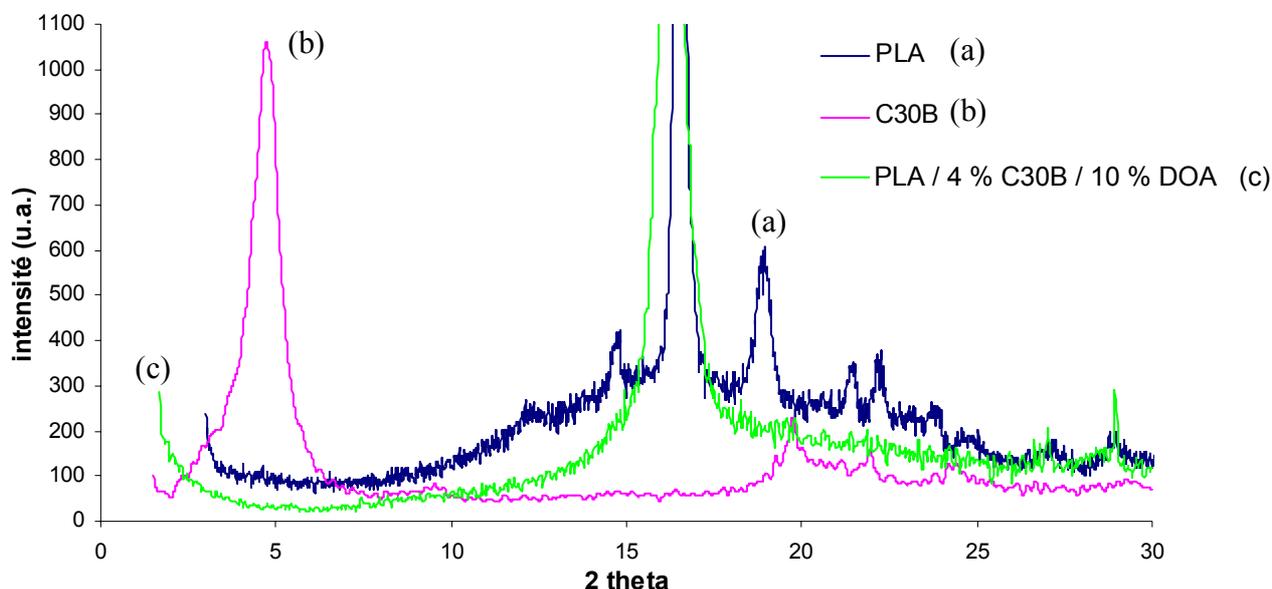


Figure 10 : Courbes DRX du PLA, de la C30B et des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA (TE = 4)

III.1.4) Conclusion

Afin de réaliser des filaments de PLA nanocomposites, le PLA a dans un premier temps été mélangé avec diverses quantités (de 1 à 4 % en masse) de Cloisite[®]30B par extrusion. Le filage de ces mélanges s'est révélé problématique pour des quantités de Cloisite[®]30B supérieures à 2 %. L'allongement des filaments en sortie de filières diminuant fortement, il est alors impossible d'appliquer un taux d'étirage élevé. Les propriétés mécaniques des filaments nanocomposites sont alors plus faibles par rapport aux filaments de PLA non chargés. Un cinquième mélange, contenant 10 % de plastifiant, a donc été préparé. Ce mélange, PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, a pu ensuite être filé dans des conditions similaires au PLA non chargé. Les filaments ainsi obtenus ont un allongement supérieur par rapport aux filaments chargés non plastifiés. Toutefois les propriétés mécaniques de ces filaments restent inférieures à celles des filaments de PLA non chargés. Mais elles sont suffisantes afin de pouvoir supporter les contraintes lors de leur mise en œuvre pour former des surfaces textiles, et en particulier des tricots.

Afin d'éviter l'utilisation d'un plastifiant lors du filage d'un mélange PLA / argile, d'autres charges ont été étudiées. Différentes Cloisites ont ainsi été testées, comme la Cloisite[®]25A ou la Cloisite[®]20A, à hauteur de 4 % en masse. Mais ces Cloisites présentent également des problèmes lors du filage. Une autre argile, la Bentone[®]104 a alors été utilisée.

Contrairement aux Cloisites, cette charge n'entraîne aucun problème lors du filage. Celle-ci a été intégrée au PLA, le mélange résultant pouvant être filé dans les mêmes conditions que le PLA non chargé.

III.2) Le filage du mélange PLA / 4 % B104

III.2.1) Dispersion des charges au sein des filaments

Les courbes DRX de la B104, des granulés de PLA / 4 % B104 et des filaments de PLA/4 % B104 ($E = 3,5$) sont présentées en **Figure 11**. Le pic caractéristique de la B104, situé à $4,4^\circ$, est déplacé vers les angles plus faibles ($2,5^\circ$) lorsque la B104 est mélangé au PLA ce qui traduit une structure intercalée. En revanche, aucun pic n'est observable dans la zone des faibles angles en ce qui concerne les filaments de PLA / 4 % B104. Cela indique donc une structure plutôt exfoliée (ou désordonnée) au sein des filaments de PLA / 4 % B104.

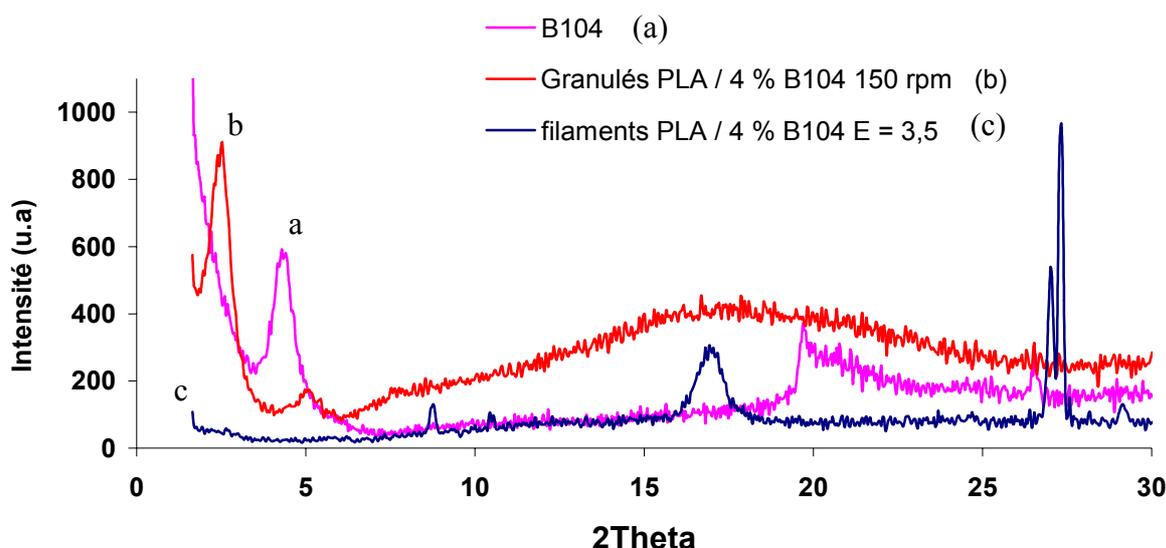


Figure 11: Courbes DRX de la B104, des granulés de PLA / 4 % B104 extrudé à 150 rpm et des filaments de PLA / 4 % B104 ($E=3,5$)

La structure du mélange PLA / 4 % B104 a été observée par MET (cf **Figure 12**). L'image MET à 500 nm (**Figure 12 a**) montre une répartition plutôt homogène des feuillettes. Quelques amas subsistent tout de même. Mais globalement, la structure semble plutôt exfoliée, comme le montre l'image de la **Figure 12 b**.

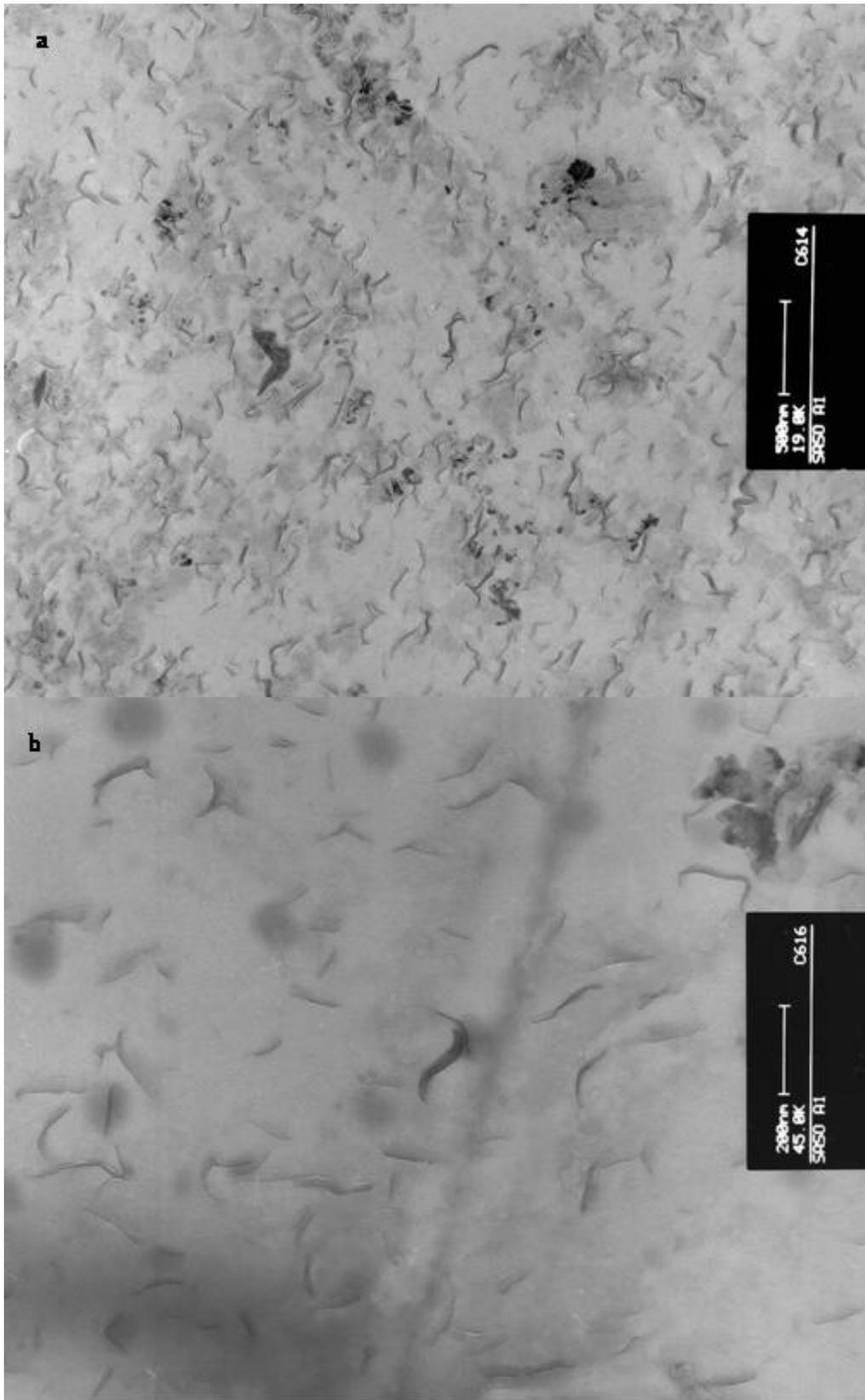


Figure 12 : Images MET des filaments de PLA / 4 % B104 (DR = 3,5). (a) et (b) représentent respectivement les coupes transversales à faible (500 nm) et fort (200 nm) grossissement.

III.2.2) Propriétés mécaniques

Les valeurs de module d'Young pour les filaments de PLA / 4 % B104 sont reportées sur la **Figure 13**. Les valeurs pour les filaments de PLA, PLA / 1 % C30B, PLA / 2 % C30B et PLA / 4 % C30B / 10 % DOA sont aussi représentées afin de pouvoir comparer toutes les valeurs. Par rapport aux filaments de PLA référence non chargés, le module d'Young des filaments de PLA / 4 % B104 est légèrement plus faible pour les taux d'étirage de 2 et 3. En revanche, aucune différence n'est observée pour le taux d'étirage maximal, c'est-à-dire 3,5. Le module d'Young atteint alors une valeur de 6,5 GPa. Ceci est un avantage par rapport à la C30B qui entraîne une nette diminution du module d'Young.

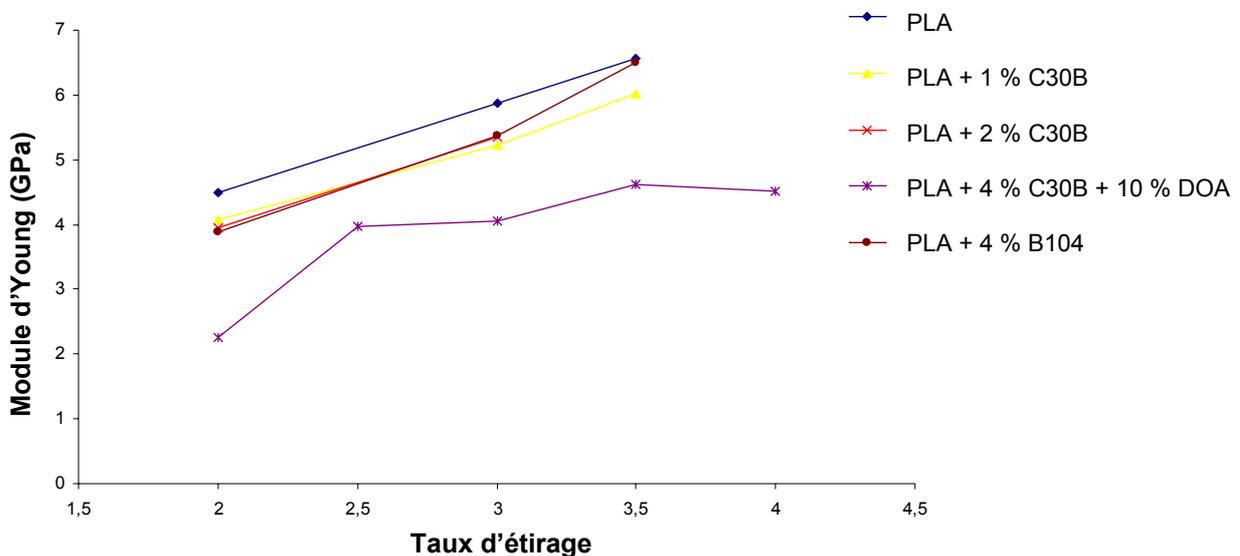


Figure 13 : Module d'Young en fonction du TE des filaments de PLA nanocomposites

Les valeurs de contrainte à la rupture pour les filaments de PLA / 4 % B104 sont reportées sur la **Figure 14**. L'ajout de 4 % en masse B104 provoque une diminution de la contrainte à la rupture, quel que soit le taux d'étirage appliqué. Pour le taux d'étirage maximal, la valeur de contrainte à la rupture des filaments de PLA est de 415 MPa, alors qu'elle n'est que de 353 MPa pour les filaments de PLA / 4 % B104, ce qui représente une diminution de 15 %.

Il est intéressant de noter que l'étirage semble réduire la différence entre les valeurs des contraintes à la rupture des filaments de PLA et de PLA / 4 % B104. Pour un taux d'étirage de 2, la différence est de 51,8 %, pour un taux d'étirage de 3, elle est de 26,8 %, et seulement 15 % pour un taux d'étirage de 3,5. Cette réduction de la différence avec l'augmentation du

taux d'étirage peut s'expliquer par une orientation préférentielle des feuillets lors de l'étirage. A faible étirage, les feuillets ne sont en effet pas orientés dans le sens de l'étirage contrairement aux filaments étirés à 3,5.

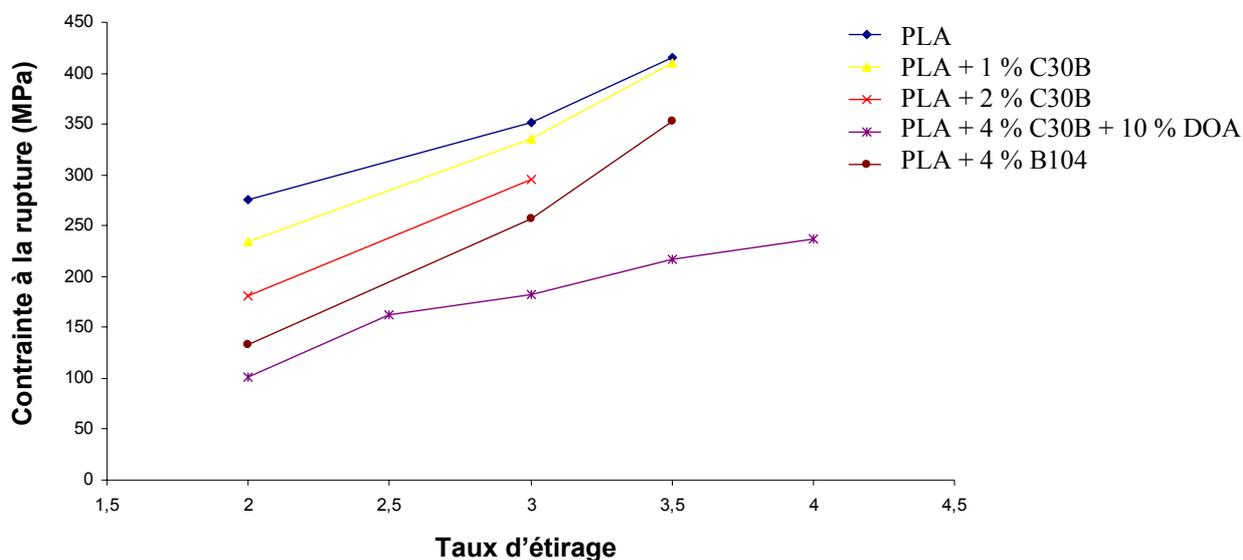


Figure 14 : Contrainte à la rupture en fonction du taux d'étirage des filaments de PLA nanocomposites

III.2.3) Propriétés thermiques des filaments de PLA / 4 % B104

III.2.3.a) Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité des filaments de PLA / 4 % B104 en fonction du taux de cristallinité est représenté dans la **Figure 15**. Comme pour les filaments de PLA / 1 % C30B et PLA / 2 % C30B, le taux de cristallinité des filaments PLA / 4 % B104 est plus faible que celui des filaments de PLA non chargés pour un faible taux d'étirage (TE = 2). Ceci peut encore s'expliquer par l'augmentation de la cinétique de cristallisation due à la présence de B104.

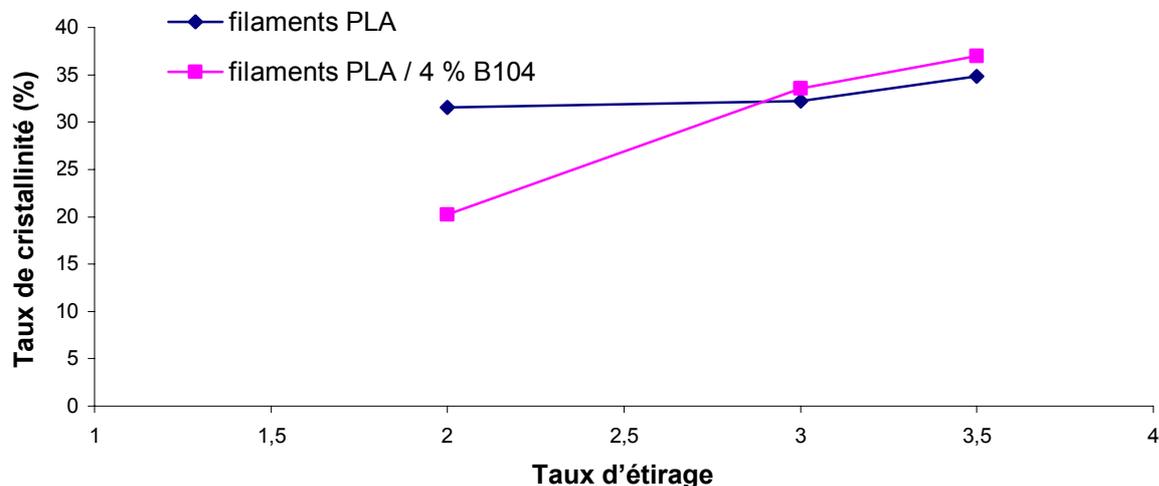


Figure 15 : Taux de cristallinité des filaments PLA / 4 % B104 en fonction du taux d'étirage

III.2.3.b) Température de transition vitreuse

Comme pour les filaments de PLA, la T_g des filaments de PLA / 4 % B104 augmente avec le taux d'étirage. Mais l'ajout de B104 à la matrice PLA ne semble pas modifier les valeurs de T_g des filaments (cf **Figure 16**). Pour un taux d'étirage de 2, celle-ci est de 54,3°C pour les filaments PLA / 4 % B104, et augmente jusqu'à 69,5°C (TE = 3,5). Ces valeurs sont très voisines de celles des filaments de PLA.

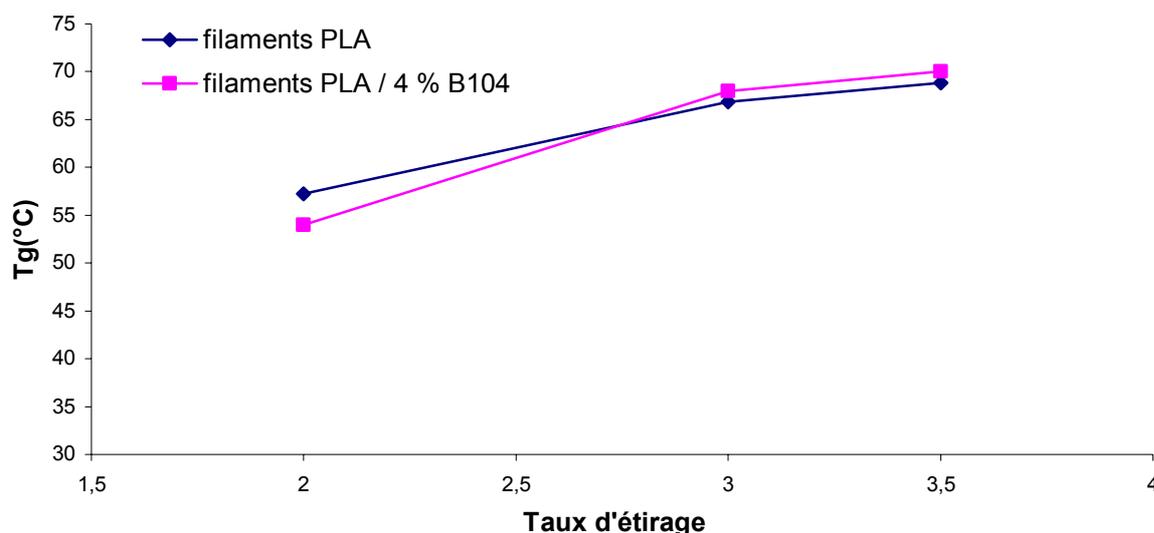


Figure 16 : T_g des filaments PLA / 4 % B104 en fonction du taux d'étirage

III.2.4) Conclusion

L'ajout de B104 à la matrice PLA permet d'obtenir des filaments nanocomposites. L'étude de la dispersion de cette charge par DRX et MET montre une excellente dispersion de celle-ci au sein des filaments. Les propriétés thermiques mesurées par MDSC ne montrent pas de fortes modifications par rapport aux filaments de PLA non chargés. En ce qui concerne les propriétés mécaniques, celles-ci sont plus faibles lorsque les filaments contiennent la B104. Mais cette différence s'amointrit lorsque le taux d'étirage augmente, mettant en évidence une orientation des feuillettes dans le sens de l'étirage.

La B104 semble donc être plus adaptée à la production de filaments de PLA nanocomposites. Contrairement à la C30B, celle-ci peut être ajoutée à hauteur de 4 % en masse. Les propriétés mécaniques ne sont pas trop affectées par la présence de charge, en particulier pour un taux d'étirage élevé (TE = 3,5). De plus, l'utilisation d'un plastifiant n'est pas nécessaire dans ce cas, ce qui simplifie la première étape d'extrusion qui assure le mélange PLA / nanocharges.

III.3) Etude des propriétés feu des structures textiles

Les multifilaments continus ont été utilisés afin de réaliser des structures textiles, et plus particulièrement des étoffes maillées. Cinq étoffes différentes ont alors pu être réalisées :

- Tricot PLA
- Tricot PLA / 1 % C30B
- Tricot PLA / 2 % C30B
- Tricot PLA / 4 % C30B / 10 % DOA
- Tricot PLA / 4 % B104

Les propriétés feu des étoffes ont été analysées à l'aide d'un calorimètre à cône. Les échantillons sont placés horizontalement et sont soumis à un flux de chaleur de 35 kW/m^2 .

III.3.1) Paramètres relatifs aux flux de chaleur

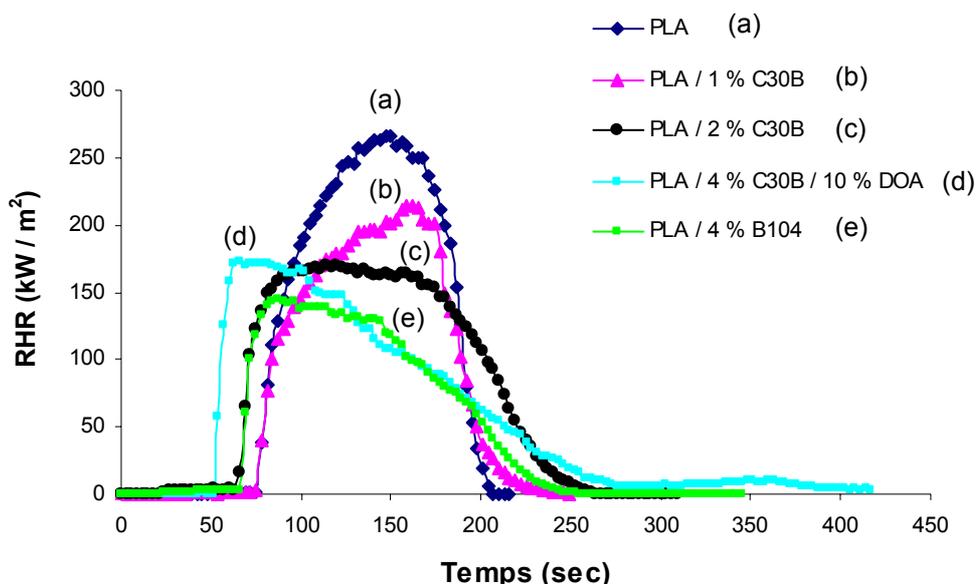


Figure 17 : Courbes RHR des étoffes textiles à base de PLA et PLA nanocomposites à 35 kW/m^2

La **Figure 17** représente les courbes RHR des étoffes textiles à base de PLA et PLA nanocomposites. Le temps d'ignition du tricot de PLA est de 76 secondes. Lorsque le PLA est chargé avec la C30B ou la B104, une légère diminution du t_{ig} est observée. Pour les tricots PLA / 1 % C30B, PLA / 4 % B104, PLA / 2 % C30B, PLA / 4 % C30B / 10 % DOA, les valeurs de t_{ig} sont respectivement de 75, 66, 64 et 50 secondes. La diminution du t_{ig} d'une matrice polymère chargée d'argile^{1,17}, mais aussi pour une matrice polymère contenant des nanotubes de carbone¹⁸ a déjà été observée. Cette diminution peut avoir plusieurs origines :

- L'organomodifiant présent au sein de la charge se dégrade facilement. Sa dégradation thermique pourrait amorcer la dégradation de la matrice polymère.
- La présence de charges entraîne une modification de l'absorption du rayonnement IR. Une partie plus importante du flux de chaleur émis par le cône calorimètre est alors absorbée par le matériau, ce qui provoque une augmentation plus rapide de la température à la surface de l'échantillon. La dégradation thermique peut alors être initiée plus rapidement, ce qui génère des produits de dégradation volatils inflammables pouvant provoquer l'ignition du matériau.
- L'ajout d'argile entraîne une diminution des propriétés mécaniques des filaments. Ceux-ci sont donc plus fragiles, et peuvent se casser plus facilement lors de l'étape de tricotage. Des fibrilles sont en effet observées à la surface des étoffes maillées. Ces fibrilles peuvent alors jouer le rôle de petites mèches et ainsi accélérer l'inflammation.
- Dans le cas des échantillons plastifiés (PLA / 4 % C30B / 10 % DOA), le plastifiant peut également jouer un rôle dans la diminution du t_{ig} . La courbe de thermogravimétrie montre une volatilisation du plastifiant démarrant vers 180°C. Celui-ci se dégrade donc plus facilement que le PLA dont la dégradation se produit vers 310°C. Une volatilisation du DOA peut alors produire des gaz pouvant accélérer l'inflammation du matériau.

La valeur maximale du RHR pour les structures textiles à base de PLA est de 265 kW/m². Pour les échantillons comportant 1 % de C30B, 2 % de C30B et 4 % C30B / 10 % DOA, les valeurs maximales sont respectivement de 213, 163 et 173 kW/m². Cela représente donc une diminution respective de 19, 38 et 34,7 %. L'effet le plus remarquable est donc obtenu pour un taux de charge de 2 %. Les valeurs RHR atteignent une valeur limite (163 kW/m²) entre 80 et 180 secondes. Ce plateau n'est pas observé pour la structure textile à base de PLA non chargé. Une diminution du RHR similaire est obtenue pour la structure textile à base de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA. En revanche dans ce cas, le plateau observé est moins important. De plus le RHR a tendance à diminuer progressivement. Des phénomènes d'incandescence sont également observés à la fin du test, entre 270 et 420 secondes.

La plus forte diminution du RHR est obtenue lorsque les filaments PLA / 4 % B104 sont utilisés pour produire l'étoffe maillée. La valeur maximale du RHR est de 143 kW/m², ce

qui représente une diminution de 46 % par rapport à l'étoffe de PLA non chargé. La B104 permet donc de diminuer de manière plus importante la valeur du RHR comparée à la C30B.

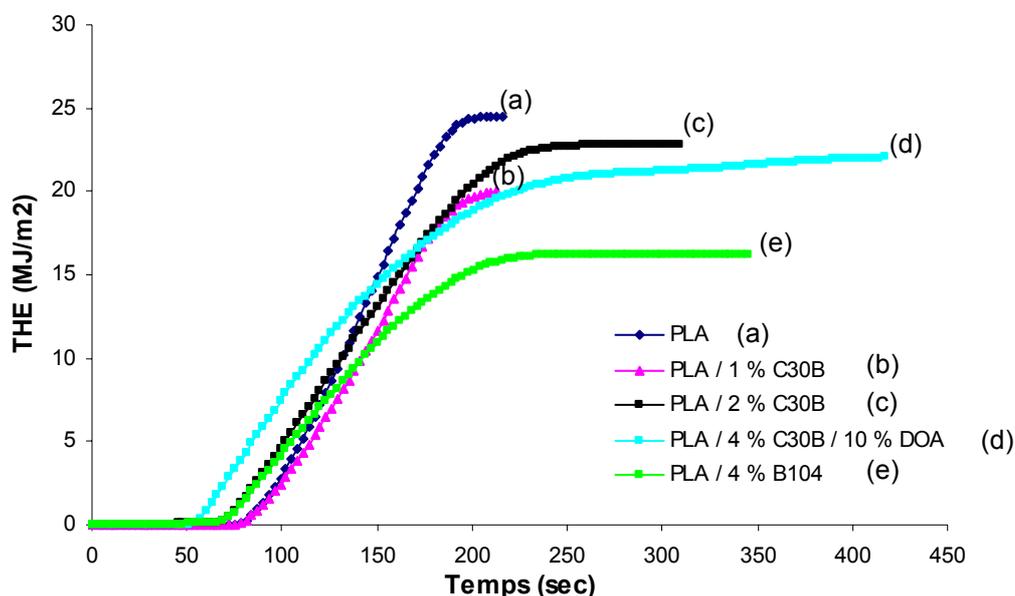


Figure 18 : Evolution de la chaleur totale dégagée (THE) des étoffes maillées à base de PLA et PLA nanocomposites à 35 kW/m²

La **Figure 18** présente les courbes d'évolution de la chaleur totale dégagée des différentes structures maillées. Les temps d'ignition des étoffes contenant des nanocharges étant plus faibles que celui de l'étoffe de PLA non chargé, le dégagement de chaleur survient plus rapidement. Mais selon la quantité de charge contenue dans l'étoffe, la chaleur totale dégagée par les échantillons nanocomposites devient inférieure à celle de l'échantillon de PLA à partir d'un certain temps (cf **Tableau 3**). Lorsque la combustion des échantillons est terminée, on peut observer que le THE des étoffes nanocomposites est plus faible que celui de l'étoffe de PLA. La chaleur totale dégagée par les échantillons de PLA nanocomposites est donc plus faible que celle de l'échantillon de PLA. Les échantillons nanocomposites possèdent donc une meilleure réaction au feu.

Etoffe maillée	Temps à partir duquel la chaleur totale dégagée devient inférieure à celle de l'étoffe de PLA (en seconde)
PLA / 1 % C30B	101
PLA / 2 % C30B	138
PLA / 4 % C30B / 10 % DOA	153
PLA / 4 % B104	123

Tableau 3 : Temps à partir duquel la chaleur totale dégagée devient inférieure à celle de l'étoffe de PLA

III.3.2) Paramètres relatifs aux effluents gazeux

L'opacité des fumées est un paramètre important à prendre en compte puisqu'il va conditionner l'évacuation des personnes présentes lors d'un incendie. En effet si la visibilité est mauvaise, une personne piégée par le feu ne pourra fuir sans panique et par conséquent le risque de mort par brûlure ou par inhalation augmente.

L'analyse de la toxicité des fumées s'avère particulièrement pertinente puisque les statistiques portant sur les incendies montrent que la majorité des décès sont la conséquence non pas de brûlures mais d'inhalation de composés toxiques constituant les fumées. Dans un incendie, deux types d'exposition aux fumées sont à considérer au niveau de leur impact toxique. Le premier se rapporte au milieu confiné et concerne essentiellement les équipes d'intervention et les personnes piégées par l'incendie. Le second concerne plus particulièrement les populations voisines et environnantes distantes de 50 mètres à quelques kilomètres du sinistre. Les risques encourus sont moins importants que dans le cas précédent, cependant il est important de noter que ces risques ne sont pas nuls.

Le monoxyde de carbone est l'élément toxique majeur contenu dans les fumées. Il provient de la combustion incomplète des matériaux. C'est un gaz incolore, inodore et non irritant. Après inhalation, le CO se fixe par liaison réversible sur aux dépens de l'oxygène ce qui entraîne une asphyxie cellulaire. Une concentration de CO dans l'air de 100 ppm provoque des maux de tête et 1500 ppm est le seuil létal à plus ou moins long terme. Ainsi, la prise en compte de ce paramètre reste très importante dans le choix d'un système ignifugeant.

Le dioxyde de carbone est, quant à lui, le produit de la combustion complète du matériau. Il est généralement émis en grande quantité lors d'un incendie. L'inhalation de dioxyde de carbone stimule la respiration ; cette action accroît à son tour l'inhalation d'oxygène et des gaz ou vapeurs toxiques qui peuvent résulter de l'incendie. A une concentration de 5 % (50 000 ppm), la stimulation est prononcée. Une exposition d'une durée de trente minutes produit des signes d'intoxication. Au-dessus de 70 000 ppm, l'inconscience survient en quelques minutes.

Les rapports CO/CO₂ fournissent des informations sur le mode de combustion d'un matériau. Quand la combustion est complète, alors elle ne produit que de l'eau et du dioxyde de carbone. Par contre, si elle est incomplète, alors du CO et des fumées se forment.

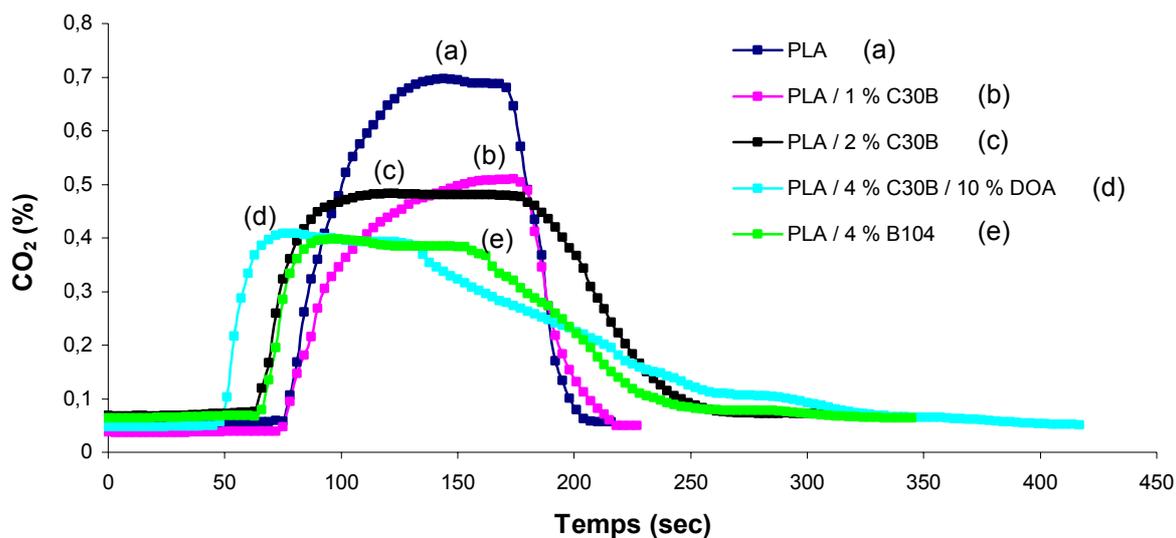


Figure 19 : Courbes de production de CO₂ des étoffes maillées à base de PLA et PLA nanocomposites à 35 kW/m²

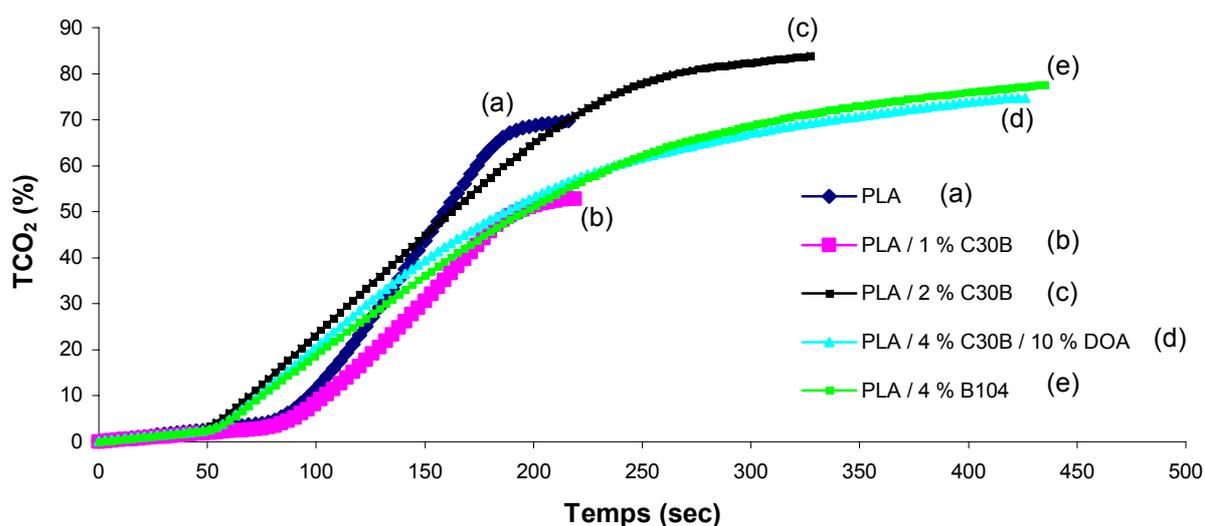


Figure 20 : Emission totale de CO₂ en fonction du temps des étoffes maillées à base de PLA et PLA nanocomposites à 35 kW/m²

La **Figure 19** et la **Figure 20** représentent respectivement l'émission de CO₂ et la quantité totale de CO₂ dégagée en fonction du temps. Les échantillons possédant les temps d'ignition les plus faibles (PLA / 2 % C30B, PLA / 4 % / C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104) produisent logiquement de manière plus rapide du CO₂. En revanche, les pics de production de CO₂ de ces échantillons sont beaucoup plus faibles que celui du PLA (cf **Figure 19**). Toutefois, la quantité totale de CO₂ dégagée au final ne varie quasiment pas d'un échantillon à l'autre, sauf pour l'échantillon PLA / 1 % C30B où une légère diminution de TCO₂ peut être observée.

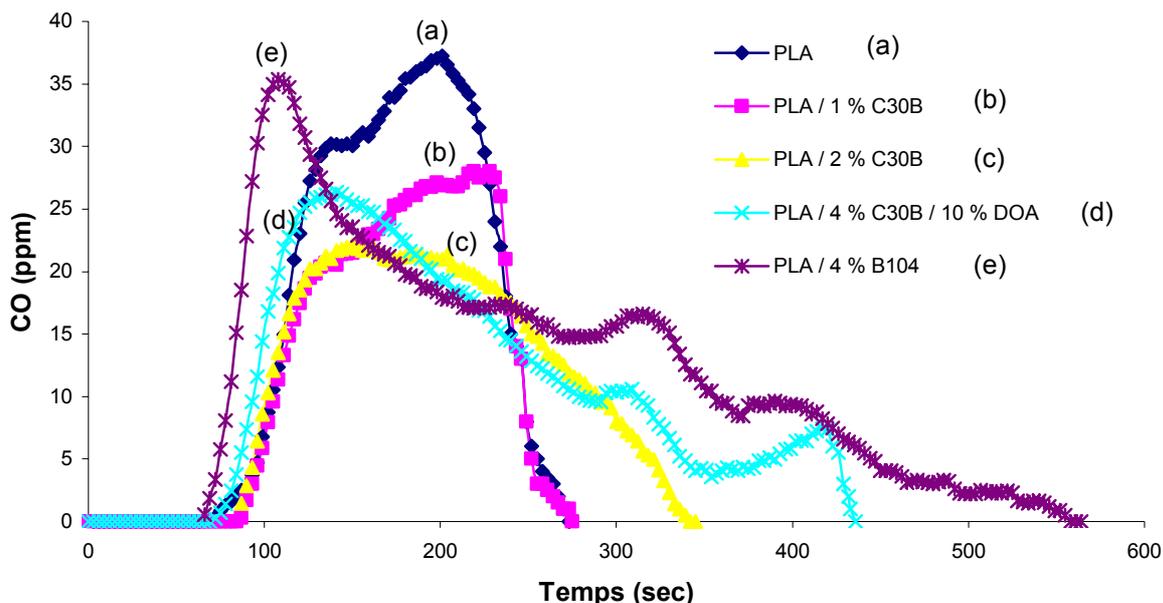


Figure 21 : Courbes de production de CO des étoffes maillées à base de PLA et PLA nanocomposites à 35 kW/m²

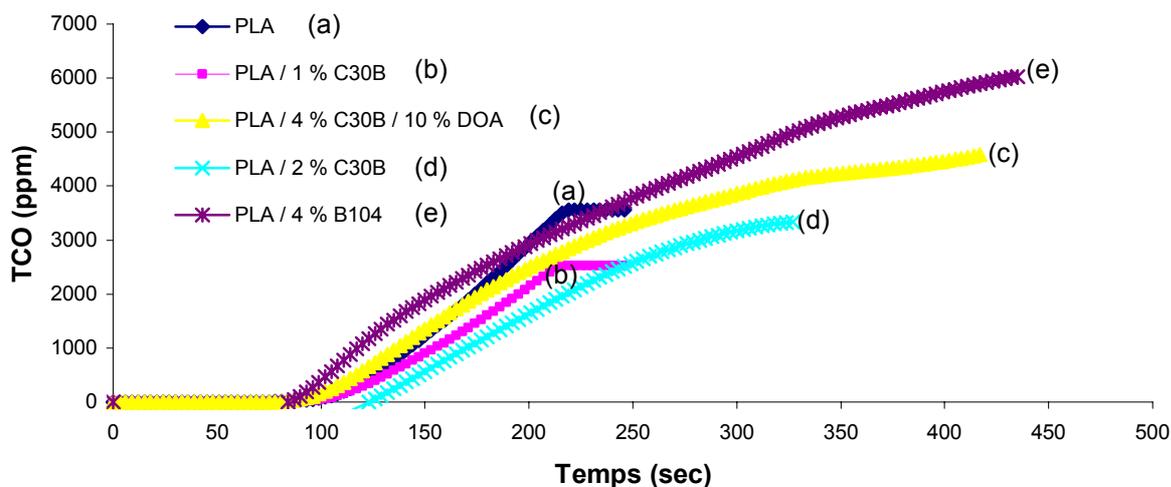


Figure 22 : Emission totale de CO en fonction du temps des étoffes maillées à base de PLA et PLA nanocomposites à 35 kW/m²

La **Figure 21** et la **Figure 22** représentent respectivement l'émission de CO et la quantité totale de CO dégagée en fonction du temps. Une réduction du pic d'émission de CO est observable pour tous les échantillons nanocomposites (cf **Figure 21**). Seul l'échantillon PLA/4 % B104 voit son pic d'émission de CO apparaître plus tôt, celui-ci diminuant ensuite assez rapidement. En ce qui concerne la quantité totale de CO dégagée, on peut observer que les échantillons contenant 4 % de charge (PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104) émettent finalement plus de CO que les échantillons de PLA ou PLA faiblement chargés (1 ou

2 % de C30B). Ce phénomène peut s'expliquer par la combustion incomplète des échantillons chargés à 4 %. Contrairement aux échantillons de PLA, PLA / 1 % C30B et PLA / 2 % C30B où les résidus en fin de combustion sont très faibles, ceux observés pour le PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104 sont beaucoup plus importants. Nous pouvons donc supposer que l'augmentation de la tortuosité provoquée par les charges est plus importante dans le cas des échantillons chargés à 4 %, ce qui gêne d'autant plus la diffusion des molécules générées lors de la dégradation ainsi que celles d'O₂. La combustion ne peut alors être complète, ce qui entraîne une augmentation de la quantité de CO dégagée.

III.4) Propriétés de retrait des filaments

Le retrait des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104 a été mesuré à 70 °C (cf **Figure 23**) et 80°C (cf **Figure 24**). Le retrait (%r) est calculé en utilisant

$$\text{l'équation suivante : } \%r = \frac{L_0 - L_f}{L_0} * 100.$$

Comme prévu, les valeurs de retrait sont plus élevées lorsque la température de test est la plus grande, c'est-à-dire 80°C (cf **Figure 24**). Mais quelle que soit la température du test, et quel que soit le taux d'étirage appliqué sur les filaments, les valeurs de retrait des filaments de PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104 sont toujours inférieures à celles des filaments de PLA. Ce phénomène a déjà été observé pour des fibres de PET/nanomatériaux. Les feuillets de la C30B peuvent diminuer la mobilité moléculaire des macromolécules insérées entre les feuillets de silicate ou se situant à proximité. Ces macromolécules sont donc moins sensibles à la chaleur, et ont donc besoin de températures plus élevées pour se rétracter.

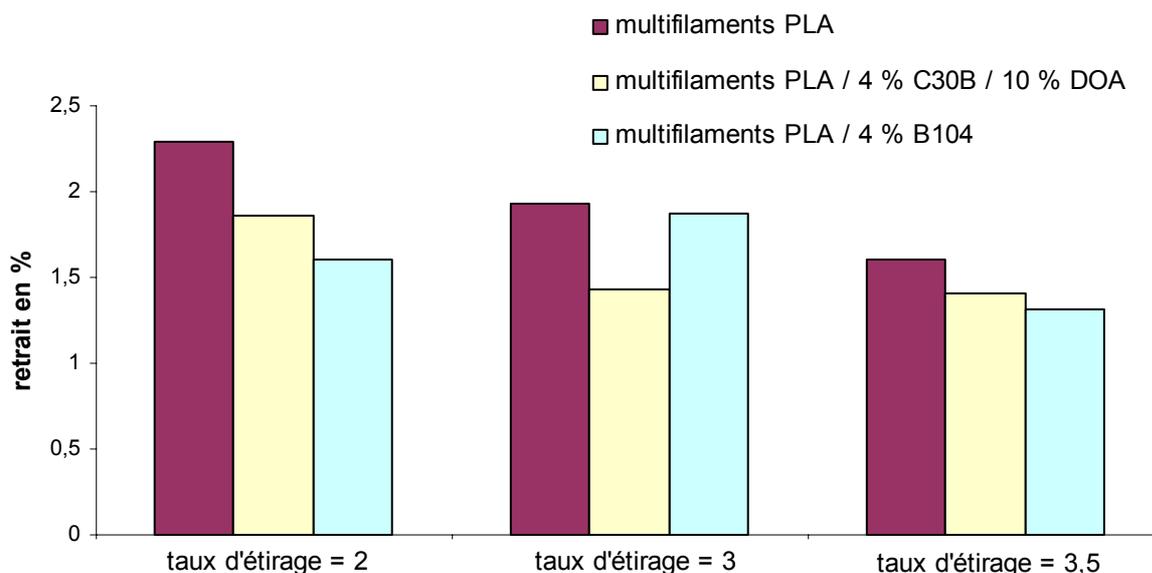


Figure 23 : Retrait des multifilaments de PLA, PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104 soumis à une température de 70°C

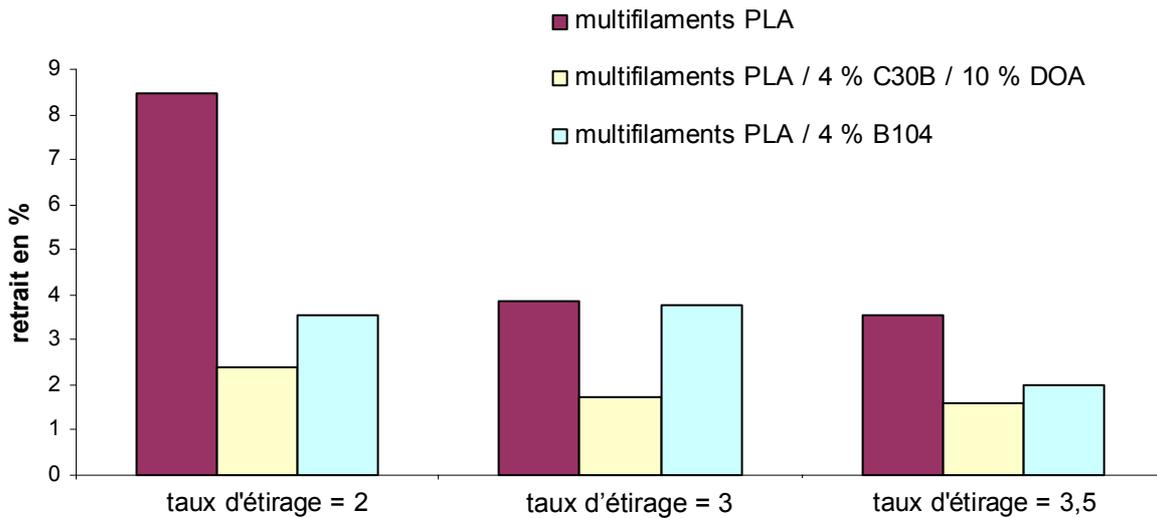


Figure 24 : Retrait des multifilaments de PLA, PLA / 4 % C30B / 10 % DOA et PLA / 4 % B104 soumis à une température de 80°C

IV. CONCLUSION

Après avoir étudié les propriétés des mélanges PLA nanocomposites (cf chapitre II), ceux-ci ont été filés, les propriétés des filaments étudiées et comparées aux filaments de PLA référence. Il est mis en évidence, dans un premier temps, une forte diminution de l'allongement des filaments. En effet, plus la quantité de C30B augmente, plus le taux d'étirage maximal applicable aux filaments diminue. Au dessus de 3 % en masse de C30B, il est même impossible de filer le mélange. Aucune amélioration des propriétés mécaniques n'est alors observable. L'ajout d'un plastifiant, le DOA, a permis tout de même de produire des filaments de PLA nanocomposites ayant des propriétés mécaniques et un allongement convenable, et permettant d'envisager l'utilisation de ces filaments pour produire des structures textiles. Afin d'éviter l'utilisation de plastifiant, une seconde charge, la B104, a alors été utilisée. Celle-ci permet de produire des filaments de PLA nanocomposites chargés à hauteur de 4 % en masse, sans ajout de plastifiant. L'étude de la dispersion des nanocharges au sein des filaments par MET et DRX montre une bonne dispersion des feuillettes, même si quelques tactoïdes subsistent. La meilleure dispersion semble être obtenue pour les filaments à base du mélange PLA / 4 % B104, où de nombreux feuillettes exfoliés sont observés.

Les filaments de PLA nanocomposites ayant les propriétés mécaniques adéquates ont été utilisés afin de réaliser des étoffes maillées. Leurs propriétés ont alors été étudiées à l'aide d'un calorimètre à cône. L'ajout de nanocharges provoque une diminution du temps d'ignition

du matériau. En revanche, la quantité de chaleur dégagée maximale est considérablement réduite, jusqu'à 46 % pour l'échantillon PLA / 4 % B104 par rapport au PLA pur. La quantité totale de chaleur dégagée des étoffes maillées nanocomposites est également légèrement plus faible par rapport à l'étoffe de PLA. En ce qui concerne les dégagements de gaz lors de la combustion des échantillons, on observe une nette diminution du pic d'émission de CO₂, sans augmentation de la quantité totale dégagée. En revanche, la quantité totale de CO dégagée par les échantillons comportant 4 % de nanocharges est plus importante, en raison de leur combustion incomplète.

Les propriétés de retrait des multifilaments soumis à la chaleur ont également été étudiées. L'ajout de nanocharges a permis de mettre en évidence une meilleure stabilité dimensionnelle des multifilaments.

Un paramètre important en ce qui concerne une fibre textile est la capacité de cette fibre à pouvoir être teinte. Le dernier chapitre consistera donc à étudier la teinture d'étoffes à base de PLA, mais aussi d'étoffes de PLA nanocomposites afin d'observer une éventuelle influence de la charge sur la teinture du PLA.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ Bourbigot S., Devaux E., Flambard X., *Polymer Degradation and Stability*, 75, 397-402, **2002**.
- ² Yoon K., Polk M.B., Min B.G., Schiraldi D.A., *polymer International*, 53, 2072-2078, **2004**.
- ³ Chang J.H., An Y.U., Kim S.J., Im S., *Polymer*, 44, 5655-5661, **2003**.
- ⁴ Chang J.H., Kim S.J., Im S., *Polymer*, 45, 5171-5181, **2004**.
- ⁵ Chang J.H., Kim S.J., Joo Y.L., Im S., *Polymer*, 45, 919-926, **2004**.
- ⁶ Chang J.H., Kim S.J., *Polymer Bulletin*, 52, 289-296, **2004**.
- ⁷ Xiao W., Yu H., Han K., Yu M., *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 2247-2252, **2005**.
- ⁸ Pavliková S., Thomann R., Reichert P., Mülhaupt R., Marcinćin A., Borsig E., *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 604-611, **2003**.
- ⁹ Zhang X., Yang M., Zhao Y., Zhang S., Dong X., Liu X., Wang D., Xu D., *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 552-558, **2004**.
- ¹⁰ Mikołajczyk T., Olejnik M., *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1103-1108, **2006**.
- ¹¹ Babraukas V., *Fire and materials*, 8, 81-95, **1984**.
- ¹² Thornton W., *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 33, 116, **1917**.
- ¹³ Huggett C., *Fire and Materials*, 4, 61-65, **1980**.
- ¹⁴ Walters R.N., Hackett S.M., Lyon R.E., *Fire and Materials*, 24, 245-252, **2000**.
- ¹⁵ Grayson S.J., *Heat Release in Fire*, Babraukas V. and Grayson S.J. Ed., Elsevier Applied Science Pub., London, **1992**.
- ¹⁶ Kopinke F.D., Remmler M., Mackenzie K., Möder M., Wachsen O., *Polymer Degradation and Stability*, 53, 329-342, **1996**.
- ¹⁷ Gilman J.W., *Applied Clay Science*, 15, 31-49, **1999**.
- ¹⁸ Bellayer S., Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille I, *Développement de nouvelles techniques de caractérisation qualitative et quantitative de nanocomposites à matrice polymère : Application au textile*, chapitre II, page 84, **2005**.

CHAPITRE IV

TEINTURE DU POLYLACTIDE

I. ETAT DE L'ART : la teinture du PLA

Similaire au polyéthylène téréphtalate (PET), l'acide polylactique (PLA) peut être teint à l'aide des colorants dispersés de par son caractère très hydrophobe. De plus, le PLA est un polyester aliphatique. Les colorants dispersés possèdent les propriétés suivantes¹ :

- pas de fonction solubilisante, telle que $-SO_3H$, $-COOH$;
- dimensions très petites des molécules, permettant ainsi leur diffusion au sein de réseaux très serrés et compacts des macromolécules des fibres synthétiques.

Les principales classes de colorants dispersés sont les suivantes² :

- a) les nitrodiphénylamines (ex.: C.I. Disperse Yellow 1);
- b) les azoïques (ex.: C.I. Disperse Red 19);
- c) les anthraquinonines (ex.: C.I. Disperse Blue 7);
- d) autres (ex.: C.I. Disperse Yellow 54).

I.1) Etude du paramètre de solubilité du PLA³

L'étude du paramètre de solubilité du PLA a été menée afin d'expliquer le pourcentage d'absorption des colorants dispersés sur la fibre du PLA. Un autre objectif était d'utiliser le paramètre de solubilité afin de prédire quels colorants dispersés existants à ce jour pourraient avoir un bon taux d'absorption sur le PLA et ainsi suggérer de nouvelles structures de colorants dispersés susceptibles de posséder une forte affinité pour le PLA. En effet, en général, les colorants qui ont un bon taux d'absorption sur un polymère ont des paramètres de solubilité proches de celui du polymère en question^{4,5,6,7,8,9,10}.

Les paramètres de solubilité ont été estimés dans l'étude de David Karst *et al.* à l'aide de la méthode dite de « contribution de groupe », et des valeurs de l'énergie cohésive et du volume molaire du PLA^{11,12}. La méthode de contribution de groupe est exprimée par l'équation (1) suivante:

$$\delta = \left(\frac{\sum E_{coh_i}}{\sum V_{m_i}} \right)^{1/2} \quad (1)$$

où δ : paramètre de solubilité de la molécule

E_{coh_i} : énergie cohésive pour le groupe fonctionnel i sur la molécule

V_m : volume molaire

Afin de calculer les paramètres de solubilité des molécules de colorant, les valeurs de E_{coh} et V_m pour chaque groupe fonctionnel à 25°C ont été obtenues par la méthode de Fedors (cf. **Tableau 1**)¹². Pour le PLA, les valeurs de E_{coh} et V_m proviennent des méthodes de Hayes, Small, Hoy, Hoftyzer et Van Krevelen (cf. **Tableau 2**)¹¹. Les paramètres de solubilité ont été calculés pour tous les colorants dispersés présentés en **Figure 2** et **Figure 3**.

Group	E_{coh} (J/mol)	V_m (cm ³ /mol)
-CH ₃	4707	33.5
-CH ₂ -	4937	16.1
-CH-	3431	-1.0
C	1464	-19.2
-H ₂ C=	4310	28.5
-CH=	4310	13.5
C=	4310	-5.5
HC≡	3849	27.4
-C≡	7071	6.5
Phenyl	31924	71.4
Phenylene (<i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i>)	31924	52.4
Phenyl (trisubstituted)	31924	33.4
Phenyl (tetrasubstituted)	31924	14.4
Phenyl (pentasubstituted)	31924	-4.6
Phenyl (hexasubstituted)	31924	-23.6
Ring closure 5 or more atoms	1046	16.0
Ring closure 3 or 4 atoms	3138	18.0
Conjugation in ring for each double bond	1674	-2.2
-COOH	27614	28.5
-CO ₂ -	17991	18.0
-CO-	17364	10.8
-CONH-	33472	9.5
-NH ₂	12552	19.2
-NH-	8368	4.5
N	4184	-9.0
-N=	11715	5.0
-N=N-	4188	0.0
-CN	25522	24.0
NO ₂ (aromatic)	15355	32.0
-O-	3347	3.8
-OH	29790	10.0
-OH (disubstituted or on adjacent C atoms)	21840	13.0
S	14142	12.0
-SO-	39140	0.0
-SO ₄ -	28451	31.6
-F	4184	18.0
-Cl	11548	24.0
-Br	15481	30.0
-I	19037	31.5

*Tableau 1 : Groupes de contribution, Energies Cohésives et Volumes molaires utilisés pour estimer les paramètres de solubilité des colorants*¹².

Group	Ecoh (J/mol)				Vm (cm ³ /mol)
	Hayes	Hoftyzer and Van Krevelen	Small	Hoy	
-CH(CH3)-	7120	10 060	7505	7039	32.7
-CH2-	4150	4190	4498	4399	16.5
<i>p</i> -Phenylene	23,880	25,140	29,507	33,875	61.4
-COO-	14,160	13,410	16,340	18,150	24.6

Tableau 2 : Groupes de contribution, Energies cohésives et Volumes Molaires utilisés pour estimer les paramètres de solubilité des polymères¹¹.

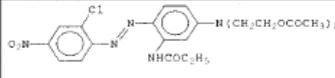
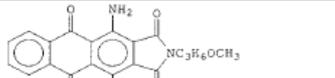
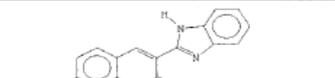
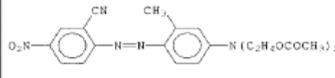
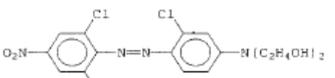
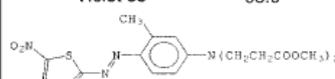
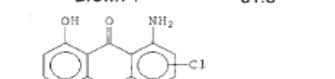
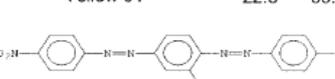
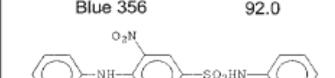
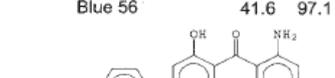
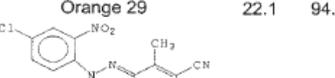
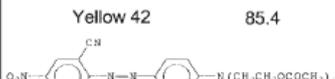
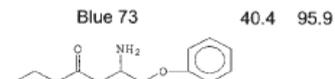
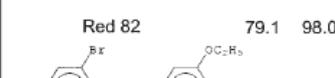
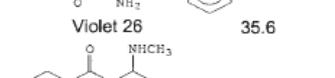
C.I. Disperse Dye	% Sorption PLA	PET	C.I. Disperse Dye	% Sorption PLA	PET	C.I. Disperse Dye	% Sorption PLA	PET
	98.4	99.9		58.4	98.8		26.8	
Red 167			Blue 60			Yellow 82		
	98.0			51.8			22.8	99.0
Violet 33			Brown 1			Yellow 64		
	92.0			41.6	97.1		22.1	94.7
Blue 356			Blue 56			Orange 29		
	85.4			40.4	95.9		17.6	99.0
Yellow 42			Blue 73			Yellow 211		
	79.1	98.0		35.6			10.9	
Red 82			Violet 26			Yellow 54		
	72.8	98.8		30.7				
Blue 79			Blue 3					

Figure 1 : La constitution chimique et le pourcentage d'absorption de divers colorants dispersés sur le PLA et le PET.

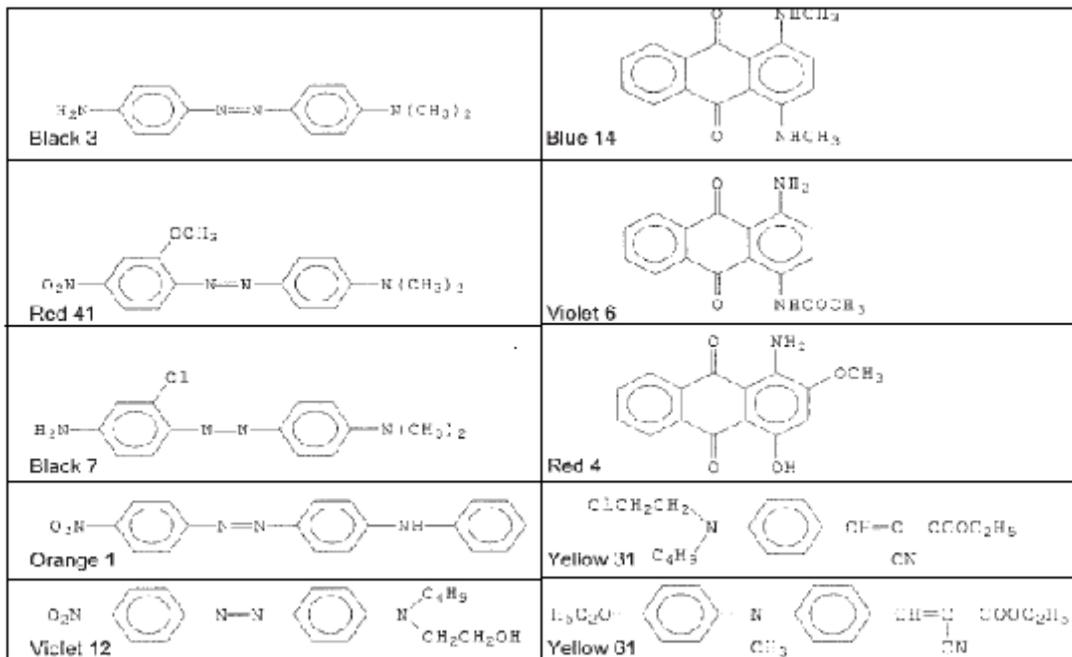


Figure 2 : Les constitutions chimiques de quelques colorants dispersés listés par leur nom en C.I. (Colour Index).

Les paramètres de solubilité du PLA et de diverses molécules de colorants dispersés ont été calculés à partir des données sur l'énergie de cohésion et le volume molaire à 25°C et ont été comparés à leur pourcentage d'absorption sur des tricots à base de fibres de PLA à la température de 110°C.

Basé sur les valeurs de E_{coh} et V_m de différentes sources (cf **Tableau 3**), le paramètre moyen de solubilité du PLA est de $20,2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5}$ et celui du PET est de $21,7 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5}$. La plupart des colorants dispersés qui ont donné un taux d'absorption supérieur à 70 % ont des paramètres de solubilité inférieurs à $25 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5}$ (cf. **Tableau 4**) et ceux-ci sont relativement proches de celui du PLA. A l'inverse, les colorants possédant un taux d'absorption sur le PLA inférieur à 70 % ont des paramètres de solubilité nettement supérieurs à celui du PLA à l'exception du colorant jaune 82.

Les résultats de cette étude montrent que les colorants ayant un fort taux d'absorption sur un polymère possèdent des paramètres de solubilité proches de celui du polymère [20-24].

Les colorants dispersés ayant des paramètres de solubilité proches de celui du PLA sont principalement les colorants azoïques (C.I. Disperse Blue 79, Disperse Red 82, Disperse Red 167), et également d'autres colorants contenant plus de groupes -NHR, -NR₂, -NHCOR, -

COR, -OR, ou -COOR que de groupes -NO₂, -NH₂, -OH, -CN , avec R: -CH₃, -(CH₂)_nCH₃ ou un phényl.

Source of Ecoh and Vm	δ (J/cm ³) ^{0.5}	
	PLA	PET
Hayes	19.3	20.5
Hoflyzer and Van Krevelen	20.2	20.5
Small	20.4	22.3
Hoy	21.0	23.5
Average	20.2	21.7

Tableau 3 : Les estimations des paramètres de solubilité du PLA et du PET d'après diverses sources de valeurs d'énergie cohésive et de volume molaire¹².

Percentage Sorption for Various Disperse Dyes on PLA and PET and Their Solubility Parameters			
Dye	% Sorption		δ (J/cm ³) ^{0.5}
	PLA	PET	
Red 167	98.4	99.9	24.7
Violet 33	98.0		24.1
Blue 356	92.0		23.4
Yellow 42	85.4		24.9
Red 82	79.1	98.0	24.4
Blue 79	72.8	98.8	24.9
Blue 60	58.4	98.8	29.3
Brown 1	51.8		29.2
Blue 56	41.6	97.1	38.8
Blue 73	40.4	95.9	38.2
Blue 73	40.4	95.9	33.9
Violet 26	35.6		27.7
Blue 3	30.7		29.2
Yellow 82	26.8		24.6
Yellow 64	22.8	99.0	31.3
Orange 29	22.1	94.7	26.9
Yellow 211	17.6	99.0	27.6
Yellow 54	10.9		30.8

Tableau 4 : Pourcentage d'absorption de divers colorants dispersés sur le PLA et le PET et leurs paramètres de solubilité¹¹.

I.2) Comparaison PLA/PET en termes d'épuisement du bain de colorant dispersé, de rendement colorimétrique, de solidité de la couleur¹³

D'intéressantes comparaisons entre la teinture du PLA et celle du PET consistant en la détermination de l'épuisement du bain de colorant dispersé, le rendement colorimétrique ainsi que la solidité de la couleur ont été menées par Lunt et Bone¹⁴.

Les étoffes de PLA et PET utilisées par Lunt et Bone consistent toutes les deux en tricot double jersey d'un poids de 160 g/m². Dix colorants dispersés ont été sélectionnés en fonction

de leur popularité, de leur sensibilité au pH, de leurs niveaux d'énergie, et de leur constitution chimique. Les caractéristiques de ces colorants sont résumées dans le **Tableau 5**.

Characteristics of Disperse Dyes		
Dye	Energy level	Structure class
Disperse Blue 56	Low	Anthraquinone
Disperse Yellow 64	Low	Quinoline
Disperse Yellow 86	Low	Nitrodiphenylamine
Disperse Blue 60	Medium	Anthraquinone
Disperse Blue 73	Medium	Anthraquinone
Disperse Yellow 211	Medium	Monoazo
Disperse Orange 29	Medium high	Diazo
Disperse Blue 79	High	Monoazo
Disperse Red 82	High	Monoazo
Disperse Red 167	High	Monoazo

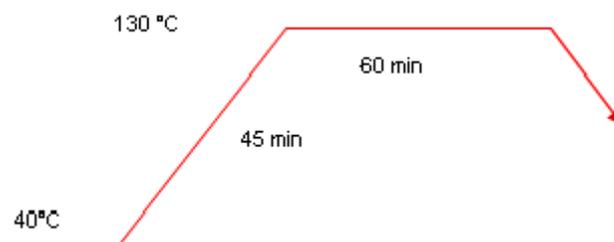
Tableau 5 : Les caractéristiques des colorants dispersés.

La formulation du bain de teinture est la suivante:

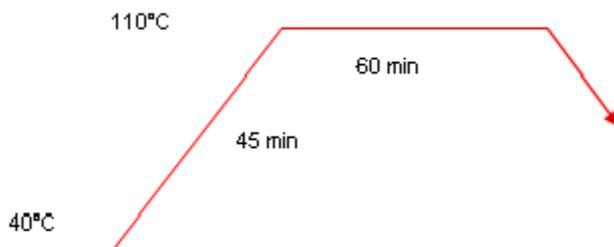
- Masse des échantillons de tricot = 10,0 g;
- RdB = 15:1;
- 2 % de colorant dispersé;
- pH = 5 (Les pH mesurés avant et après teinture se sont avérés être les mêmes);
- Conduite de teinture :

La teinture a été réalisée dans un Launder-Ometer, en débutant à température ambiante puis en effectuant une montée en température de 2°C/min, et ceci pendant 45 minutes. Ensuite, il a été procédé à un palier de température de 110°C pour le PLA et de 130°C pour le PET.

La conduite de teinture pour le PET est la suivante :



La conduite de teinture qui est préconisée pour le PLA est la suivante :



Une teinture à haute température n'est pas souhaitable pour la fibre de PLA puisqu'elle possède une faible résistance à la chaleur; en effet, le PLA possède une T_f plus faible que celle du PET et il est également sensible à l'hydrolyse.

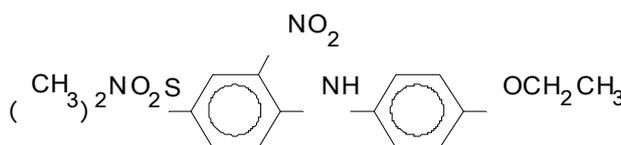
- Rinçage des échantillons à l'eau froide;
- Centrifugation des échantillons;
- Séchage à température ambiante.

1.2.a) Taux d'épuisement du bain de teinture

Des échantillons du bain de teinture après chaque teinture ont été dissous dans un mélange 50/50 acétone/eau. La concentration de colorant dans le bain a ensuite été mesurée par un spectrophotomètre suivant la loi de Beer-Lambert.

Le taux d'épuisement du bain en pourcentage a été calculé à partir du changement de concentration des colorants dans le bain après la teinture.

Seulement deux parmi les dix colorants, le Disperse Red 167 et le Yellow 86 (cf **Figure 3**), ont montré des taux d'épuisement supérieurs ou proches de 90 % sur le PLA, alors que les 10 colorants avaient des taux d'épuisement supérieurs à 90 % sur le PET. De plus, la moitié des colorants ont présenté des taux d'épuisement inférieurs à 50 %.



*Figure 3 : C.I. Disperse Yellow 86 (Nitrodiphénylamine)
 $\underline{d} = 20,92 (J/cm^3)^{1/2}$ (cf. Equation 1 et Table 1)*

La mise en relation des taux d'épuisement de chaque colorant avec le **Tableau 4** des niveaux d'énergie et des classes chimiques des colorants ne nous informe en rien sur le niveau d'énergie requis ainsi que la classe chimique souhaitée afin d'obtenir le meilleur taux d'épuisement du bain de teinture. Par exemple, le Disperse Red 167 et le Yellow 211 sont tous deux des colorants azoïques mais le premier a le taux d'épuisement le plus élevé (98,4 %) tandis que l'autre possède celui le plus faible (17,6 %).

1.2.b) Le rendement colorimétrique

Dans cette étude, le rendement colorimétrique est utilisé afin de déterminer si un coloris sera plus foncé sur le PLA ou sur le PET teints à partir d'un certain colorant et ceci pour une certaine valeur λ_{\max} (longueur d'onde maximale) d'absorption du colorant. La profondeur de la teinte est représentée par le rapport K/S, où K et S sont respectivement la constante d'absorption et de dispersion pour une longueur d'onde donnée, et K/S l'indice d'absorption.

Afin de trouver si une teinte sera plus foncée sur le PLA ou sur le PET, la corrélation entre le rapport K/S et le taux d'absorption du colorant a été étudiée (cf **Figure 4**).

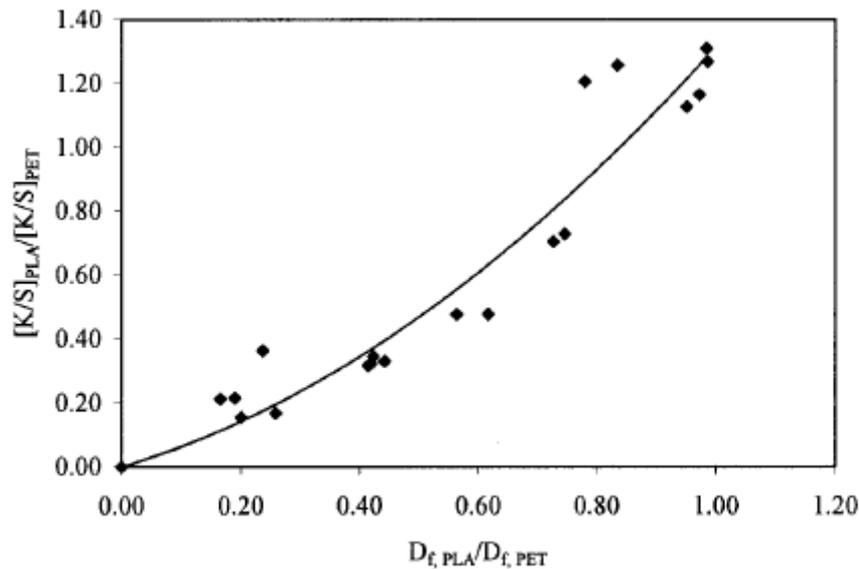


Figure 4 : Corrélation entre la profondeur de la teinte (K/S) et l'absorption du colorant (D_f : concentration du colorant sur l'étoffe après teinture) sur le PLA et le PET.

En faisant une régression linéaire de la courbe présentée en **Figure 4** et en supposant que le taux d'absorption du colorant sur le PLA est le même que celui sur le PET, l'équation simplifiée (2) peut être obtenue:

$$[K/S]_{\text{PLA}} = 1.313[K/S]_{\text{PET}} \quad (2)$$

L'équation (2) signifie que le rendement colorimétrique sur le PLA est environ 30 % plus important que sur le PET.

La teinte plus ou moins foncée d'un tissu teint étant fonction de la réflectance R de ce même tissu ($K/S = f(R) = (1-R)^2/2*R$), nous en déduisons que la réflectance du PLA est inférieure à celle du PET car le PLA montre des teintes plus sombres que le PET dans les mêmes conditions de teinture. En effet, la réflectance du PLA non teint est égale à 1,40, alors que celle du PET non teint vaut 1,58.

1.2.c) La solidité de la couleur

▪ Solidité de la couleur au lavage (AATCC Test Method 61-2A) :

La solidité de la couleur à un lavage en machine accéléré indique que le PLA a une solidité au lavage voisine de celle du PET. La solidité au lavage des colorants dispersés sur le PLA est de 0,5 à 1 point moindre que sur le PET et cette faible différence peut donc être considérée comme négligeable (cf. **Tableau 6**).

Disperse dye	% Dye exhaustion (2% owf) ^a (PLA/PET)	Gray scale for color change ^a	Gray scale for staining ^a (PLA/PET)					
			Acetate	Cotton	Nylon	Polyester	Acrylic	Wool
Blue 56	42/97	5/5	2/3	4/4	2/2-3	4/4-5	4-5/5	2 3/4
Yellow 64	23/99	4-5/5	2-3/3-4	4/4-5	2-3/3-4	4/4-5	5/5	4 5/5
Yellow 86	89/93	4-5/5	2-3/2-3	5/5	3-4/4	5/5	5/5	4 5/4 5
Blue 60	58/99	5/5	4/4 5	4 5/5	4/5	5/5	5/5	5/4-5
Blue 73	40/96	5/5	2/3	4/4 5	2/2 3	3/4 5	5/5	3/4
Yellow 211	18/99	5/5	3/3	5/5	3 4/3 4	4 5/5	5/5	4-5/4-5
Orange 29	22/95	5/5	3/3-4	3-4/4	2-3/3	4/5	5/5	4-5/5
Blue 79	73/99	5/5	2-3/3-4	3-4/4	3/3	3-4/4	4-5/4-5	4-5/4-5
Red 82	79/98	5/5	2/2-3	4/4-5	2-3/3	3-4/3-4	4-5/5	3/3-4
Red 157	98/100	5/5	2-3/3	3-4/3-4	2-3/3	3/4	4-5/5	3/4

^a First part of each value is for PLA and the second part is for PET. For example, color changes of Yellow 86 of 4-5/5 means that the color change of PLA is 4-5 and that of PET is 5.

Tableau 6 : La solidité de la couleur au lavage.

▪ Résistance aux frottements :

Un test de résistance aux frottements appelé « crock test » est utilisé afin de déterminer la quantité de couleur qui peut être transférée d'une étoffe test à une autre étoffe par frottement. Le principe du test de résistance aux frottements d'un support textile est le suivant : un échantillon test déjà teint est fixé à un crockmeter avant d'être frotté (10 fois environ) contre une étoffe test blanche. Cette expérimentation est réalisée deux fois; tout d'abord avec une étoffe test sèche puis avec une étoffe test mouillée. La quantité de couleur transférée à

l'étoffe test est évaluée par comparaison avec l'échelle AATCC Chromatic Transference Scale ou ISO A05.

La résistance aux frottements de la teinture du PLA s'est avérée être proche de celle du PET comme dans le cas de la solidité au lavage. Cependant, la moitié des 10 colorants ont montré une résistance aux frottements de 0,5 à 1 point plus faible sur le PLA que sur le PET (cf. *Tableau 7*).

Colorfastness to Crocking (AATCC Test Method 8)			
Disperse dye	% Dye exhaustion ^a (2% owf) (PLA/PET)	Gray scale rating for dry crockfastness ^a (PLA/PET)	Gray scale rating for wet crockfastness ^a (PLA/PET)
Blue 56	42/97	4-5/4-5	4/4
Yellow 64	23/99	4-5/4-5	4/4
Yellow 86	89/93	4-5/5	4-5/5
Blue 73	58/99	4-5/5	4/4-5
Blue 60	40/96	4-5/4-5	4-5/4-5
Yellow 211	18/99	4-5/4-5	4-5/4-5
Orange 29	22/95	4-5/4-5	4/4
Blue 79	73/99	4-5/5	4-5/4-5
Red 82	79/98	4/4-5	3-4/4-5
Red 167	98/100	4-5/4-5	3-4/4-5

^a First part of each value is for PLA and the second part is for PET. For example, a gray scale rating of Yellow 86 of 4-5/5 means that the crocking fastness of PLA is 4-5 and that of PET is 5.

Tableau 7 : La résistance de la couleur aux frottements.

▪ **Solidité de la couleur à la lumière :**

Le principe du test de la solidité à la lumière est le suivant : l'échantillon test est hydroréfrigéré et il est soumis à une lumière continue pendant 40 heures sous une lampe à arc au Xénon.

La solidité de la couleur à la lumière du PLA est très proche de celle du PET. La moitié des dix colorants ont 0,5 point de moins de solidité à la lumière sur le PLA par rapport au PET. Pourtant, parmi les 10 colorants testés, quatre ont présenté la même solidité à la lumière sur les deux fibres. Seul, le colorant Disperse Orange 29 a montré une solidité à la lumière nettement moindre sur le PLA (classe 5) que sur le PET (classe 8) (cf. *Tableau 8*).

Colorfastness to Light (AATCC Test Method 16E)				
Disperse dye	% Dye exhaustion (2% owf)		Colorfastness to light	
	PLA	PET	PLA	PET
Blue 56	42	97	6	6
Yellow 64	23	99	5	5
Yellow 86	89	93	5-6	7
Blue 73	40	96	4-5	5
Blue 60	58	99	8	8
Yellow 211	18	99	8	8
Orange 29	22	95	5	8
Blue 79	73	99	4-5	5
Red 82	79	98	5-6	6
Red 167	98	100	5-6	5-6

Tableau 8 : Solidité de la couleur à l'exposition à la lumière.

I.3) L'application et la performance des colorants dispersés sur des non-tissés de PLA¹⁵

Des essais de teinture effectués par Lowe et Negulescu leur ont permis de mener une étude sur les effets de l'application de colorants dispersés sur des étoffes non-tissées de PLA à fort et faible taux de cristallinité¹⁵. Les taux de cristallinité des étoffes non teintées étaient de 50 % (pour le taux de cristallinité le plus élevé) et 21 % (pour le taux de cristallinité le plus faible). Les températures de transition vitreuse des deux supports textiles étaient respectivement 58 et 62°C, et leurs points de fusion étaient respectivement 160 et 170°C.

Conditions expérimentales :

Toutes les expériences avec les colorants dispersés ont été menées en utilisant un rapport de bain de teinture de 1/50 contenant 2 % de colorant dispersé et du Basol WS LIQ jouant le rôle d'agent dispersant. Pour ces expériences, les étoffes ont été préalablement mouillées par de l'eau distillée et deux barreaux aimantés ont été ajoutés à chaque bain de teinture afin de veiller à l'agitation des étoffes durant la teinture.

L'application du colorant C.I. Disperse Yellow 42 sur un non-tissé à fort taux de cristallinité à 70, 80, 90, 100°C a eu pour résultat de multiplier par 4 l'épuisement du bain à 100°C (cf *Figure 5*).

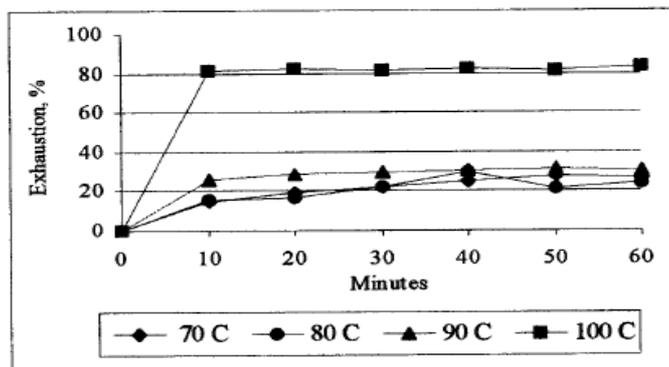


Figure 5 : Taux d'épuisement du colorant C.I. Yellow 42 sur des non-tissés de PLA de fort taux de cristallinité à 70, 80, 90, et 100°C.

Basés sur ces résultats, deux ensembles de six teintures ont été menés dans un Atlas Launder-Ometer avec neuf colorants dispersés. Différentes températures de teinture ont été utilisées pour les deux ensembles: température de 70°C pour une teinture à faible énergie d'un ensemble, et température de 100°C pour une teinture à forte énergie du second ensemble. Pour chaque ensemble, six teintures de durées différentes ont été réalisées (10, 20, 30, 40, 50 et 60 minutes).

Les colorants dispersés sélectionnés lors de cette étude sont :

N°	Nom du colorant (classe chimique)
1	C.I. Disperse Blue 3 (anthraquinone)
2	C.I. Disperse Brown 1 (monoazoïque)
3	C.I. Disperse Orange 29 (azoïque)
4	C.I. Disperse Violet 26 (anthraquinone)
5	C.I. Disperse Yellow 42 (nitrodiphénylamine)
6	C.I. Disperse Yellow 82 (methine)
7	C.I. Disperse Yellow 54 (quinoline)
8	C.I. Disperse Violet 93 (azoïque)
9	C.I. Disperse Blue 356 (azoïque)

De faibles valeurs d'épuisement du bain de teinture (inférieures à 50 %) ont été obtenues lors de cette expérience de teinture de non-tissés de PLA à fort taux de cristallinité pour des températures inférieures à 100°C.

La même expérience a ensuite été effectuée sur des non-tissés à faible taux de cristallinité. Cependant, les teintures à 70°C n'ont pas été menées étant donné le faible taux d'épuisement du bain obtenu par l'application du colorant Disperse Violet 93 à 70°C (cf *Figure 6*).

Les meilleurs rendements ont été obtenus pour la température de 100°C pour les non-tissés à fort taux de cristallinité ainsi que pour ceux à faible taux de cristallinité.

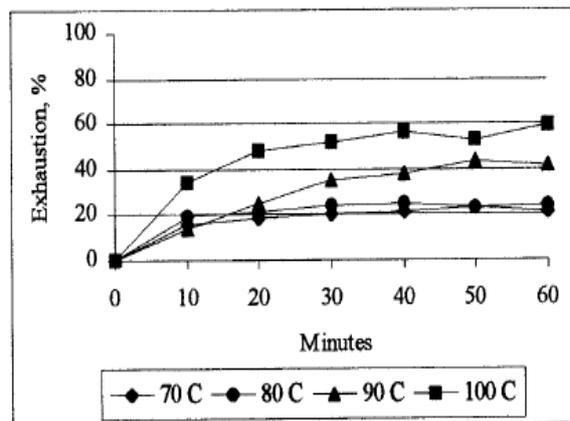


Figure 6 : Taux d'épuisement du colorant C.I. Disperse Violet 93 sur des non-tissés de PLA de faible taux de cristallinité à 70, 80, 90, et 100°C.

La *Figure 7* montre les courbes d'épuisement du bain de teinture pour les 9 colorants dispersés appliqués sur des tissus de PLA à fort taux de cristallinité aux températures de 70 et 100°C et sur des tissus de PLA à faible taux de cristallinité à la température de 100°C.

Les résultats suggèrent que les meilleurs colorants dispersés pour la teinture d'étoffes de PLA à fort taux de cristallinité sont le Disperse Brown 1 (monoazo) et le Disperse Yellow 42 (nitrodiphénylamine) et les meilleurs colorants dispersés pour la teinture d'étoffes de PLA à faible taux de cristallinité sont le Disperse Yellow 42 (nitrodiphénylamine) et le Disperse Blue 356 (azoïque). De plus, on constate que l'épuisement du bain avant 30 minutes de teinture augmente pour tous les colorants; cependant, celui-ci diminue par la suite, exception faite pour les 3 colorants suivants: le Disperse Brown 1, le Disperse Yellow 42 et le Disperse Blue 356.

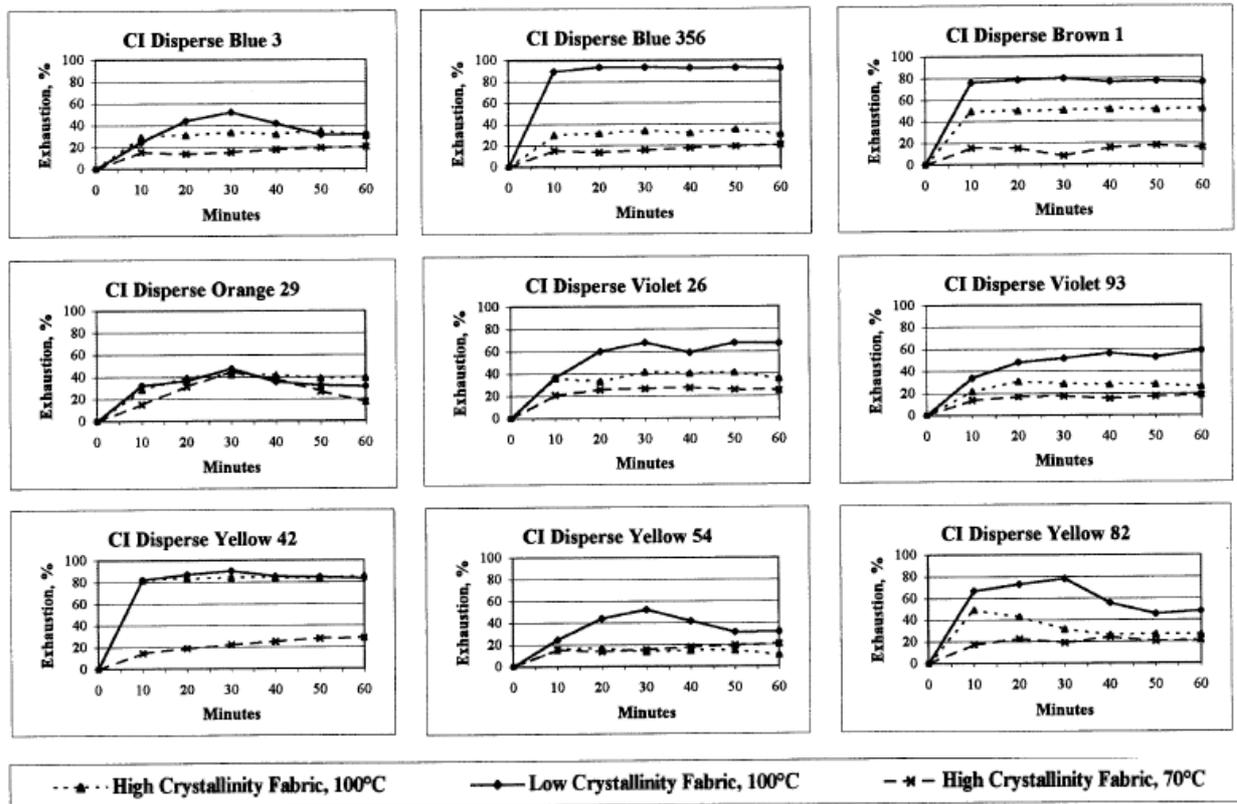


Figure 7 : Taux d'épuisement des colorants dispersés sur des non-tissés de PLA de fort taux de cristallinité à 70 et 100°C, et sur des non-tissés de PLA de faible taux de cristallinité à 100°C.

I.4) Conclusion

En recoupant tous les résultats des études précédentes, il serait intéressant de renouveler des tests de teinture du PLA en utilisant les colorants suivants: Disperse Yellow 86, Disperse Yellow 42, Disperse Brown 1, Disperse Blue 356, Disperse Blue 79, Disperse Violet 33 et le Disperse Red 167.

Il serait également intéressant de réaliser d'autres tests sur les colorants dispersés du tableau ci-dessus afin de le remplir. Pour l'instant, il paraît impossible d'établir une quelconque relation entre les différents paramètres de ce tableau.

Les résultats bibliographiques précédents nous suggèrent que le temps de palier préconisé lors de la teinture est de 30 minutes et que la température pour laquelle on obtient les meilleurs résultats coloristiques est d'au moins 100°C. Nous allons donc essayer d'infirmier ou de confirmer ces hypothèses dans l'étude expérimentale qui va suivre.

Tableau récapitulatif:

<i>Nom du Colorant Dispersé</i>	<i>Solubilité</i>	<i>Pourcentage d'absorption sur PLA</i>	<i>Niveau d'énergie</i>	<i>Classe chimique</i>	<i>Solidités au lavage</i>	<i>Résistance aux frottements (test au sec)</i>	<i>Résistance aux frottements (test au mouillé)</i>	<i>Solidités à la lumière</i>
Yellow 86		89,4	Faible	Nitrodiphé-nylamine	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5	5 ou 6
Yellow 42	24,9	85,4	Moyen	Nitrodiphé-nylamine				
Brown 1	29,2	51,8		Monoazo				
Blue 356	23,4	92		Azo				
Blue 79	24,9	72,8	Fort	Monoazo	5	4 ou 5	4 ou 5	4 ou 5
Violet 33	24,1	98		Azo				
Red 167	24,7	98,4	Fort	Monoazo	5	4 ou 5	3 ou 4	5 ou 6

II. MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**II.1) Les PLA utilisés**

Les filaments de PLA utilisés dans le début de cette étude sont ceux réalisés à partir du PLA qui a été synthétisé par extrusion réactive, au sein du laboratoire PERF (PLA_{réact2}, cf **chapitre I, paragraphe II.1.2**). Celui-ci est caractérisé par un MFI (Melt Flow Index) de 8,6 g/10 min à 190°C, une masse molaire de 82750 g/mol. Des filaments réalisés à partir de PLA référence (PLA_{réf}, cf **chapitre I, paragraphe II.1.1**) chargés ou non à l'aide de Bentone[®] 104 sont également utilisés dans un second temps afin d'étudier l'influence de la présence de charge sur la teinture.

II.2) Désensimage du PLA

Avant de passer à l'étape de désensimage du PLA dans cette étude, un tricot en côte 1x1 doit être réalisé à partir des bobines de fil de PLA dont nous disposons. Le schéma de mailles de la côte 1x1 est représenté en **Figure 8** :

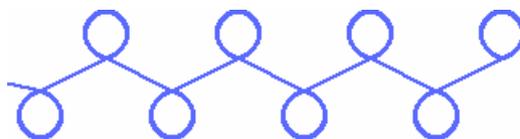


Figure 8 : Schéma de maille de la côte 1x1

Le désensimage du PLA consiste en un lavage permettant d'éliminer les huiles d'ensimage qui ont servi à faciliter les opérations de filage. Les échantillons sont placés dans un bain d'éther de pétrole soumis aux ultrasons pendant une période de deux fois une heure. Le bain d'éther de pétrole est renouvelé entre ces deux périodes. Les échantillons sont finalement rincés à l'eau et séchés à température ambiante.

II.3) La teinture d'étoffes de PLA

II.3.1) L'établissement d'une conduite de teinture optimale

L'établissement d'une conduite de teinture optimale dans le cadre de la teinture d'étoffes de PLA s'est avérée possible grâce à l'étude de différents paramètres :

- a) l'opération de dépouillement;
- b) l'ajustement du temps pour le palier de température;
- c) l'ajustement de la température de palier;
- d) l'ajout éventuel d'un véhiculeur.

Toutes les teintures ont été réalisées dans un appareil de teinture de laboratoire Mathis-Labomat BFA-12 (cf **Figure 9**). Douze échantillons peuvent être teints simultanément dans des pots hermétiques de 200 ml. Le chauffage est assuré par radiations infra-rouges et le refroidissement par air pulsé.



Figure 9 : Appareil de teinture Mathis Labomat BFA-12

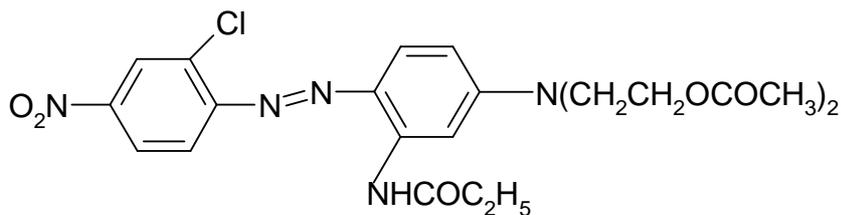
Les conditions de teinture adoptées sont les suivantes:

- RdB = 1:10 (masse de l'échantillon en gramme / volume du bain de teinture en ml)
- 2 % de colorant
- 0,5 ml/l d'acide acétique CH₃COOH
- pH = 5

La teinture d'étoffes de PLA a été testée à l'aide de deux colorants dispersés de classes chimiques différentes :

- le colorant dispersé rouge serilene BR-LS (dont le nom générique au color index est C.I. Disperse Red 167) et appelé dans notre étude **« Red 167 »** (azoïque) pour plus de simplicité; sa formule chimique ainsi que son paramètre de solubilité sont les suivants:

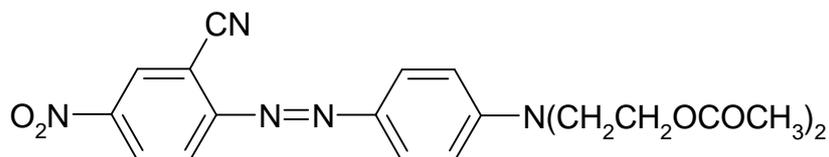
Formule chimique :



$$\delta \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} = 24,7$$

- le colorant dispersé jaune resolin GGLS (C.I. Diperse Yellow) et appelé dans notre étude « **Yellow 42** » (nitrodiphénylamine); sa formule chimique ainsi que son paramètre de solubilité sont les suivants:

Formule chimique :



$$\underline{\delta} \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0,5} = 24,9$$

II.3.1.a) L'opération de dépouillement

Le dépouillement consiste à enlever le colorant resté en surface après la teinture et qui n'a pas réussi à diffuser dans la fibre. Cette étape se réalise dans les conditions suivantes :

- 5 ml/l de soude NaOH
- 2g/l d'hydrosulfite $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- 1 g/l de Setamol WS (joue le rôle de dispersant)
- Temps de l'opération : 20 à 30 minutes
- Température : 40°C

II.3.1.b) Résultats obtenus au spectrocolorimètre

On évalue les capacités de coloration des matières colorantes en introduisant le concept de force colorante. On utilise pour cela la courbe de réflectance (autrement dit, le spectre). La conceptualisation du principe du spectrocolorimètre repose sur la loi de Kubelka et Munk¹⁶. On en déduit alors des données spectrales de deux grandes caractéristiques de la matière :

Toutes les mesures spectrales ont été réalisées sur un spectrocolorimètre Spectraflash ®SF600 ®Plus (cf **Figure 10**) :

dispersés Rouge Serilene BR-LS et Jaune Resolin GGLS à différents temps de palier (30, 45 et 60 minutes) à une température de 110°C. L'intensité coloristique des échantillons est ensuite mesurée à l'aide d'un spectrocolorimètre. La **Figure 11** représente l'indice K/S des échantillons teints (temps de palier = 30 min) avec ou sans dépouillement. L'indice K/S est systématiquement plus faible lorsque les échantillons ont subi l'étape de dépouillement. Cela signifie donc que la couleur des tricots dépouillés est moins foncée que celle des tricots non dépouillés et ceci pour les deux colorants testés. Une partie du colorant située sur l'étoffe n'est donc pas réellement fixée. Cela pourrait notamment fausser les tests de solidité, car ce colorant non fixé dégorgerait plus facilement. L'opération de dépouillement s'avère donc indispensable car elle enlève la couleur non fixée sur les tricots de PLA teints. Désormais, tous les échantillons de PLA teints subiront automatiquement l'opération de dépouillement post-teinture.

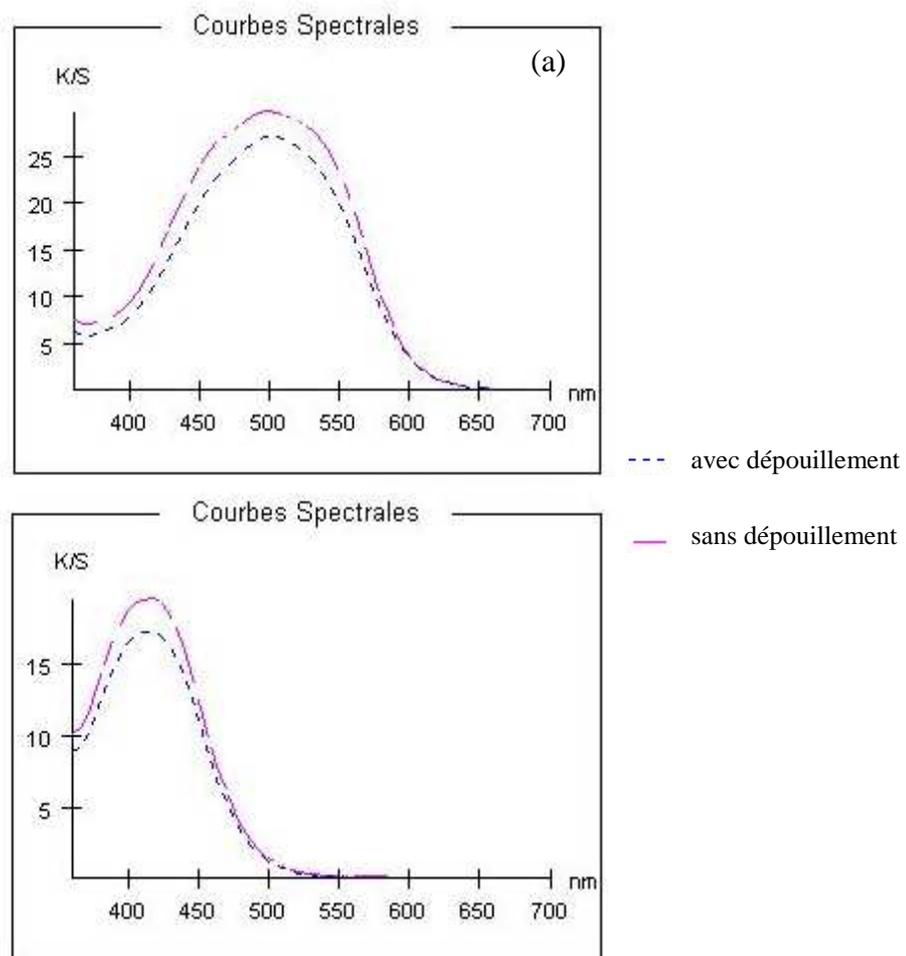


Figure 11 : Courbes spectrales obtenues après teinture d'étoffes de PLA avec les colorants rouge serilene BR-LS (a) et Jaune Resolin GGLS (b) à 30 min

III.1.2) Ajustement du temps de palier

Afin d'optimiser la teinture d'étoffes de PLA, six temps de palier différents ont été testés : 5, 10, 20, 30, 45 et 60 minutes. Le temps de palier pour lequel on obtient le meilleur rendement colorimétrique sur l'étoffe de PLA sera ainsi conservé par la suite.

On constate, au vu des courbes K/S (cf *Figure 12*), que le meilleur temps de palier pour les deux colorants testés est de 30 minutes ce qui confirme bien les résultats observés dans la littérature. Il n'est donc pas nécessaire d'aller au delà de 30 minutes. A partir de ce temps, un équilibre entre la quantité de colorant dans le bain et sur l'étoffe est établi. Si le temps de palier excède 30 minutes, une partie du colorant fixée sur l'étoffe se retrouvera à nouveau dans le bain de teinture. Ce phénomène explique la diminution du K/S maximum observée pour des temps de palier supérieurs à 30 minutes.

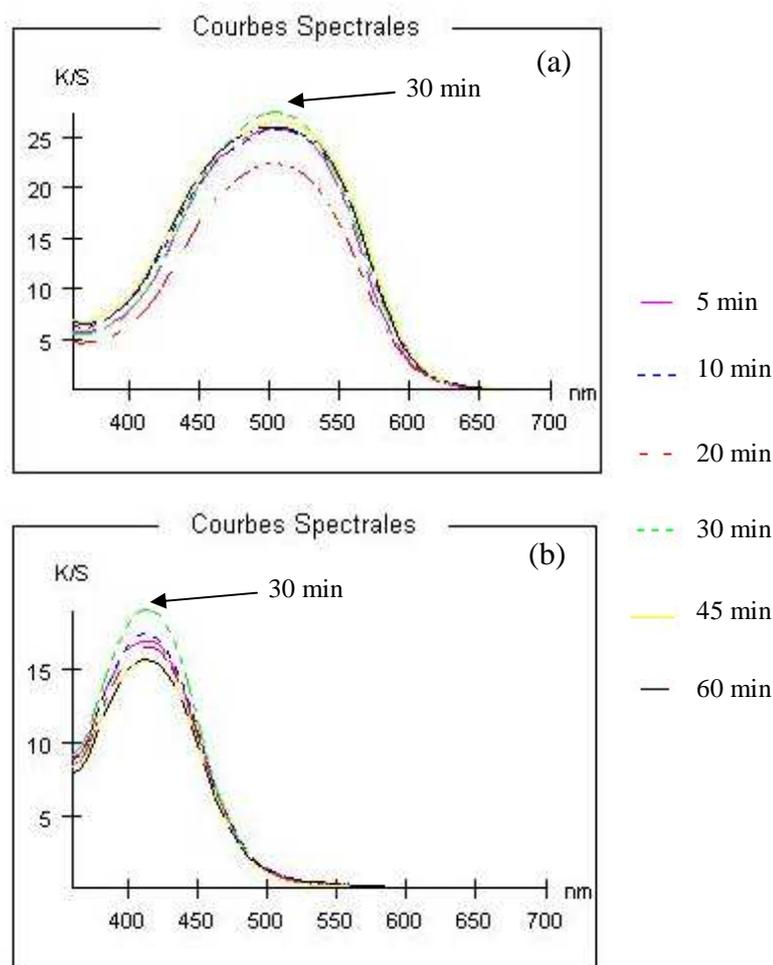


Figure 12 : Courbes spectrales obtenues après teinture d'étoffes de PLA avec les colorants rouge serilene BR-LS (a) et Jaune Resolin GGLS (b) pour des temps de palier différents

III.1.3) Ajustement de la température de palier

Trois températures différentes de palier ont été testées lors de la teinture d'étoffes de PLA : 80°C, 100°C et 110°C. La température de palier pour laquelle le meilleur rendement colorimétrique est obtenu sur l'étoffe de PLA sera celle conservée par la suite.

On constate, au vu des courbes K/S (cf **Figure 13**), que les étoffes ayant subi une teinture à 110°C sont ceux qui présentent les indices K/S les plus élevés, ce qui confirme à nouveau les résultats issus de la bibliographie.

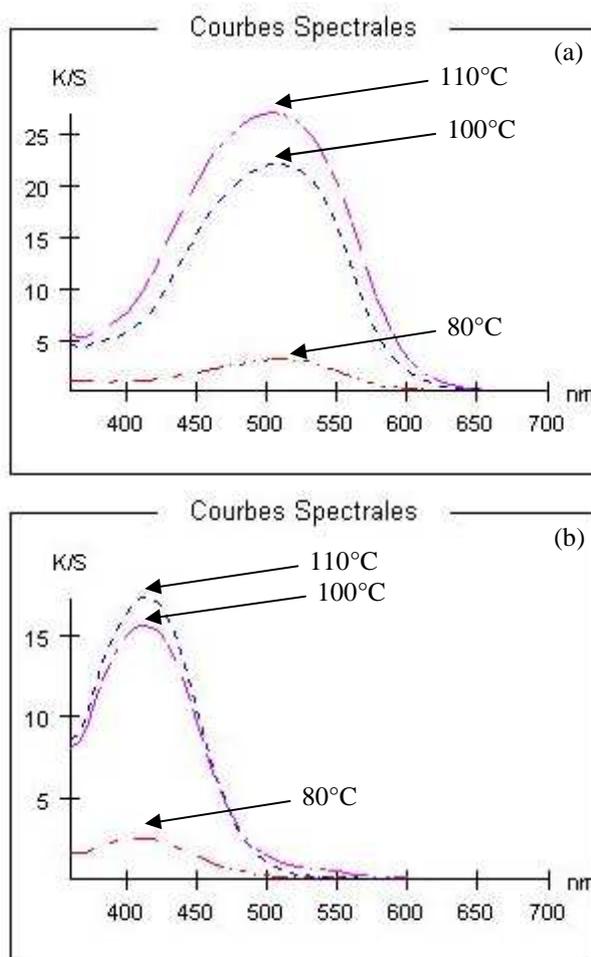


Figure 13 : Courbes spectrales obtenues après teinture d'étoffes de PLA avec les colorants rouge serilene BR-LS (a) jaune resolin GGLS (b) pour différentes températures de palier

III.1.4) Ajout éventuel d'un véhiculeur

L'intérêt de l'usage d'un véhiculeur dans le bain de teinture est d'optimiser le rendement coloristique sur les échantillons teints. Les deux colorants habituels (Red 167 et Yellow 42) ainsi que trois autres colorants dispersés dont le bleu marine GR-LS, le dispersol rubine et le brun Terasil 3R ont été testés sur des tricots de PLA, avec ou sans véhiculeur dans le bain de

teinture. Le véhiculeur utilisé est le véhiculeur Carolid 250, biodégradable. Sa concentration est de 1 ml/l. Ce véhiculeur est généralement utilisé pour optimiser la teinture de fibres/mélanges de polyester. Le but est donc de déterminer si l'ajout de ce véhiculeur dans le bain de teinture améliore ou non le rendement colorimétrique sur les tricots de PLA.

La **Figure 14** représente les courbes spectrales des étoffes de PLA teintées en présence ou non d'un véhiculeur. On peut observer que pour trois des colorants, la valeur maximale de K/S est plus faible lorsque l'étoffe est teinte en présence de véhiculeur. Aucune amélioration de l'intensité coloristique n'est observée. L'ajout du véhiculeur Carolid 250 dans le bain avant teinture influence de manière négative la teinture des tricots de PLA. Il convient donc de ne pas utiliser de véhiculeur dans la procédure de teinture optimale.

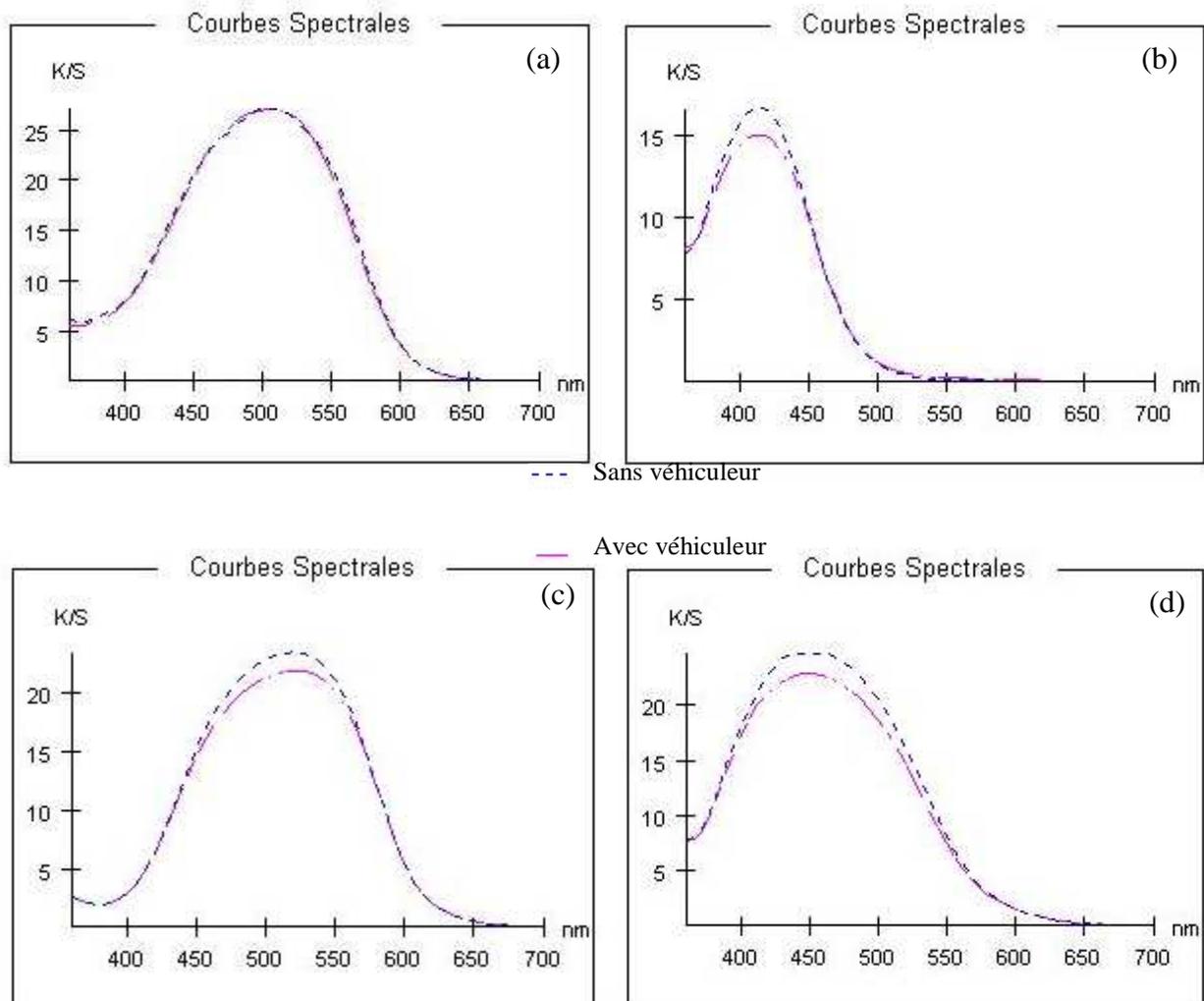


Figure 14 : Courbes spectrales obtenues après teinture d'étoffes de PLA avec les colorants rouge serilene BR-LS (a), colorant jaune resolin GGLS (b), dispersol rubine (c) brun terasil 3R (d), avec et sans véhiculeur dans le bain de teinture.

III.1.5) Conclusion

Les divers essais de teinture ont permis de mettre en place une conduite de teinture optimale. Dans un premier, temps il est montré que l'étape de dépouillement était nécessaire afin d'enlever le colorant présent sur les fibres de PLA mais non fixé. Ensuite, divers temps et températures de palier ont été testés afin de déterminer quelles sont les paramètres permettant d'obtenir la meilleure teinture. La dernière étape a consisté à ajouter un véhiculeur et à observer son influence sur la teinture. Le véhiculeur ne permettant aucune amélioration de la teinture de PLA, celui-ci est donc exclu de la teinture du PLA. La **Figure 15** représente la conduite de teinture optimale du PLA.

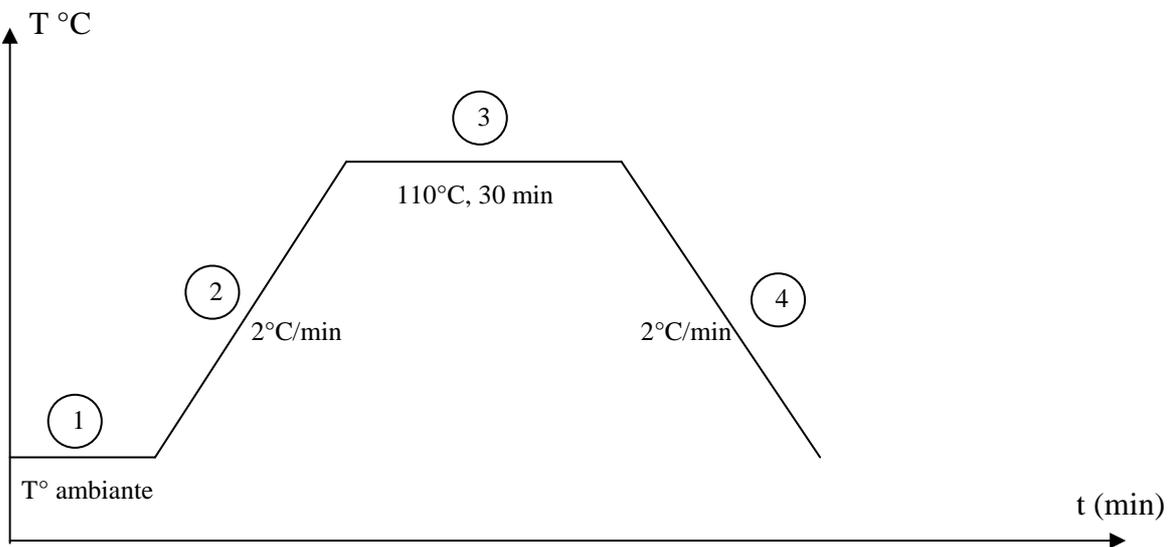


Figure 15 : Conduite de teinture optimale

1. Bain de teinture à température ambiante (20°C).
Composition du bain de teinture :
RdB = 1:10
2 % de colorant
0,5 ml/l d'acide acétique CH_3COOH
pH : 5
2. Montée en température de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pendant 45 minutes pour atteindre la température de 110°C .
3. Palier de 30 minutes à la température de 110°C .
4. Refroidissement du bain de teinture;
Rinçage à l'eau épurée froide;
Opération de dépouillement.

III.2) Tests de solidités

Divers tests de solidités (lavage, frottement, lumière) sont réalisés sur des échantillons teints dans les conditions optimales de teinture décrites précédemment. Les colorants dispersés utilisés sont le rouge serilene BR-LS et le jaune resolin GGLS.

III.2.1) Test de solidité au lavage

La cotation utilisée est notée de la manière suivante :

DN / deg sur échantillon de même nature / **deg** sur échantillon d'une autre nature

DN désignant la Dégradation de Nuance et **deg** signifiant le dégorgement.

La cotation 5 signifie « pas » de changement, 4 signifie « léger » changement, 3 signifie changement « notable » , 2 signifie changement « considérable » , et 1 signifie « très grand » changement de couleur.

- Résultat pour le colorant jaune resolin GGLS : **5 / 5 / 5** (pas de dégradation de nuance ni de dégorgement observés).
- Résultat pour le colorant rouge serilene BR-LS : **5 / 5 / 5** (pas de dégradation de nuance ni de dégorgement observés).

Les tests au lavage montrent que les deux colorants utilisés présentent de très bonnes solidités au lavage. Aucune dégradation de nuance n'est observée, ni de dégorgement du colorant sur un autre échantillon, quelle que soit la nature de cet autre échantillon.

III.2.2) Test de résistance aux frottements

Un échantillon teint est fixé à un crockmeter avant d'être frotté (10 fois) contre une étoffe test blanche. Cette expérimentation est réalisée deux fois; tout d'abord avec une étoffe test sèche puis avec une étoffe test mouillée. Cela permet de vérifier la solidité du colorant aux frottements.

Résultats obtenus pour le test au mouillé :

- Pour le colorant jaune resolin GGLS : 4-5 (on observe qu'un peu de couleur jaune reste incrustée dans le tissu de coton blanc).
- Pour le colorant rouge serilene BR-LS : 5.

Résultats obtenus pour le test au sec :

- Pour le colorant jaune resolin GGLS : 4-5 (on observe qu'un peu de couleur jaune reste incrustée dans le tissu de coton blanc).
- Pour le colorant rouge serilene BR-LS : 5.

Les tests de résistance au frottement montrent également une bonne solidité des colorants dispersés. Seul le colorant jaune marque légèrement l'échantillon de coton blanc.

III.2.3) Test de résistance à la lumière

Un premier test a été réalisé sous lampe à arc au Xénon pendant 48 heures et un second pendant 100 heures. Les résultats pour le colorant rouge serilene BR-LS sont les suivants :

Solidité Couleur

<i>rouge 48h lumiere</i>			<i>rouge 100h lumiere</i>		
	<u>ISO A05</u>	<u>AATCC</u>		<u>ISO A05</u>	<u>AATCC</u>
D65/10	4-5	4	D65/10	2-3	2

Les résultats de ces deux tests pour le colorant jaune resolin GGLS sont les suivants :

Solidité Couleur

<i>jaune 48h lumiere</i>			<i>jaune 100h lumiere</i>		
	<u>ISO A05</u>	<u>AATCC</u>		<u>ISO A05</u>	<u>AATCC</u>
D65/10	4	3-4	D65/10	3-4	3

On observe qu'une dégradation de la couleur intervient pour une durée d'exposition des échantillons de 100 heures. Cette dégradation de la couleur peut provenir du colorant lui-même, mais également du PLA qui, soumis à la lumière, peut également avoir tendance à jaunir, ce qui modifie la nuance de la couleur.

III.2.4) Conclusion

Pour les deux colorants testés, on obtient de bonnes solidités à la fois au lavage, aux frottements ainsi qu'à la lumière pour le test de 48 h d'exposition. En revanche, si l'on pousse l'expérience de solidité à la lumière jusqu'à 100 h d'exposition, on observe une diminution de la solidité d'un à deux points.

Le procédé de teinture des tricots de PLA adopté semble donc donner des couleurs qui conserveront leur uniformité et demeureront stables dans le temps. On peut ajouter que la

répartition ainsi que la tenue des colorants précédemment testés sur des tricots de PLA sont toutes deux satisfaisantes.

III.3) Mesures d'absorbance et extraction de colorant

Le but de ces expérimentations est de calculer le taux d'épuisement du bain en colorant. La quantité de colorant encore présente dans le bain après teinture représente une perte d'argent ainsi qu'une source de pollution. Moins il restera de colorant dans le bain en fin de teinture, plus le procédé sera économiquement rentable et respectueux de l'environnement.

III.3.1) Mesures d'absorbance

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Jasco-V530. Il permet de mesurer l'absorbance (Abs) des solutions dans les domaines de l'ultra-violet et du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs} = \log (I_0 / I) = \epsilon.l.c$$

avec :

- I_0 et I : intensité du faisceau à l'entrée et à la sortie de la cuve;
- ϵ , coefficient d'extinction;
- c , concentration en colorant;
- l , longueur du chemin optique à travers la cuve.

Les cuves utilisées étant toujours les mêmes, la relation peut être simplifiée pour aboutir à celle-ci :

$$\text{Abs} = \log (I_0 / I) = \epsilon.l.c = k.c$$

Un étalonnage permet à la fois de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximum (λ_{max}) ainsi que la valeur de k pour un colorant donné.

Pour le colorant rouge serilene BR-LS, la valeur de la longueur d'onde où l'absorption est maximale est de 519 nm. En utilisant la loi de Beer-Lambert, $\text{Abs} = A + B \cdot \text{Concentration}$ (où $A = -0,0211$, $B = 25,8029$ et $\text{Abs} = 3,8149$ avant teinture, $\text{Abs} = 0,9784$ après teinture) il est alors possible de déterminer la concentration du bain de teinture en colorant avant et après teinture. Avant teinture, la concentration en colorant dans le bain de teinture est $C_0 = 0,1487$ g/l. Après teinture, cette concentration, notée C_t , chute à 0,0387 g/l. Le taux d'épuisement du

bain de teinture (T_{ep} en %) est calculé de la façon suivante : $T_{ep} = [1 - (C_f/C_0)] * 100$. Le taux d'épuisement est donc de 74,0 %.

Pour le colorant jaune resolin GGLS, La valeur de la longueur d'onde où l'absorption est maximale est de 422 nm. De la même manière, le taux d'épuisement peut être calculé. Celui-ci est de 89,4%.

Pour les deux colorants testés, on obtient de bons taux en terme d'épuisement du bain de teinture. Cependant, il serait intéressant d'effectuer différentes teintures en faisant varier le pourcentage de colorant initial. Il serait ainsi possible de déterminer le pourcentage de colorant pour lequel la saturation de la fibre en colorant est atteinte.

III.3.2) Extraction de colorant

Le but de l'opération d'extraction de colorant est double; tout d'abord, il s'agit de déterminer l'évolution de l'intensité de coloration en fonction de la concentration en colorant. Pour cela, une étude au spectrocromimètre ainsi que des mesures spectrophotométriques, réalisées comme précédemment (cf. **paragraphe III.3.1**), des différents bains après teinture, ont permis d'établir les résultats présentés en **Figure 16**:

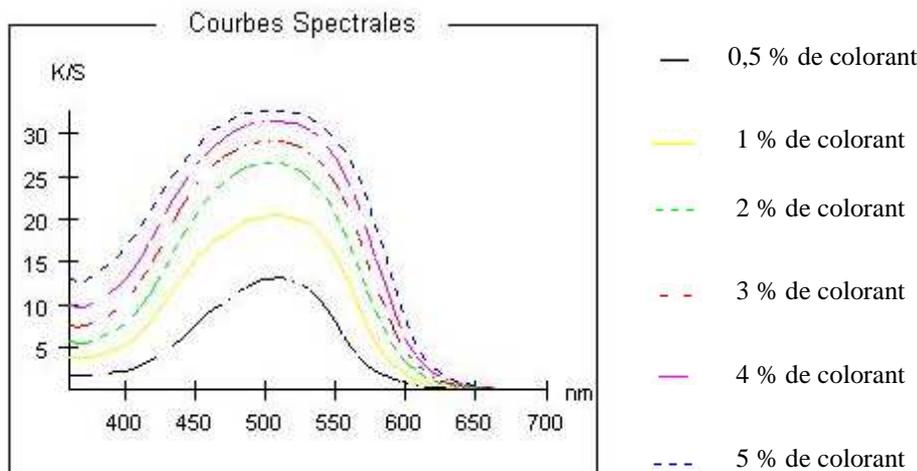


Figure 16 : Courbes spectrales obtenues lors de la teinture d'étoffes de PLA avec le colorant rouge serilene BR-LS en prenant différents pourcentages en colorant dans le bain de teinture initial

Ensuite, le but de l'opération d'extraction consiste à calculer la concentration du colorant fixé sur le PLA. L'opération d'extraction de colorant a été appliquée à des étoffes de PLA précédemment teints avec le colorant rouge serilene BR-LS selon différents pourcentages de colorant dans le bain de teinture initial. Les différents pourcentages de colorant étudiés sont les suivants : 0,5 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 % et 5 %.

La *Figure 16* et la *Figure 17* nous informent sur la montée du colorant rouge serilene BR-LS sur la fibre de PLA. On constate que l'échantillon de PLA, lors de sa teinture, tend vers une certaine saturation en colorant pour un pourcentage de 5 % dans le bain de teinture initial. En effet, les écarts de teinte entre les échantillons teints avec 3 %, 4 % et 5 % de colorant deviennent moindres. De plus, à l'oeil nu, il est difficile de distinguer la nuance de teinte entre l'échantillon teint avec 4 % de colorant et celui teint avec 5 % de colorant.

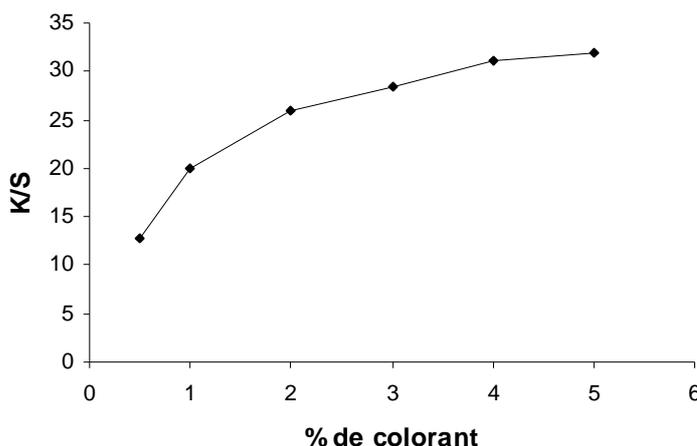


Figure 17 : Indice d'absorption (K/S) en fonction du pourcentage de colorant dans le bain de teinture initial

Après la teinture et le dépouillement des étoffes de PLA, celles-ci ont subi l'opération d'extraction de colorant. Cette étape est réalisée à l'aide d'un soxhlet (cf *Figure 18*). La difficulté a été de trouver le solvant adéquat pour l'extraction la plus complète possible du colorant des tricots de PLA. En effet, la plupart des solvants organiques utilisés habituellement ont eu pour résultat soit de dissoudre complètement l'échantillon de PLA soit de ne rien extraire du tout en terme de colorant. Ainsi, dans notre étude, nous utilisons de l'acétone à l'ébullition.

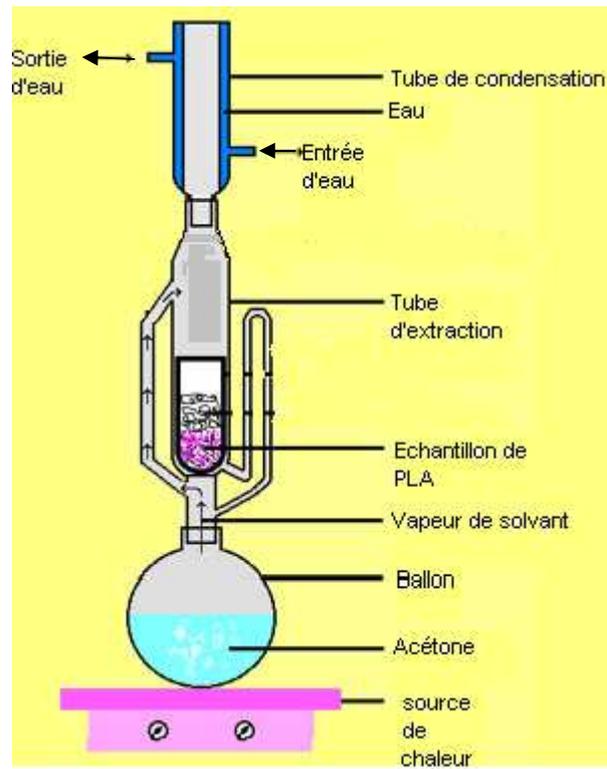


Figure 18 : Schéma représentant un montage de type «Soxhlet»

Des mesures spectrophotométriques des solutions d'acétone colorées, obtenues après extraction du colorant rouge serilene BR-LS des échantillons de PLA teints à des pourcentages différents de colorant, ont permis d'obtenir la courbe de la **Figure 19**.

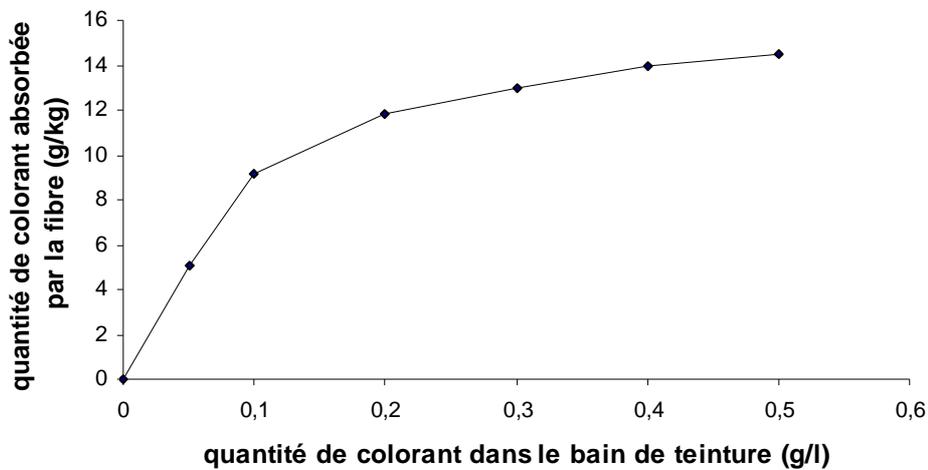


Figure 19 : Quantité de colorant absorbée par la fibre en fonction de la quantité de colorant présente dans le bain de teinture initial

L'allure de la courbe nous amène à observer, à partir de 0,3 g/l de colorant, une saturation en colorant des fibres de PLA. Ce phénomène de saturation est donc assez rapidement visible. L'utilisation de colorants dispersés, tel que le rouge serilene BR-LS, pour effectuer la teinture d'échantillons de PLA apparaît donc être un bon choix. En effet, ceux-ci présentent de bon taux d'absorption sur les fibres de PLA.

Les résultats présentés en **Figure 19** sont en accord avec les travaux réalisés par Nakamura *et al.*¹⁷.

III.4) Etude de la teinture des filaments de PLA nanocomposites

Pour cette étude, le PLA utilisé n'est plus le même que celui utilisé dans toutes les expérimentations précédentes. A présent, le PLA dont on se sert est le PLA de référence fourni par la société GALACTIC (cf **chapitre I, paragraphe II.1.1**). Le but est de comparer le comportement tinctorial d'un tricot de PLA référence et d'un tricot de PLA référence chargé. Les filaments nanocomposites sont ceux comportant la Bentone 104. En effet c'est cette charge qui permet d'obtenir des filaments de PLA nanocomposites avec des propriétés mécaniques convenables, sans utiliser de plastifiant (cf **chapitre III, paragraphe III.2**). Si les filaments contiennent un plastifiant tel que le dioctyl adipate, utilisée afin de filer le mélange PLA / 4 % C30B, celui-ci pourrait être relargué lors de l'étape de teinture, ce qui modifierait complètement les propriétés des filaments.

A l'issue des opérations de tricotage et de désensimage de la matière, un échantillon de PLA de référence de 5 g ainsi qu'un échantillon de PLA chargé de 5 g ont été teints par le colorant rouge serilene BR-LS dans l'appareil de teinture Mathis Labomat BFA-12 selon la procédure optimale de teinture établie dans la première partie de l'étude. Les résultats de cette teinture ont été traduits en termes de courbes spectrales et de mesures d'absorbance.

III.4.1) Courbes spectrales

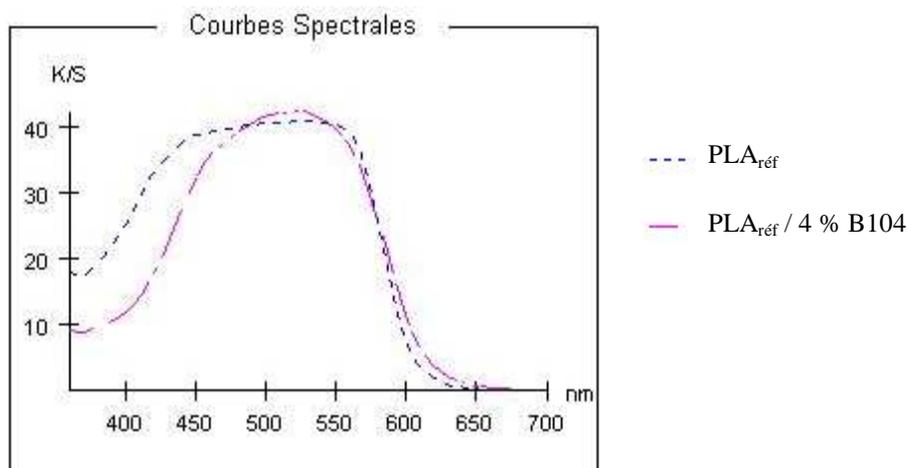


Figure 20 : Courbes spectrales obtenues lors de la teinture d'étoffes de PLA_{réf} et PLA_{réf} / 4 % C30B avec le colorant rouge serilene BR-LS.

Les courbes spectrales de la **Figure 20** montrent que l'échantillon de PLA chargé possède un coloris légèrement plus foncé que celui du PLA non chargé à l'issue de la teinture. A priori, l'apport de charges B104 au PLA de référence améliore l'absorption et/ou la pénétration du colorant dans la fibre. Cependant, ces résultats sont à interpréter de manière critique. En effet, il est important de noter que la couleur des étoffes de PLA_{réf} / 4 % B104 est légèrement plus foncée que celle de PLA_{réf} avant la teinture. Par conséquent, à ce stade de l'expérimentation, il n'est pas possible de conclure en la participation des charges B104 à une meilleure absorption du colorant dans la fibre de PLA. C'est pourquoi, des mesures d'absorbance des bains après teinture s'avère nécessaire afin de pouvoir infirmer ou confirmer l'hypothèse formulée ci-dessus.

III.4.2) Calculs de taux d'épuisement à partir des mesures d'absorbance

Toutes les mesures d'absorbance ont été effectuées comme expliqué précédemment (cf. paragraphe III.3.1). Pour le bain ayant servi à teindre l'étoffe de PLA_{réf}, le taux d'épuisement est de 75,7 %. Pour celui ayant servi à teindre l'étoffe de PLA_{réf} / 4 % B104, le taux d'épuisement est de 86,5 %.

L'étude concernant les mesures d'absorbance associée à l'interprétation de courbes spectrales de la **Figure 20** permet maintenant d'aboutir à une conclusion plus précise. Effectivement, les mesures d'absorbance des bains de teinture du PLA_{réf} et de celui du PLA_{réf} / 4 % B104 révèlent que l'étoffe de PLA_{réf} / 4 % B104 a absorbé plus de colorant au cours du

procédé de teinture que l'étoffe de PLA_{réf.} Ce résultat est en accord avec les courbes spectrales de la *Figure 20*. Nous pouvons donc admettre de manière raisonnable que l'apport de charges B104 au fil de PLA lors de son filage contribue à l'amélioration de l'absorption de colorant sur la fibre lors d'une opération de teinture subséquente. L'explication la plus plausible est que l'accessibilité des zones amorphes aux molécules de colorants soit améliorée. Des résultats similaires ont également été obtenus sur la teinture des fibres de PA6 nanocomposite¹⁸. Cependant, il serait bon de réitérer cette même étude en utilisant d'autres colorants dispersés afin de pouvoir conforter les résultats obtenus.

IV. CONCLUSION

La dernière partie de cette étude sur le PLA porte sur la teinture d'étoffes de PLA à l'aide de colorants dispersés. L'étude principale porte sur les conditions de teinture et, notamment, l'optimisation de celles-ci. Toutes les teintures d'échantillons de PLA sont effectuées dans un appareil de teinture Mathis Labomat BFA-12. Deux colorants dispersés ont été choisis, après une étude préliminaire, pour effectuer les teintures étant donné leur fort taux d'absorption sur le PLA; ce sont le colorant dispersé rouge Serilene BR-LS et le colorant dispersé jaune Resolin GGLS. Tous les bains de teinture se réalisent dans les conditions suivantes : rapport de bain 1:10, 2 % de colorant, 0,5 ml/l d'acide acétique pur afin d'obtenir un pH égal à 5.

Afin d'élaborer la conduite de teinture optimale du PLA, différents paramètres tinctoriaux sont étudiés. Il s'agit de l'influence d'une opération de dépouillement en fin de teinture sur le coloris des échantillons de PLA, de l'ajustement du temps et de la température de palier et d'essais d'ajout d'un véhiculeur biodégradable dans le bain de teinture. A l'issue de ces études, les échantillons obtenus ont été analysés à l'aide d'un spectrocolorimètre Jasco-V530 qui mesure leur rapport K/S. Les résultats se sont révélés être assez concluants. L'opération de dépouillement s'est avérée être indispensable puisqu'elle enlève le colorant qui n'a pas pu se diffuser dans la fibre de PLA pendant la teinture et qui est donc resté en surface. La teinture du PLA est optimale pour un temps de palier de 30 minutes à la température de 110°C. Enfin, l'ajout du véhiculeur biodégradable, nommé Carolid 250, dans le bain de teinture, n'améliore pas le rendement coloristique sur les tricots de PLA après teinture.

Des mesures spectrophotométriques d'échantillons de PLA teints avec le colorant rouge Serilene BR-LS avec différents pourcentages de colorant dans le bain de teinture ont permis de suivre l'évolution de l'intensité de coloration des échantillons en fonction de la

concentration en colorant. Des essais d'extraction de colorant d'échantillons de PLA teints avec différents pourcentages de colorant dans le bain de teinture ont ensuite pu être réalisés au moyen d'un Soxhlet. Il est ainsi démontré que la fibre de PLA sature assez vite en colorant.

Enfin, une étude de la teinture des étoffes tricotées à l'aide de filaments de PLA nanocomposite a été menée. La charge utilisée est la Bentone 104. Pour l'expérimentation, un échantillon de PLA_{réf} et un échantillon de ce même PLA chargé ont été teints. Il est ainsi démontré que l'étoffe de PLA chargé a absorbé plus de colorant durant le procédé de teinture que le PLA de référence. On peut donc conclure que l'apport de charges B104 au fil de PLA lors de son filage contribue à l'amélioration de l'absorption de colorant sur la fibre lors de l'opération de teinture. Ce phénomène pourrait s'expliquer par l'existence d'une interaction entre la charge et le colorant.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹. Society of Dyers and Colourists, JSDC, 89, 411-418, **1973**.
- ². Burkinshaw S.M., *Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*, 3, **1995**.
- ³. Karst D., Yang Y., *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 416-422, **2005**.
- ⁴. Mori K., Koshiishi K., Masuhara, K., *Kobunshi Ronbunshu*, 48, 555-563, **1991**.
- ⁵. Slark A.T., *Polymer*, 38, 2407-2414, **1997**.
- ⁶. Slark A.T., Fox J.E., *Polymer*, 38, 2989-2995, **1997**.
- ⁷. Slark A.T., *Polymer*, 38, 4477-4483, **1997**.
- ⁸. Slark A.T., *Polymer*, 40, 1935-1941, **1999**.
- ⁹. Slark A.T., Hadgett, P.M., *Polymer*, 40, 4001-4011, **1999**.
- ¹⁰. Chavan R.B., Rao J.V., Ahmad H., *Textile Research Journal*, 53, 347-354, **1983**.
- ¹¹. Van Krevelen, D.W., Hoftyzer, P. J., *Properties of Polymers, Elsevier Sci. Publishing. Company, New York*, 129, **1976**.
- ¹². Fedors R. F., *Polymer Engineering Science*, 14, 147-154, **1974**.
- ¹³. Yang Y., Huda S., *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 3285-3290, **2003**.
- ¹⁴. Lunt J., Bone J., *AATCC Review*, 1, 20-23, **2001**.
- ¹⁵. Lowe N.E., Negulescu I.I., *Book of Papers, AATCC International Conference and Exhibition, Winston-Salem*, **2000**.
- ¹⁶. Kubelka P., Munk F., *Zeitschrift für technische Physik*, 12, 593-601, **1931**.
- ¹⁷. Nakamura T., Ishii K., Kubokawa H., Mogi K., Bommu R., *International Textile Bulletin*, 68, **2003**.
- ¹⁸. Razafimahefa L., Chlebicki S., Vroman I., Devaux E., *Dyes and Pigments*, 66, 55-60, **2005**.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet Interreg III MABIOLAC dont la finalité est la production de matériaux composites biodégradables à base d'acide lactique. Deux secteurs principaux étaient visés : les domaines de l'emballage et du textile. Les travaux décrits dans cette étude relatent plus particulièrement de l'utilisation du polylactide, polymère pouvant être synthétisé à partir de ressources renouvelables, afin de produire des multifilaments potentiellement utilisables dans l'industrie textile. Ces fibres de PLA pourraient alors concurrencer les fibres réalisées à partir de polymères issus de la pétrochimie. Afin d'améliorer les propriétés de ces filaments de PLA, l'utilisation de nanocharges de type argile a été envisagée.

Dans le premier chapitre, nous nous sommes particulièrement intéressés au filage de la matrice PLA. Un état de l'art relatif au filage et aux propriétés des filaments de PLA montre qu'il est possible de filer le PLA selon différentes techniques (voie solvant, voie fondue). Les propriétés finales des filaments sont dépendantes de la technique de filage employée ainsi que des caractéristiques de la matrice de départ (masse molaire, % en L-lactide). Un premier PLA, de référence, a été utilisé afin d'étudier l'influence des divers paramètres lors du « filage-étirage » sur les propriétés finales des filaments. Nous avons ainsi pu mettre évidence une forte influence de la température du rouleau d'étirage. En effet, l'effet de l'étirage seul ne permet pas d'obtenir des filaments de PLA avec des propriétés optimales. L'étirage assure l'orientation moléculaire des macromolécules de PLA, mais il est nécessaire d'appliquer une température de 110°C, afin de provoquer une croissance des cristaux lamellaires. Celle-ci a pu être mise en évidence par DSC et DRX. Il n'est donc pas suffisant d'appliquer l'étirage à une température légèrement supérieure à la température de transition vitreuse, celle-ci doit être suffisamment élevée afin que la cinétique de cristallisation soit assez rapide pour permettre la croissance des cristaux.

Après avoir déterminé les paramètres optimaux du filage du PLA, deux PLA issus de l'extrusion réactive ont été filés, et les propriétés de ces filaments comparées à celles des filaments de PLA référence. Nous avons ainsi pu obtenir des filaments possédant des propriétés mécaniques intéressantes, mais qui peuvent toutefois être encore améliorées, notamment en optimisant le rendement de la synthèse. Le lactide résiduel joue le rôle de plastifiant, ce qui entraîne une diminution des propriétés telles que le module d'Young ou la contrainte à la rupture.

Les deuxième et troisième chapitres abordent respectivement la modification des propriétés du PLA par ajout de nanocharges de type argile et le filage des mélanges PLA nanocomposites. La Cloisite®30B a dans un premier temps été utilisée, à diverses concentrations. Un PLA nanocomposite ayant une structure intercalée/exfoliée a ainsi pu être obtenue. Une augmentation de la cinétique de cristallisation, ainsi qu'une amélioration de la stabilité thermique ont ainsi été mises en évidence, en particulier pour un taux de charge de 4 % en masse. Un troisième composé, le dioctyle adipate, a également été ajouté afin de plastifier le mélange PLA / 4 % C30B. De fortes modifications des transitions thermiques ont ainsi été mesurées par DSC : une diminution des températures de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion a pu être observée. Le plastifiant a principalement été utilisé afin d'améliorer les propriétés d'allongement des filaments nanocomposites lors de l'étape d'étirage. En effet, le mélange PLA / 4 % C30B n'est pas filable, les filaments en sortie de filière ne supportant pas un quelconque étirage.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence du taux de cisaillement en extrudeuse corotative sur les propriétés des mélanges PLA / nanocharges. Nous avons pu constater que pour des charges dont l'organomodifiant ne possède pas de fonctions hydroxyle, le taux de cisaillement n'influçait pas le type de structure obtenu. En revanche, pour les charges dont l'oganomodifiant possède des fonctions hydroxyle, comme la Cloisite®30B, il est préférable d'appliquer un taux de cisaillement élevé afin d'assurer l'insertion des chaînes de PLA entre les feuillettes de silicate.

Divers mélanges PLA / nanocharges ont ensuite été utilisés afin de produire des filaments nanocomposites. Les mélanges réalisés avec la Cloisite®30B ont posé des problèmes, notamment lors de l'étape d'étirage. Une chute de l'allongement des filaments avec l'augmentation de la concentration de charge a ainsi été observée, jusqu'à l'impossibilité de filer les mélanges dont le taux de charge est supérieur à 3 % en masse. Les propriétés mécaniques sont logiquement affectées par cette diminution de l'allongement et donc l'impossibilité d'appliquer un taux d'étirage élevé. L'ajout du plastifiant a permis d'améliorer l'allongement, et ainsi obtenir des filaments chargés à hauteur de 4 % en masse. Ces filaments possèdent des propriétés mécaniques plus faible que les filaments de PLA non chargés, mais il est envisageable de les utiliser afin d'établir des structures textiles, notamment par tricotage.

Afin d'éviter l'utilisation d'un plastifiant, une autre charge a été utilisée, la Bentone®104. L'étude de la dispersion de cette charge dans le PLA, réalisée au sein du SMPC, a permis de mettre en évidence une excellente dispersion. Des essais de filage ont alors été entrepris et des filaments chargés jusqu'à 4 % en masse de B104 ont ainsi été

obtenus. L'étude de la dispersion au sein des filaments par MET et DRX montre un fort degré d'exfoliation des feuillettes. La meilleure dispersion de la B104 pourrait expliquer la filabilité améliorée de ce mélange par rapport au mélange PLA / C30B.

Les filaments ayant des propriétés mécaniques convenables ont été sélectionnés afin de produire des étoffes maillées. Ces mélanges sont les suivants :

- PLA
- PLA / 1 % C30B
- PLA / 2 % C30B
- PLA / 4 % C30B / 10 % DOA
- PLA / 4 % B104

Ces étoffes ont ensuite été utilisées pour étudier les propriétés feu à l'aide d'un cône calorimètre. Une forte diminution du RHR (quantité de chaleur dégagée) a ainsi été observée, dès l'ajout d'1 % de charge. L'effet le plus remarquable est obtenu pour la structure PLA / 4 % B104, où une diminution de 46 % du pic RHR est obtenue. Cet effet peut s'expliquer par l'effet barrière que provoquent les feuillettes de silicate, en formant notamment une croûte carbonée, un "char". Ce char limite le dégagement des produits générés lors de la dégradation du matériau et empêche la diffusion d'oxygène. Une combustion incomplète du matériau est alors provoquée, comme le montre la quantité de CO relarguée beaucoup plus importante dans le cas des échantillons chargés à 4 %.

Le dernier chapitre est relatif à l'étude de la teinture des étoffes maillées à base de PLA à l'aide de colorants dispersés. Un état de l'art sur la teinture de PLA nous a permis de choisir deux colorants décrits comme ayant une bonne aptitude à teindre le PLA. Ces deux colorants ont ainsi été utilisés afin d'établir une conduite de teinture optimale en étudiant divers paramètres : nécessité du dépouillement ou d'un véhiculeur, temps et température de palier adéquats. Après avoir établi cette conduite de température optimale, des mesures d'intensité coloristiques des échantillons teints en fonction de la concentration de colorant ont permis de mettre en évidence une saturation rapide de la fibre de PLA en colorant.

Les tests de solidité au lavage, aux frottements et à la lumière ont permis de mettre en évidence une excellente résistance des colorants. Ces paramètres sont très importants, notamment en terme de qualité du textile.

Des essais de teinture des étoffes maillées à base de PLA / 4 % B104 ont également été entrepris. Des interactions entre la charge et le colorant permettraient d'expliquer la plus grande quantité de colorant absorbée par l'étoffe à base de PLA / 4 % B104. De nombreux

tests restent néanmoins à réaliser dans ce cadre afin de comprendre les mécanismes qui permettent une plus grande absorption de colorant en présence de charge. Des essais de solidité doivent également être entrepris afin de savoir si cette quantité supplémentaire de colorant est réellement fixée sur la fibre.

ANNEXES

ANNEXE 1

Désignations Partenaires du Projet Mabiolac

GALACTIC S.A.

Place d'Escanaffles, 23

BE 7760 Escanaffles, Belgique

e-mail : pcos@lactic.com

Materia Nova

Parc Initialis

Avenue Nicolas Copernic 1

B - 7000 MONS, Belgique

e-mail : karl.berlier@umh.ac.be

SMPC

Service des Matériaux Polymères et Composites

University of Mons-Hainaut,

Place du Parc 20

B-7000 Mons, Belgique

e-mail : philippe.dubois@umh.ac.be

Laboratoire PERF (Procédés d'élaboration des revêtements fonctionnels)

Avenue Dimitri Mendeleïev

Bât. C7a - BP 108 - 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex

e-mail : rene.delobel@ensc-lille.fr

Laboratoire GEMTEX (Génie et matériaux textiles)

9 rue de l'ermitage

BP 30329 - 59056 ROUBAIX CEDEX 01

e-mail : eric.devauux@ensait.fr

ANNEXE 2

Publications

- S. Solarski, S. Benali, M. Rochery, E. Devaux, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois
"Synthesis of a polyurethane/clay nanocomposite used as coating: interactions between the counterions of clay and the isocyanate and incidence on the nanocomposite structure"
Journal of Applied Polymer Science, 95, 238-244, 2005.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry"
Polymer, 46, 11188-11192, 2005.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Influence of draw roll temperature on thermal and tensile properties of PLA filaments produced by melt spinning"
Chemical Fibers International, 55, 180-182, 2005.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Thermal and mechanical characteristics of polylactide filaments drawn at different temperatures"
Journal of the Textile Institute, accepté 15/06/2006.

- S. Solarski, F. Mahjoubi, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Coszach, M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois
"(Plasticized) polylactide/clay nanocomposite textile: thermal, mechanical, shrinkage and fire properties"
Journal of Material Science, accepté 01/09/2006.

Communications

Orales avec actes

- S. Solarski, S. Benali, M. Rochery, E. Devaux, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois
"Study of the structure of a polyurethane/clay nanocomposite textile coating"
4th Autex World Textile Conference, Roubaix, France, 22-24 juin 2004.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Etude des caractéristiques de filaments de polylactide issus du filage par voie fondue"
32^{èmes} Journées d'Etudes des Polymères (JEPO 32), La Brosse Montceaux, France, 19-24 septembre 2004.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Influence of the temperature of the draw roll on the characteristics of polylactide filaments produced by melt spinning"
Fiber Society Spring 2005 Conference, S^t Gallen, Suisse, 25-27 mai 2005.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Polylactide filaments by melt spinning: optimization of process conditions"
5th Autex World Textile Conference, Portoroz, Slovénie, 27-29 Juin 2005.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Filage par voie fondue du polylactide : influence de la cinétique de cristallisation sur les propriétés des filaments de PLA"
6^{ème} Colloque franco-québécois sur les polymères (GFP), Villeneuve d'Ascq, France, 5-9 novembre 2005.

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux
"Polylactide nanocomposite textiles: Improvement of the fire properties"
6th Autex World Textile Conference, Raleigh, Etats-Unis, 11-14 juin 2006.

Orales sans actes

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, G. Fontaine, S. Bourbigot, R. Delobel, A. Ferreira, M. Murariu, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois, K. Berlier, D. Hottos, P. Coszach

"Production de matériaux composites biodégradables à base d'acide lactique"

Valorisation des ressources renouvelables. De l'agriculture à l'industrie plastique (point de vue des industriels), Roubaix, France, 16 novembre 2005

Poster

- S. Solarski, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, G. Fontaine, S. Bourbigot, R. Delobel, M. Murariu, A. Ferreira, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois

"Matériaux composites biodégradables à base d'acide lactique : étude du comportement au feu"

Les Polymères et le Feu, Lyon, France, 6 décembre 2005.



Figure 10 : Spectrocolorimètre *®spectraflash* *®SF600 Plus*

II.3.1.c) Tests de solidités

Par solidité de teinture, on entend la résistance aux divers facteurs d'altération auxquels les textiles peuvent être exposés au cours de leur fabrication et au cours de leur utilisation. Trois types de solidités sont testés : la solidité au lavage, la résistance aux frottements et la solidité à la lumière. Les indices de solidité sont généralement cotés de 1 à 5 (l'indice 5 correspond à la meilleur solidité et l'indice 1 correspond à la moins bonne solidité).

Les tests de solidité au lavage d'étoffes de PLA ont été réalisés dans un appareil Washtec (Roaches). Les conditions de lavage sont les suivantes :

- Lavage en machine;
- 5g/l de savon (standard);
- Température : 40°C;
- Durée : 30 minutes.

Le test de résistance aux frottements des échantillons de PLA est réalisé selon le principe décrit dans le paragraphe **I.2.c**.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1) Optimisation de la conduite de teinture

III.1.1) Opération de dépouillement

Avant d'optimiser la conduite de teinture, il est nécessaire de savoir si l'opération de dépouillement, est obligatoire ou non. Trois étoffes ont été teintées à l'aide des colorants

Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites

Résumé – Ce travail se place dans le contexte de développement de nouveaux textiles, appelés textiles techniques, afin de palier à décroissance du secteur textile traditionnel européen. De nouveaux filaments de PLA nanocomposites ont été produits par voie fondue suivie d'un étirage. Les charges utilisées sont des argiles, constituées de feuillets de silicate, et qui ont déjà prouvé leur rôle de renfort pour de nombreuses matrices polymères en terme de propriétés thermomécaniques, barrière aux liquides et au gaz ainsi qu'une amélioration du comportement au feu des matériaux.

Dans un premier temps, les conditions de filage ont été modifiées afin d'étudier leur influence sur les propriétés finales des filaments. Après avoir optimisé ces conditions, des mélanges PLA / argile ont été filés. Ces mélanges ont été extrudés sur extrudeuse contrarotative ou corotative. De nouveaux filaments de PLA nanocomposites, chargés jusqu'à 4 % en masse ont ainsi pu être produits. Une forte modification des propriétés d'allongement des filaments en présence de Cloisite®30B nous a amené à envisager l'utilisation d'un plastifiant. Seule la Bentone®104 a permis la production de filaments de PLA nanocomposites chargés à hauteur de 4 % en masse sans plastifiant.

Ces filaments nanocomposites ont ensuite été utilisés afin de produire des étoffes maillées, dont les propriétés feu ont été étudiées à l'aide d'un calorimètre à cône. Une forte réduction du pic de chaleur dégagé est observée. Les filaments de PLA nanocomposites permettent donc de produire des étoffes ayant des propriétés feu intéressantes.

La teinture des étoffes maillées à base de PLA a également été étudiée. Divers paramètres de la conduite de teinture ont été modifiés afin d'établir une conduite de teinture optimale. La teinture des PLA nanocomposites montre une absorption de colorant plus importante.

Development of new polylactide nanocomposite filaments

Abstract – This work takes place in the context of development of new textile, so called technical textile, to prevent the decrease of the traditional textile area in Europe. New PLA nanocomposite filaments were produced using melt spinning device. The fillers used are clays, which have already proved their capacity to reinforce thermomechanical and barrier properties, and to improve the fire behaviour of materials.

In a first time, the spinning conditions were modified to study their influence on the final properties of the filaments. After the optimisation of the spinning conditions, some PLA/clay blends were spun. New PLA nanocomposite filaments, filled up to 4 wt.-%, were produced. Strong modification of the elongation properties of filaments was observed because of Cloisite®30B. A plasticizer was used to prevent this effect. Only Bentone®104 allowed to obtain PLA nanocomposite filaments filled up to 4 wt.-% without plasticizer.

These PLA nanocomposite filaments were used to produce knitted fabrics. The fire properties were studied using a cone calorimeter. A strong decrease of the rate of heat released was observed. The PLA nanocomposite filaments can be used to produce knitted fabrics with interesting fire properties.

The dyeing of PLA knitted fabrics has also been studied. Some parameters have been studied and the optimal conditions determined. The dyeing of PLA nanocomposite knitted fabrics showed a stronger uptake of dyes.

Discipline : Chimie Organique et Macromoléculaire

Mots-clés : Filage par voie fondue (*melt spinning*), polylactide (*polylactide*), nanocomposite (*nanocomposite*), propriétés mécaniques (*mechanical properties*), propriétés thermiques (*thermal properties*), propriétés feu (*fire properties*), teinture (*dyeing*)

Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles
Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles
9, rue de l'Ermitage – BP 30329 – 59056 Roubaix cedex 01
Tél : +33.(0)3.20.25.64.56 – Fax : +33.(0)3.20.27.25.97