
Le moussage des mélanges de biopolymères à base de PLA

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.1 | Quelle compatibilité entre le PLA et le TPS lors du procédé d'extrusion-moussage ? | 110 |
| 4.1.1 | Conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / TPS | 110 |
| 4.1.2 | Réalisation des échantillons PLA / TPS par extrusion-moussage | 112 |
| 4.1.3 | Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA / TPS | 112 |
| 4.1.4 | Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA / TPS | 115 |
| 4.1.5 | Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses de PLA / TPS | 119 |
| 4.1.6 | Étude du type d'expansion des mousses de PLA / TPS | 123 |
| 4.1.7 | Propriétés mécaniques des mousses de PLA / TPS | 125 |
| 4.1.8 | Conclusion partielle : différence de comportement entre les deux mélanges | 125 |
| 4.2 | L'amidon natif (St) joue-t-il le rôle d'agent nucléant ? | 127 |
| 4.2.1 | Conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / St | 127 |
| 4.2.2 | Réalisation des échantillons PLA / amidon St par extrusion-moussage | 128 |
| 4.2.3 | Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA / St | 130 |
| 4.2.4 | Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA / St | 133 |
| 4.2.5 | Étude du type d'expansion des mousses de PLA / St | 134 |
| 4.2.6 | Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA / St | 136 |
| 4.2.7 | Propriétés mécaniques des mousses de PLA / St | 140 |
| 4.2.8 | Conclusion partielle : un comportement similaire au PLA | 140 |
| 4.3 | Applications possibles pour ces mousses | 140 |
| 4.3.1 | Mousses de calage | 140 |
| 4.3.2 | Mousses biodégradables | 141 |
| 4.4 | Conclusion : l'effet de l'amidon plastifié ou natif sur le moussage du PLA | 144 |

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de l'ajout dans le PLA d'un autre biopolymère, l'amidon, pendant les essais de moussage. La première partie est consacrée au moussage de PLA mélangé à du TPS à différentes teneurs. La deuxième partie va détailler les résultats obtenus lors du moussage d'un mélange de PLA et d'amidon natif. Les propriétés finales sont étudiées en fonction de la teneur en amidon dans les mousses.

4.1 Quelle compatibilité entre le PLA et le TPS lors du procédé d'extrusion-moussage ?

4.1.1 Conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / TPS

Il a été expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes* que des *masterbatch* ont été réalisés pour les mélanges PLA / TPS. Dans la table 4.1, les conditions d'extrusion-moussage, notamment la gamme de température et de concentration CO_2 sont indiquées. En comparant ces valeurs avec celles du PLA de la table 3.1, (page 78), il est remarqué que les températures de début d'extrudeuse sont plus basses. En effet, il a été nécessaire de les diminuer pour éviter la dégradation du TPS et pour ne pas avoir de la matière trop fluide en sortie d'extrudeuse.

Table 4.1 – Les conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / TPS

| | Conditions d'extrusion | |
|-------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| | 80PLA-20TPS | 50PLA-50TPS |
| T_1 | 140 °C | 120 °C |
| T_2 | 165 °C | 145 °C |
| T_3 | 165 °C | 145 °C |
| T_4 | 145 °C | 135 °C |
| T_5 | 86 - 140 °C | 95 - 140 °C |
| T_6 | = T_5 | = T_5 |
| \dot{V}_{CO_2} | 1,5 - 4,5 ml min^{-1} | 1,5 - 3 ml min^{-1} |

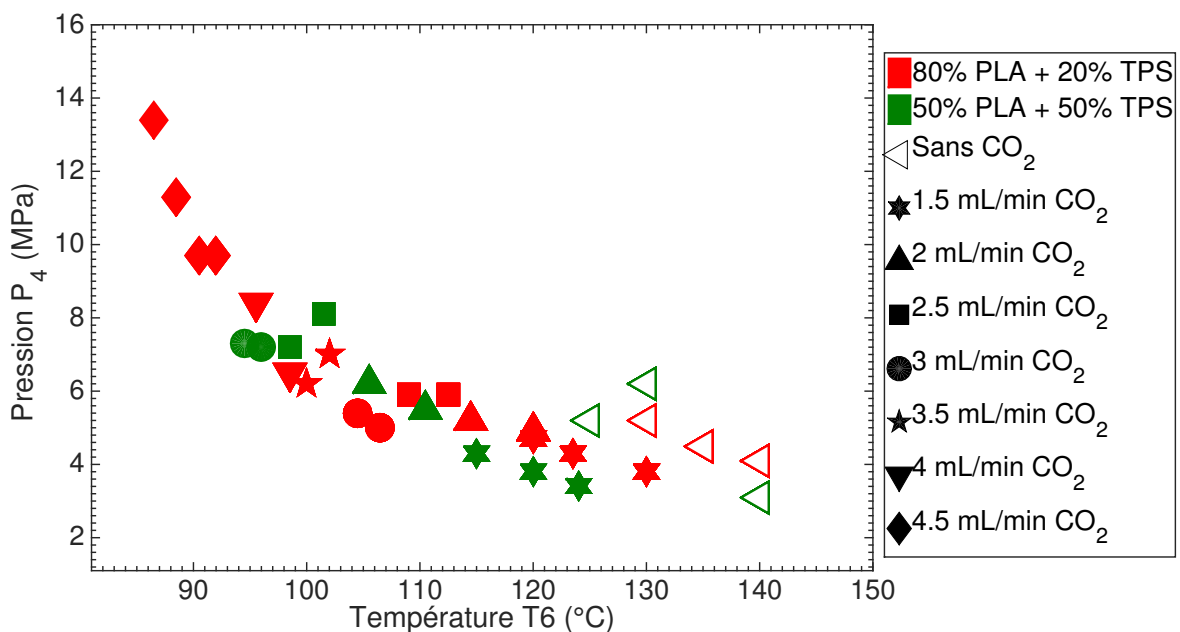


Figure 4.1 – Évolution de la pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS

La figure 4.1 montre la pression P_1 en fonction de la température de la filière. Comme lors des essais avec le PLA seul, la pression reste relativement faible et constante (autour de 5 MPa) aux hautes températures. À plus basse température, la pression augmente d'autant plus vite que la température est basse. Ce phénomène est particulièrement important avec le mélange 80PLA-20TPS. Par ailleurs, la pression pour le PLA seul avec le CO₂ était de l'ordre de 9 MPa, avec la diminution en température, elle pouvait monter jusqu'à 16 MPa (cf. figure 3.1, page 78). La pression avec les mélanges est donc plus basse que pour le PLA seul, ce qui témoigne d'une plus faible viscosité. Cette diminution de la viscosité peut être attribuée à la migration des plastifiants du TPS dans le PLA.

Table 4.2 – Les échantillons de mousses de PLA / TPS collectés

| Échantillon | T_6 (°C) | \dot{V}_{CO_2} (ml min ⁻¹) | $\dot{m}_{polymère}^m$ (g min ⁻¹) | P_1 (MPa) | $\rho_{CO_2}^{pompe}$ (g ml ⁻¹) | w_{CO_2} (%) |
|---------------------|---------------|---|--|----------------|--|-------------------|
| 80PLA-20TPS_140_0 | 140 | 0 | 46,1 | 14,7 | 0,9770 | 0 |
| 80PLA-20TPS_135_0 | 135 | 0 | 45,1 | 15,3 | 0,9797 | 0 |
| 80PLA-20TPS_130_0 | 130 | 0 | 45,24 | 16,6 | 0,9853 | 0 |
| 80PLA-20TPS_130_1,5 | 130 | 1,5 | 43,6 | 14,9 | 0,9779 | 3,3 |
| 80PLA-20TPS_123_1,5 | 123 | 1,5 | 44,24 | 14,9 | 0,9779 | 3,2 |
| 80PLA-20TPS_120_1,5 | 120 | 1,5 | 44,14 | 15,5 | 0,9805 | 3,2 |
| 80PLA-20TPS_120_2 | 120 | 2 | 44,46 | 15,9 | 0,9823 | 4,2 |
| 80PLA-20TPS_114_2 | 114 | 2 | 44,54 | 16,6 | 0,9853 | 4,2 |
| 80PLA-20TPS_112_2,5 | 112 | 2,5 | 45,9 | 17,3 | 0,9883 | 5,1 |
| 80PLA-20TPS_109_2,5 | 109 | 2,5 | 46,62 | 17,3 | 0,9883 | 5,0 |
| 80PLA-20TPS_106_3 | 106 | 3 | 45,26 | 17,8 | 0,9905 | 6,2 |
| 80PLA-20TPS_104_3 | 104 | 3 | 45,26 | 18,3 | 0,9927 | 6,2 |
| 80PLA-20TPS_102_3,5 | 102 | 3,5 | 45,02 | 18,8 | 0,9949 | 7,2 |
| 80PLA-20TPS_100_3,5 | 100 | 3,5 | 43,46 | 19,5 | 0,9979 | 7,4 |
| 80PLA-20TPS_99_4 | 99 | 4 | 43,18 | 19,9 | 0,9996 | 8,5 |
| 80PLA-20TPS_95_4 | 95 | 4 | 44,1 | 20,8 | 1,0036 | 8,3 |
| 80PLA-20TPS_92_4,5 | 92 | 4,5 | 42,22 | 21,4 | 1,0062 | 9,7 |
| 80PLA-20TPS_90_4,5 | 90 | 4,5 | 48,88 | 21,4 | 1,0062 | 8,5 |
| 80PLA-20TPS_89_4,5 | 89 | 4,5 | 41,34 | 23,1 | 1,0136 | 9,9 |
| 80PLA-20TPS_86_4,5 | 86 | 4,5 | 37,56 | 24,2 | 1,0183 | 10,9 |
| 50PLA-50TPS_140_0 | 140 | 0 | 52,64 | 7 | 0,9436 | 0 |
| 50PLA-50TPS_130_0 | 130 | 0 | 55,28 | 7,1 | 0,9440 | 0 |
| 50PLA-50TPS_125_0 | 125 | 0 | 53,5 | 11,8 | 0,9644 | 0 |
| 50PLA-50TPS_124_1,5 | 124 | 1,5 | 51,46 | 11,3 | 0,9623 | 2,7 |
| 50PLA-50TPS_120_1,5 | 120 | 1,5 | 54 | 11 | 0,9610 | 2,6 |
| 50PLA-50TPS_115_1,5 | 115 | 1,5 | 51,1 | 12 | 0,9653 | 2,8 |
| 50PLA-50TPS_110_2 | 110 | 2 | 51,2 | 12,9 | 0,9692 | 3,7 |
| 50PLA-50TPS_105_2 | 105 | 2 | 51,24 | 13,9 | 0,9736 | 3,7 |
| 50PLA-50TPS_101_2,5 | 101 | 2,5 | 50,1 | 15,3 | 0,9797 | 4,7 |
| 50PLA-50TPS_98_2,5 | 98 | 2,5 | 52,9 | 17,2 | 0,9879 | 4,5 |
| 50PLA-50TPS_96_3 | 96 | 3 | 46,96 | 17 | 0,9870 | 5,9 |
| 50PLA-50TPS_95_3 | 95 | 3 | 47,28 | 19,8 | 0,9992 | 6 |

4.1.2 Réalisation des échantillons PLA / TPS par extrusion-moussage

Les échantillons collectés en sortie d'extrudeuse, ainsi que les conditions opératoires associées, sont répertoriés dans la table 4.2. Le débit massique en sortie de filière reste relativement constant pour le mélange 80PLA-20TPS, sauf pour le dernier échantillon. Les valeurs sont très proches de celles pour le PLA seul (cf. table 3.2, page 79). Pour le mélange 50PLA-50TPS, le débit massique en polymère est plus important en sortie de filière et, ici aussi, il diminue pour les échantillons fabriqués à basse température. La fraction massique en CO₂ est comprise entre 3 et 11 % pour le mélange 80PLA-20TPS et entre 3 et 6 % pour le mélange 50PLA-50TPS.

Pour les calculs de la porosité et de l'expansion, les masses volumiques de référence des mélanges non moussés ont été prises respectivement égales à $\rho_{80\text{PLA-20TPS}}^{H_2O} = 1,2649 \text{ g cm}^{-3}$ et $\rho_{50\text{PLA-50TPS}}^{H_2O} = 1,3403 \text{ g cm}^{-3}$ et les longueurs de référence d'un échantillon obtenu en 30 s à 140 °C sans CO₂ sont égales à 1,19 m et 1,04 m respectivement.

4.1.3 Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA / TPS

L'interprétation des résultats des mélanges PLA / TPS va débiter par la caractérisation morphologique des mousses. En effet, la littérature a montré le peu d'affinité entre ces deux polymères lorsqu'ils sont utilisés sans agent compatibilisant. Les figures 4.2 et 4.3 montrent les microphotographies MEB des mousses PLA / TPS et attestent effectivement du manque d'affinité entre les deux polymères.

i) Le mélange 80PLA-20TPS

La figure 4.2 montre plusieurs microphotographies MEB de différentes mousses. Avec la diminution de la température, la taille des cellules semble diminuer et la nucléation est plus importante. Étonnamment, à la différence des images MEB du PLA seul, les pores semblent non déchirés indépendamment de la température. Ces images attestent du peu de compatibilité entre les deux polymères car de larges domaines non-moussés sont observés. Le chapitre précédent ayant mis en évidence le faible moussage du TPS, il est donc fort probable que ces domaines soient composés de TPS. En outre, une distribution non homogène de tailles de cellules est observée. Des résultats similaires ont été obtenus par MIHAI et al. [Mihai2007] et l'ajout de PLA-g-AM permettait d'avoir une structure plus homogène.

ii) Le mélange 50PLA-50TPS

La figure 4.3 illustre également le peu d'affinité entre les deux polymères. En effet, la structure pour les mousses 50PLA-50TPS est très grossière, de gros cratères sont visibles. La structure apparaît ouverte et déchirée pour tous les échantillons. Ces images confirment qu'il serait utile d'ajouter un agent couplant pour améliorer l'interface entre les deux matériaux. Ces microphotographies peuvent laisser penser que les propriétés des mousses ne seront pas très bonnes.

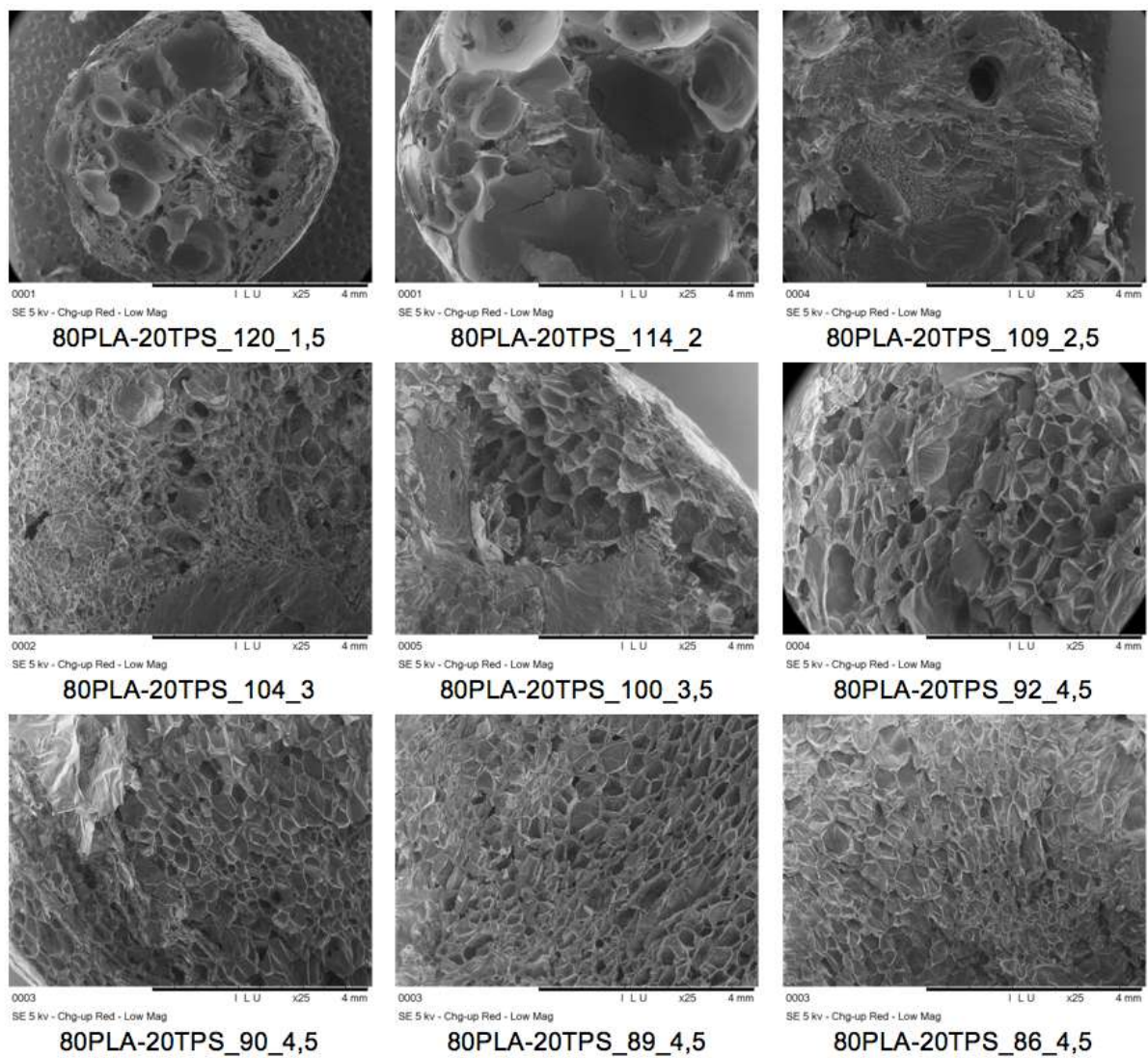


Figure 4.2 – Microphotographies des mousses 80PLA-20TPS en fonction de la température finale

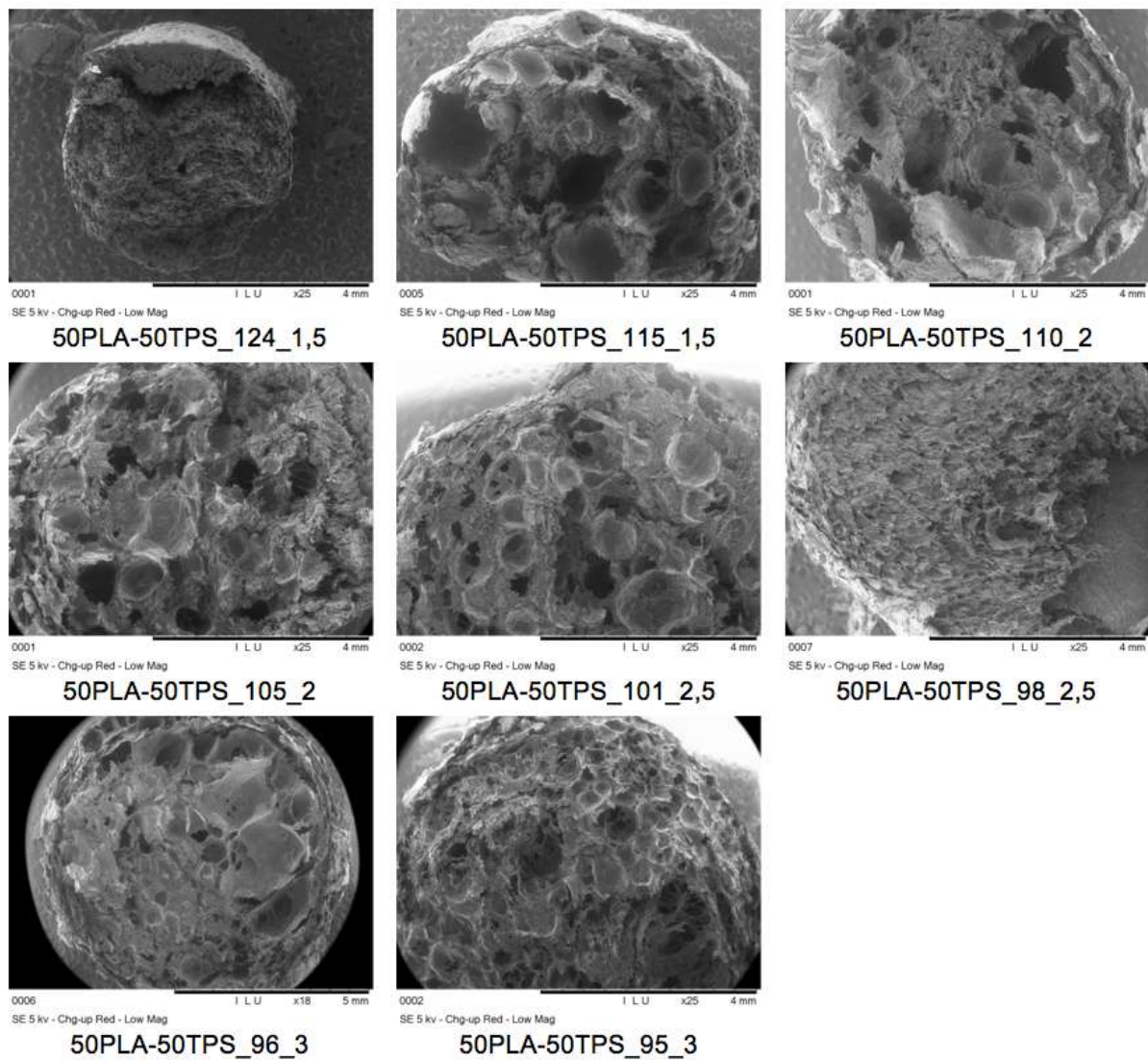


Figure 4.3 – Microphotographies des mousses 50PLA-50TPS en fonction de la température finale

4.1.4 Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA / TPS : un comportement différent selon la proportion de TPS

a. Porosité et expansion totale

Les figures 4.4 et 4.5 montrent la porosité et l'expansion totale en fonction de la température de filière pour les deux mélanges. Le comportement n'est pas le même pour ces deux mélanges.

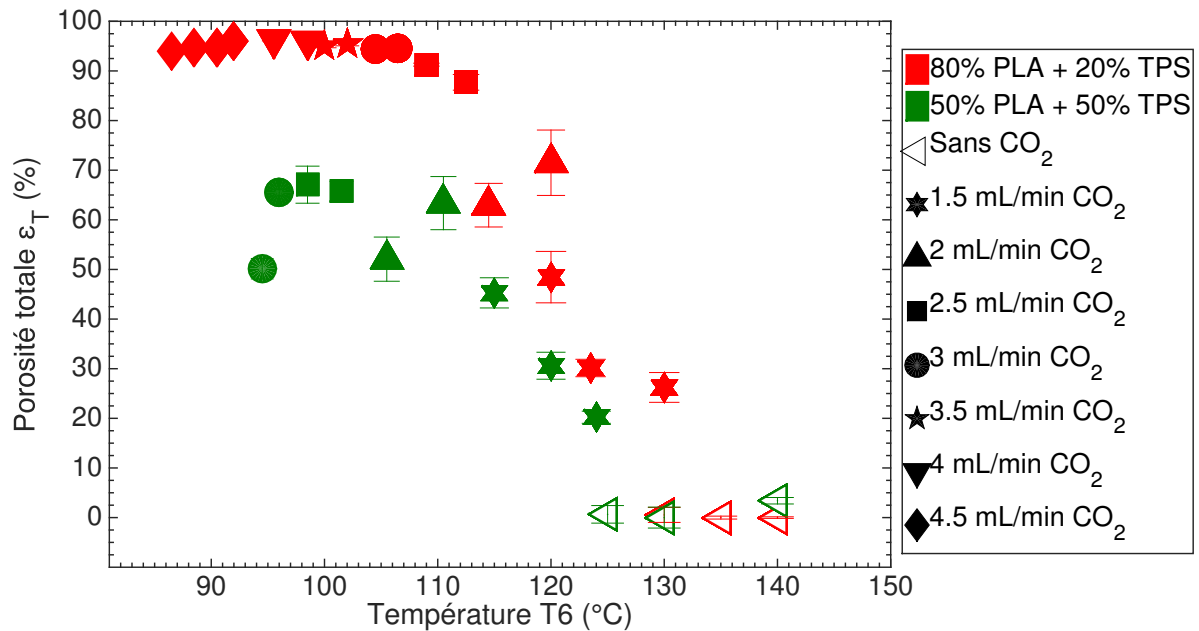


Figure 4.4 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

i) Le mélange 80PLA-20TPS : un comportement très proche de celui du PLA

Pour ce mélange, la figure montre un comportement très proche de celui du PLA seul. Avec la diminution de la température, la porosité augmente, et en deçà de la température seuil de 109 °C elle atteint des valeurs supérieures à 91 %, avec un maximum de 96,3 % pour une température de 95 °C. Avec une plus forte diminution en température, la porosité diminue légèrement jusqu'à des valeurs de 94 %. Le même phénomène est observable pour l'expansion totale (cf. figure 4.5) qui atteint une valeur de 27 avant de diminuer. Cette diminution de porosité et d'expansion est associée à l'augmentation de la résistance à l'état fondu aux basses températures.

Ces résultats sont très intéressants car, malgré l'incompatibilité entre les deux polymères qui a été identifiée précédemment sur les images MEB, des porosités aussi élevées que 96 % ont été obtenues et ces résultats sont très proches des résultats de MIHAI et al. [Mihai2007]. Dans leur publication, une masse volumique de 34 kg m^{-3} avait été obtenue pour des mousses composées de 67 % de PLA et 33 % de TPS. En calculant la porosité à l'aide de l'équation (2.3.1) (page 61), et de la masse volumique indiquée précédemment ($\rho_{80\text{PLA-20TPS}}^{H_2O} = 1,2649 \text{ g cm}^{-3}$), la porosité pour leur mousse 67PLA-33 TPS est de l'ordre de 97 %. Lorsque les auteurs ont ajouté l'agent compatibilisant PLA greffé par de l'anhydride maléique (PLA-g-AM) dans la matrice PLA à des teneurs entre 50 et 100 %, la masse volumique a diminué à 25 kg m^{-3} , correspondant à une

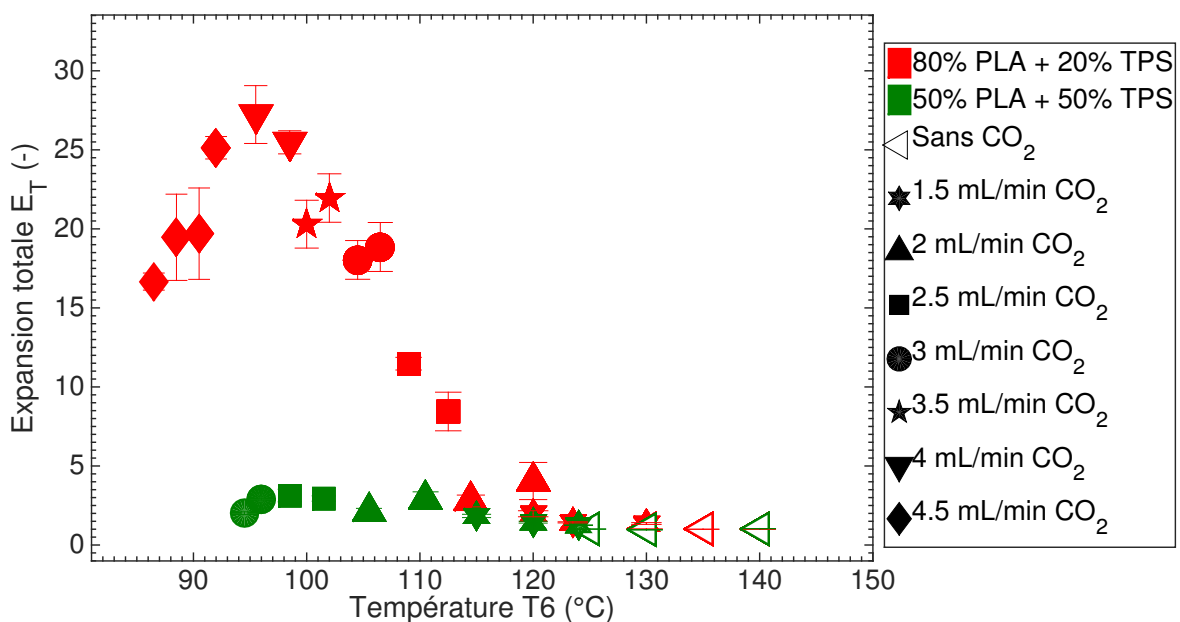


Figure 4.5 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

porosité finale de 98 %. Ceci indique que le PLA-g-AM a une faible influence en ce qui concerne la porosité pour cette teneur en TPS de 33 %.

La différence notable, par rapport aux résultats obtenus avec le PLA seul, est la température seuil associée à cette diminution de porosité et d'expansion. En effet, pour le PLA, il fallait être à des températures inférieures à 109 °C pour observer cette diminution de la porosité, tandis que pour le mélange 80PLA-20TPS, il faut être à des températures inférieures à 95 °C. Il est possible que l'incorporation du TPS dans la matrice PLA ait changé les propriétés rhéologiques du PLA, notamment la résistance à l'état fondu et qu'il faille donc être à une température plus basse pour avoir moins de perte de gaz. LI et HUNEAULT [Li2011b] ont effectivement observé que la viscosité du PLA diminuait avec l'ajout de TPS mélangé avec différents plastifiants. La diminution de viscosité était particulièrement remarquable lorsque le glycérol seul était utilisé. Dans notre cas, il a été observé que la pression dans la filière était plus basse pour le mélange 80PLA-20TPS que pour le PLA seul, confirmant bien une baisse de la viscosité.

ii) Le mélange 50PLA-50TPS : un comportement intermédiaire entre celui de chacun des deux biopolymères extrudés seul

Pour le mélange 50PLA-50TPS, le comportement est très différent. Avec la diminution de la température, la porosité augmente de 20 à 70 % avec l'ajout du CO₂, indiquant un comportement très similaire aux essais avec le PLA seul. Cependant, lorsque la température atteint 110 °C, la mousse a un comportement très proche de celui du TPS : la porosité reste relativement constante à des valeurs situées entre 50 et 70 %. La même observation est faite pour l'expansion (cf. figure 4.5). L'incompatibilité entre les deux polymères devient donc prépondérante pour ce mélange 50 / 50, ce qui confirme les images MEB. Il a été montré précédemment que la solubilité du CO₂ dans le TPS était moins bonne que dans le PLA. Dans ce mélange 50PLA-50TPS, le CO₂ est seulement solubilisé dans le PLA, et ceci expliquerait donc la faible porosité pour ce mélange.

MIHAI et al. [Mihai2007] ont trouvé des résultats similaires pour leur mélange 50PLA-50TPS : la masse volumique obtenue sans PLA-g-AM était de 624 kg m^{-3} (soit 54 % de porosité) tandis qu'en ajoutant 50 % de PLA-g-AM dans la matrice PLA, une masse volumique de 71 kg m^{-3} , soit une porosité de 95 %, était obtenue. Les auteurs ont expliqué la basse porosité du mélange non compatibilisé par la présence de grands domaines de TPS dans le mélange, au détriment de la formation de la mousse. Dans notre étude, les images MEB ont en effet confirmé le mauvais moussage et l'ajout d'un agent compatibilisant aurait pu permettre l'obtention d'un meilleur moussage.

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

Le type de porosité est représenté sur les figures 4.6 et 4.7 et il montre que, comme pour la porosité, le comportement est différent pour les deux mélanges.

i) Le mélange 80PLA-20TPS : une porosité ouverte similaire à celle du PLA

Pour le mélange 80PLA-20TPS, la teneur en porosité ouverte augmente avec la diminution de la température, jusqu'à atteindre des valeurs de 96 % à une température seuil, puis elle diminue. En regardant maintenant la teneur en cellules ouvertes, il est observé qu'au-dessus de $95 \text{ }^\circ\text{C}$, toute la porosité créée est ouverte puis, en dessous de cette température, les deux types de porosités coexistent. Ce comportement est très similaire à celui du PLA seul : avec la diminution de la température, la résistance à l'état fondu augmente et donc le gaz n'arrive plus à casser les parois des cellules. Comme pour la porosité totale, la différence notable avec le PLA est la température seuil. Pour ce mélange, le changement de porosité intervient à une température de $95 \text{ }^\circ\text{C}$, tandis que pour le PLA, elle est de $107 \text{ }^\circ\text{C}$.

ii) Le mélange 50PLA-50TPS : une porosité ouverte similaire à celle du TPS

Le mélange à plus forte teneur en TPS a un comportement similaire au TPS. En effet, la teneur en porosité ouverte augmente avec la diminution de la température. Cependant, la figure 4.7 montre que pratiquement 100 % de porosité ouverte est créée pour tous les échantillons. Comme pour le TPS seul, il peut être pensé qu'il n'y a pas suffisamment d'augmentation de la résistance à l'état fondu et que le CO_2 arrive à s'échapper de la mousse en cassant les parois cellulaires et créant ainsi seulement de la porosité ouverte. Ce résultat est en bonne adéquation avec la figure 4.3 montrant les images MEB.

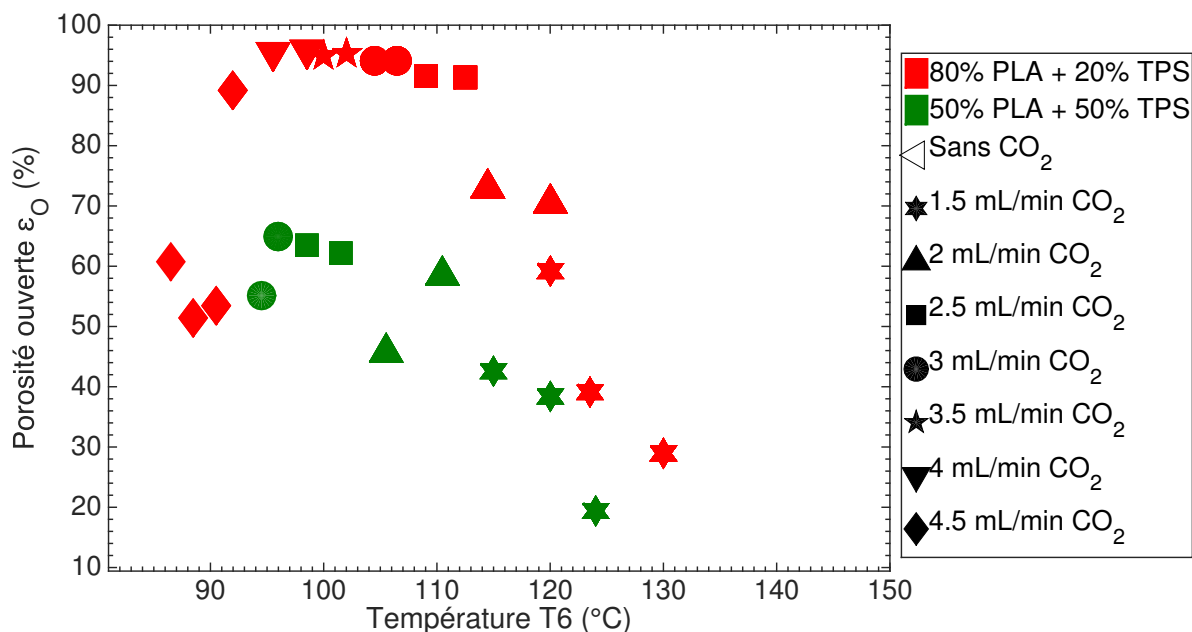


Figure 4.6 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

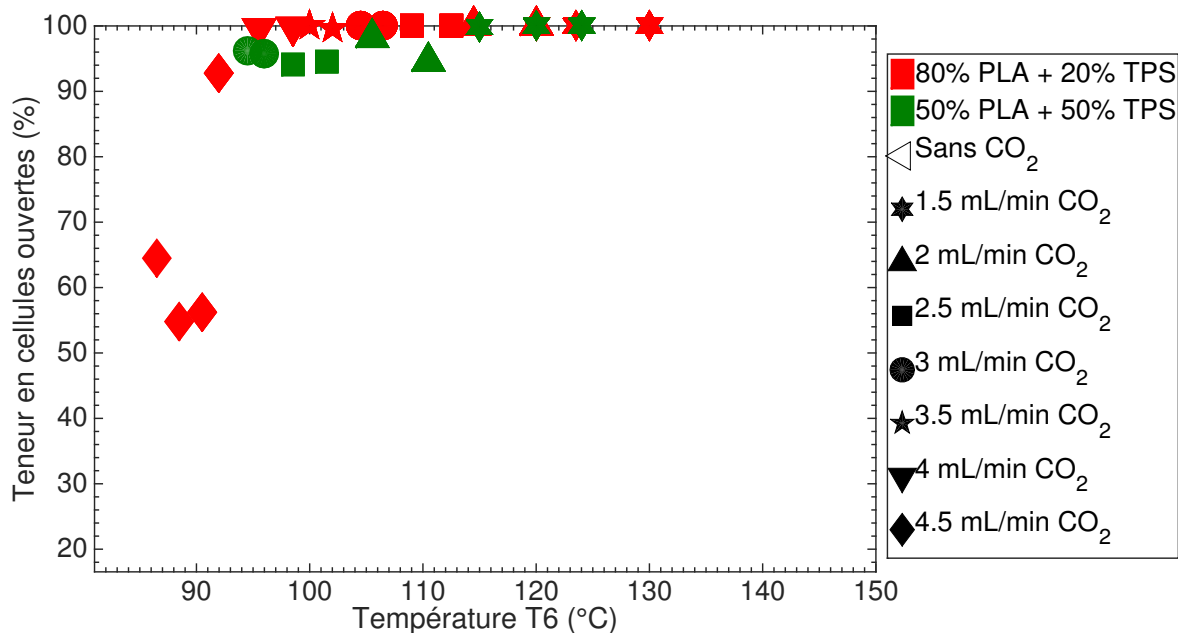


Figure 4.7 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

4.1.5 Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses de PLA / TPS

a. Analyse du cycle en MDSC

Les mousses ont été analysées par MDSC. Pour le mélange 80PLA-20TPS, deux types de courbes ont été obtenus et sont représentés sur les figures 4.8 et 4.9. Pour le mélange 50PLA-50TPS, un seul type de courbe est représenté sur la figure 4.10

i) Le mélange 80PLA-20TPS : un comportement similaire au PLA

Pour les échantillons 80PLA-20TPS analysés, la température de transition vitreuse du PLA, a été affectée par l'ajout du TPS : elle a diminué à 57 °C (contre 59 °C pour le PLA seul). En faisant l'hypothèse d'une variation linéaire de la température de transition vitreuse du mélange en fonction de sa composition, on aurait pu attendre une diminution de la T_g de l'ordre de 20 °C si les polymères étaient complètement miscibles. En effet, la différence de température de transition vitreuse entre les deux polymères est de l'ordre de 100 °C et 20 % de TPS sont ajoutés au PLA. Ici, la diminution de la T_g n'est que de 2 °C, ce qui indique une miscibilité faible (moins de 2 %) entre les deux polymères. Comme pour le PLA seul, la transition vitreuse est suivie d'un pic endothermique qui correspond à une relaxation enthalpique liée au vieillissement.

Vers -20 °C, un léger pic endotherme est présent pour les deux types de courbes. Cet événement est attribué au TPS, car il était déjà présent sur la courbe MDSC du TPS seul (cf. figure 3.23, page 102).

Un pic exothermique est visible et correspond à la cristallisation froide du PLA. Pour les échantillons fabriqués entre 104 et 140 °C, le pic de cristallisation commence vers 85 °C et reste resserré (cf. figure 4.8) avec une enthalpie d'environ 19 J g⁻¹. Cette température de cristallisation froide est inférieure à celle du PLA seul pour ces échantillons. TEIXEIRA et al. [Teixeira2012] ont trouvé des résultats similaires : une diminution de la température de cristallisation froide avec l'ajout de TPS. Cette diminution est, en outre, corrélée à la teneur en TPS ajoutée. Ils ont expliqué que le fait d'ajouter du TPS dans le PLA pouvait avoir un effet nucléant sur la cristallisation du PLA.

De leur côté, les échantillons fabriqués entre 86 et 99 °C présentent un pic de cristallisation plus large avec une enthalpie moins importante (16 J g⁻¹) comme illustré sur la figure 4.9. Pour ces échantillons, la cristallisation froide commence vers 75 °C. Cette température est similaire à celle du PLA seul extrudé à basse température et indique un changement dans la cinétique de cristallisation. Comme il a été expliqué précédemment, ceci est lié au cisaillement mis en œuvre dans l'extrudeuse (cf. section a., page 85).

Le dernier événement visible sur les signaux MDSC est la fusion représentée par un pic endothermique. Deux pics de fusion apparaissent pour les échantillons fabriqués entre 104 et 140 °C (cf. figure 4.8), à une température de 144 °C. En outre, avec la diminution de la température de filière, une diminution du premier pic de fusion est observée. Pour les échantillons fabriqués à basse température, plus la température diminue, plus le pic de fusion présente un épaulement. La température de fusion est légèrement plus basse que pour les échantillons précédents (141 °C). La comparaison avec les résultats du PLA seul montre que la température de fusion du mélange est légèrement supérieure à celle du PLA seul. Ceci confirme la non miscibilité entre les deux polymères. En effet, pour MARTIN et AVÉROUS [Martin2001], un phénomène inverse a été observé : la température de fusion a diminué avec l'augmentation de la teneur en TPS. Dans leur cas, ils expliquent cela par la miscibilité partielle entre le PLA et le TPS. Généralement, une diminution

de la température de fusion est observée lorsqu'un polymère semi-cristallin (PLA) est miscible avec un polymère amorphe (TPS).

En conclusion, le mélange 80PLA-20TPS se comporte de la même façon que le PLA seul : extrudé à basse température, il présente une baisse de la température de cristallisation et la fusion est observable. Cependant, pour observer ce changement, il faut être à une température de filière plus faible que pour le PLA seul.

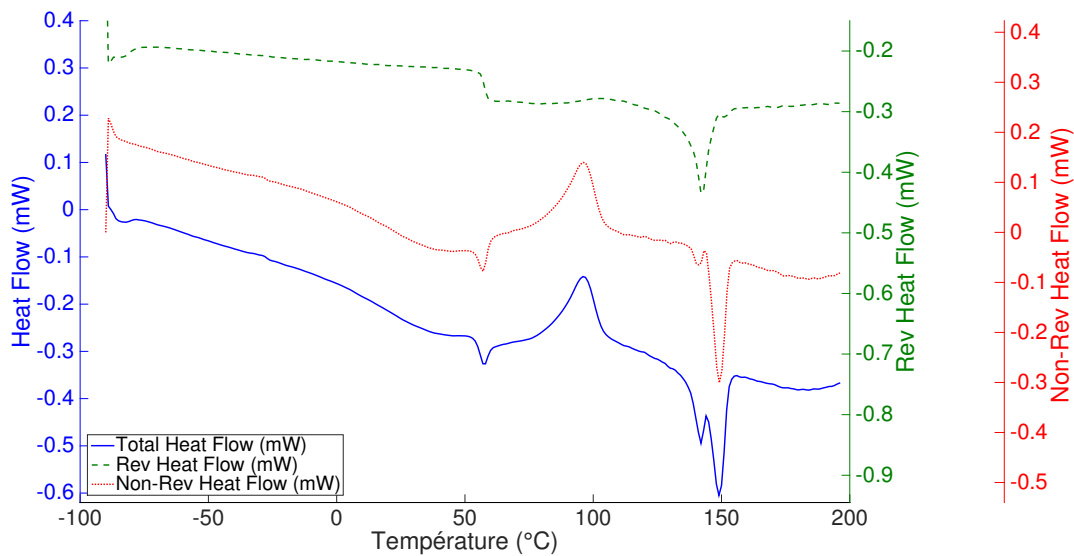


Figure 4.8 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 80PLA-20TPS_104_3

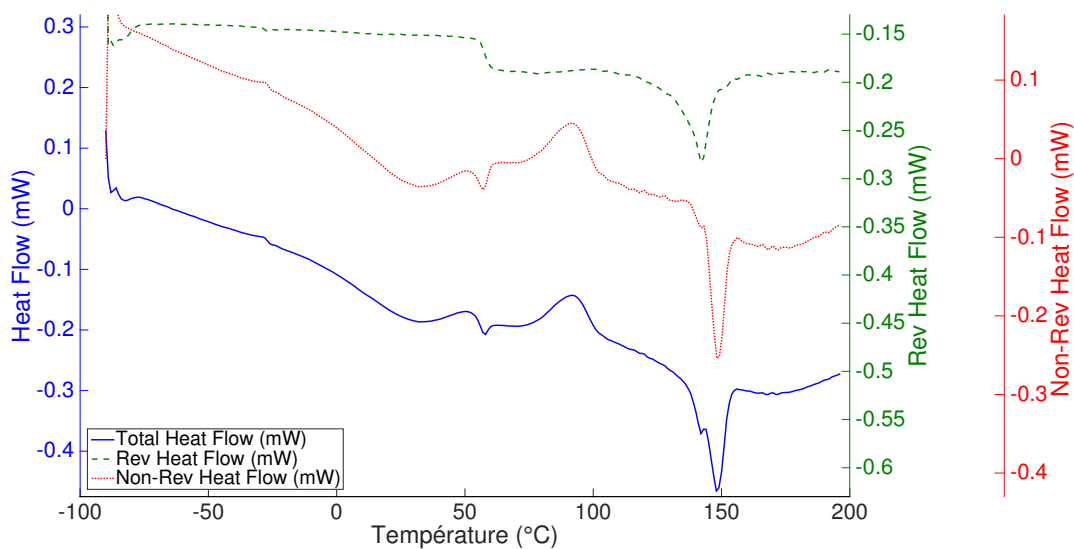


Figure 4.9 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 80PLA-20TPS_86_4,5

ii) Le mélange 50PLA-50TPS

Une courbe MDSC pour un échantillon 50PLA-50TPS est représentée sur la figure 4.10. Cette figure montre que l'ajout de 50 % de TPS dans le PLA a modifié le comportement du PLA seul.

La transition vitreuse a lieu vers 56 °C. Comme pour le mélange précédent, cette diminution de température par rapport au PLA vierge indique une miscibilité très faible entre les deux polymères. Cette diminution de la T_g peut également s'expliquer par le fait que les plastifiants du TPS aient migré dans le PLA.

Un endotherme vers -20 °C est également visible pour le mélange 50PLA-50TPS. Semblablement au mélange précédent, cet événement est attribué au TPS.

La cristallisation froide du PLA est fortement affectée par l'incorporation du TPS. Sur le signal NRVHF, il est observé que la cristallisation froide a lieu alors que la relaxation enthalpique n'est pas finie. Ceci mène à un pic exothermique très large, sans ligne de base, et cela provoque des difficultés pour identifier correctement les limites des pics (et donc des bornes d'intégration pour le calcul des enthalpies correspondantes). En s'affranchissant de ces difficultés, il est observé que pour les échantillons fabriqués entre 115 et 140 °C, les pics exothermiques présentent la même enthalpie de 11 J g⁻¹, tandis que pour les températures de filière plus basses, l'enthalpie est plus faible (8 J g⁻¹). Il est possible que l'incorporation du TPS dans la matrice PLA entrave les chaînes du PLA et modifie donc la cinétique de cristallisation.

Pour les échantillons extrudés à une température de filière comprise entre 124 et 140 °C, la température de fusion est de l'ordre de 142 °C, alors que pour les températures de filière plus basses, la température de fusion se décale à plus basse température (138 °C). Avec la diminution de la température de la filière, une disparition du deuxième pic de fusion est observée.

En conclusion, l'ajout de 50 % de TPS a fortement modifié le comportement du PLA.

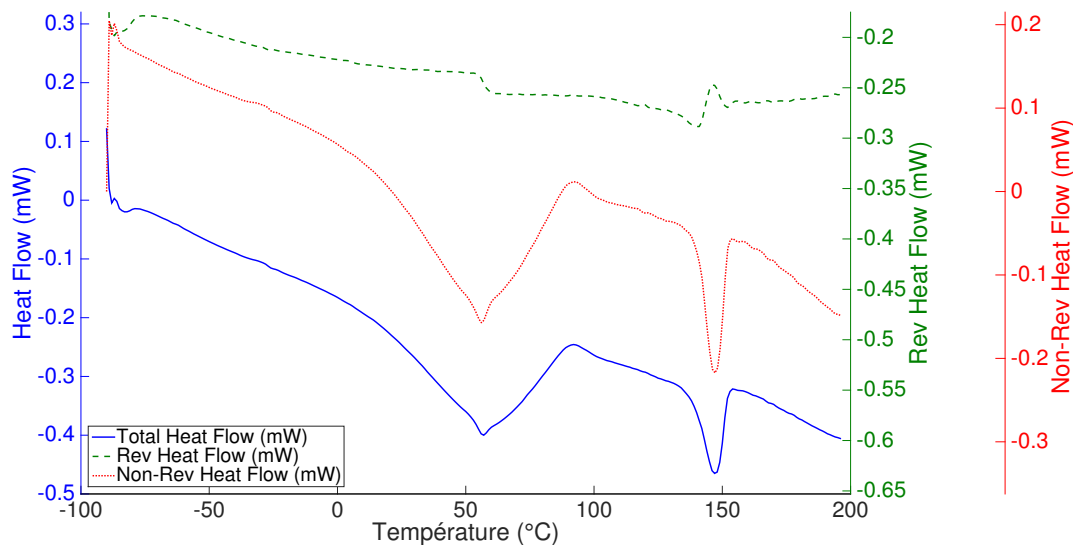


Figure 4.10 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 50PLA-50TPS_95_3

b. Analyse du taux de cristallinité

Dans la table 4.3 est référencé le taux de cristallinité des échantillons calculé selon la teneur en TPS grâce à l'équation (2.3.10) (page 68).

Table 4.3 – Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA / TPS

| Échantillon | Reversing HF | | Non-reversing HF | | Total HF | | |
|---------------------|---------------|---|------------------|---|---------------|--------------------------------------|---------------|
| | T_g (°C) | ΔC_p (J g ⁻¹ °C ⁻¹) | T_{cc} (°C) | ΔH_{cc} (J g ⁻¹) | T_f (°C) | ΔH_f (J g ⁻¹) | χ (%) |
| 80PLA-20TPS_140_0 | 56,3 | 0,4 | 84,0 | 18,3 | 143,8 | 22,0 | 5,0 |
| 80PLA-20TPS_130_1,5 | 57,5 | 0,4 | 89,4 | 21,5 | 144,6 | 22,8 | 1,7 |
| 80PLA-20TPS_120_1,5 | 57,5 | 0,4 | 88,1 | 19,8 | 144,3 | 21,2 | 1,9 |
| 80PLA-20TPS_112_2,5 | 57,5 | 0,4 | 87,4 | 17,2 | 144,0 | 21,6 | 6,0 |
| 80PLA-20TPS_104_3 | 57,6 | 0,4 | 82,9 | 19,0 | 143,2 | 22,6 | 4,8 |
| 80PLA-20TPS_99_4 | 57,6 | 0,4 | 75,5 | 17,3 | 142,1 | 22,5 | 7,0 |
| 80PLA-20TPS_95_4 | 58,5 | 0,5 | 76,2 | 17,9 | 142,9 | 22,0 | 5,4 |
| 80PLA-20TPS_92_4,5 | 57,1 | 0,7 | 74,9 | 15,8 | 141,4 | 24,1 | 11,2 |
| 80PLA-20TPS_89_4,5 | 58,2 | 0,4 | 73,1 | 15,1 | 141,6 | 23,8 | 11,8 |
| 80PLA-20TPS_86_4,5 | 57,5 | 0,4 | 75,5 | 15,0 | 141,1 | 23,8 | 11,7 |
| 50PLA-50TPS_140_0 | 59,4 | 0,3 | 82,5 | 11,1 | 141,7 | 16,1 | 10,7 |
| 50PLA-50TPS_124_1,5 | 56,4 | 0,2 | 87,4 | 11,9 | 143,1 | 13,2 | 2,8 |
| 50PLA-50TPS_115_1,5 | 58,4 | 0,2 | 76,4 | 10,0 | 136,5 | 13,5 | 7,4 |
| 50PLA-50TPS_105_2 | 56,6 | 0,2 | 80,6 | 7,3 | 139,5 | 14,7 | 15,7 |
| 50PLA-50TPS_98_2,5 | 56,9 | 0,2 | 79,6 | 7,3 | 138,5 | 13,2 | 12,7 |
| 50PLA-50TPS_96_3 | 57,2 | 0,2 | 75,8 | 9,1 | 137,7 | 13,1 | 8,7 |

i) Le mélange 80PLA-20TPS : un comportement similaire au PLA

Semblablement au PLA seul, avec la diminution de la température de filière, une augmentation de la cristallinité est observée. Plus particulièrement, pour les échantillons fabriqués en dessous de 92 °C, la cristallinité est de l'ordre de 11 %. Ceci est intéressant, car, comme pour le PLA seul, les échantillons avec une forte cristallinité (> 11 %) présentent un comportement différent. En effet, pour ces échantillons, une diminution de la porosité et du taux d'expansion sont observés, les échantillons présentent une porosité fermée (cf. figure 4.7, page 118) et la pression en amont de la filière lors des essais était élevée (10 MPa). Ces trois paramètres indiquent une augmentation de la rigidité à l'état fondu à travers le réseau de cristaux nucléés (cf. section c., page 88).

L'ajout de 20 % de TPS a un effet sur le taux de cristallinité du PLA car il l'abaisse de 15 % à 11 %. À l'inverse, LI et HUNEAULT [Li2008] et MIHAI et al. [Mihai2007] ont observé une augmentation de la cristallinité du PLA avec l'ajout de TPS, mais cette augmentation a été expliquée par la présence d'agent couplant dans le mélange. L'agent couplant a permis de diminuer la taille des particules de TPS ce qui entraîne une augmentation de la surface interfaciale. Ils en ont déduit que cela peut augmenter le taux de cristallisation en augmentant la densité de nucléation, mais aussi en modifiant la quantité relative de PLA dans l'interphase du mélange. Dans notre cas, aucun agent couplant n'a été utilisé et la faible miscibilité entre les deux polymères n'a pas permis d'augmenter la cristallinité du PLA.

ii) Le mélange 50PLA-50TPS

Les valeurs des taux de cristallinité pour le mélange 50PLA-50TPS sont plus difficilement interprétables. Le taux de cristallinité varie entre 3 et 16 %. Il semble augmenter avec la diminution de la température de la filière. Contrairement au mélange précédent, il n'a pas

été observé de changement dans la porosité ou le type de porosité avec l'augmentation de la cristallinité. Ceci est lié à l'incompatibilité entre les deux polymères qui devient prépondérante à cette teneur.

4.1.6 Étude du type d'expansion des mousses de PLA / TPS

a. Rapport d'expansion

La figure 4.11 représente le rapport d'expansion défini comme l'expansion totale obtenue divisée par l'expansion maximale possible (cf. équation (2.3.6), page 62). Pour cette grandeur calculée, les deux mélanges présentent un comportement différent.

i) Le mélange 80PLA-20TPS : un comportement similaire au PLA

Encore une fois, le mélange 80PLA-20TPS présente un comportement similaire au PLA seul. Avec la diminution de la température, le rapport d'expansion augmente en raison de l'augmentation de la rigidité de la mousse. Entre 110 et 100 °C, le rapport d'expansion augmente jusqu'à 50 %. Puis avec la diminution de la température, il y a une trop forte augmentation de la résistance à l'état fondu, ce qui empêche le CO₂ de donner tout son pouvoir gonflant. La différence avec le PLA seul réside dans les valeurs obtenues puisque la valeur maximale obtenue est de l'ordre de 70 % pour le PLA seul. L'ajout de TPS limite donc la capacité de moussage du CO₂, et la mauvaise miscibilité des polymères doit influencer ce résultat.

ii) Le mélange 50PLA-50TPS : un comportement similaire au TPS

Concernant le mélange à 50 %, il est observé que le comportement est similaire à celui du TPS seul. Le rapport d'expansion est très faible (de 5 à 10 %), ce qui indique que la mousse n'a pas pu bénéficier du pouvoir moussant du CO₂. Ceci peut s'expliquer par deux raisons : l'incompatibilité entre les deux polymères et le faible moussage du TPS qui a été démontré dans la partie 3.2 (page 97).

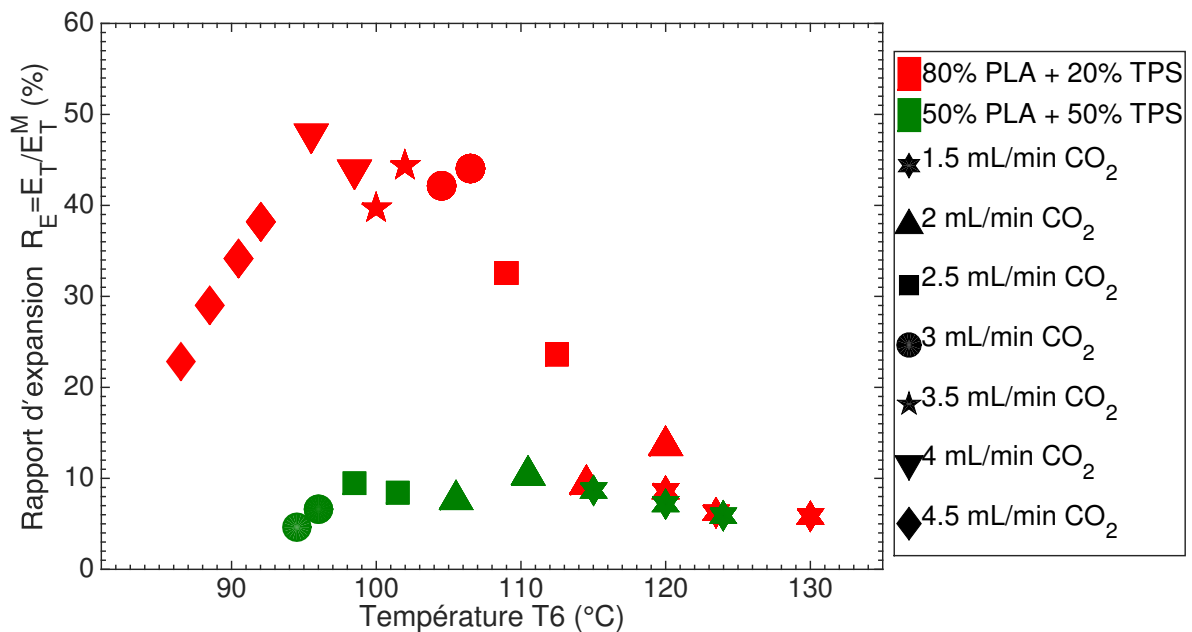


Figure 4.11 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Expansion en sortie de filière

Les figures 4.12 et 4.13 montrent les expansions radiale et longitudinale respectivement. À nouveau, les deux mélanges ne réagissent pas de la même façon.

i) Le mélange 80PLA-20TPS : un comportement proche du PLA

En ce qui concerne l'expansion radiale du mélange avec 20 % de TPS, elle augmente avec la diminution de la température de la filière jusqu'à une température seuil de 100 °C, puis elle diminue de nouveau (cf. figure 4.12). L'expansion longitudinale représentée sur la figure 4.13 montre que l'expansion longitudinale reste relativement constante entre 130 et 100 °C, mais elle augmente en dessous de 100 °C. Ce même phénomène a déjà été observé pour le PLA seul et a été expliqué par l'augmentation de la rigidité de la mousse. Les valeurs maximales peuvent monter jusqu'à 7 pour l'expansion radiale, indiquant que le diamètre en sortie de filière est de l'ordre de 21 mm, tandis que les valeurs d'expansions longitudinales peuvent atteindre 2,5. De même que pour la porosité ou la teneur en cellules ouvertes, la température seuil pour le mélange 80PLA-20TPS est inférieure à la température seuil du PLA seul : un écart de presque 10 °C est observé.

ii) Le mélange 50PLA-50TPS : un comportement intermédiaire

Le mélange 50PLA-50TPS présente un comportement intermédiaire entre le PLA et le TPS. Pareillement au PLA, avec la diminution de la température, l'expansion radiale augmente. Cependant, semblablement au TPS, les valeurs obtenues sont très faibles : la valeur maximale est de l'ordre de 3. Pour ce mélange, l'incompatibilité entre les deux matériaux, ainsi que la faible capacité du TPS à retenir le gaz, sont probablement responsables de ce comportement. L'expansion longitudinale est très faiblement affectée par l'injection du CO₂ : elle reste relativement constante selon les températures de filière.

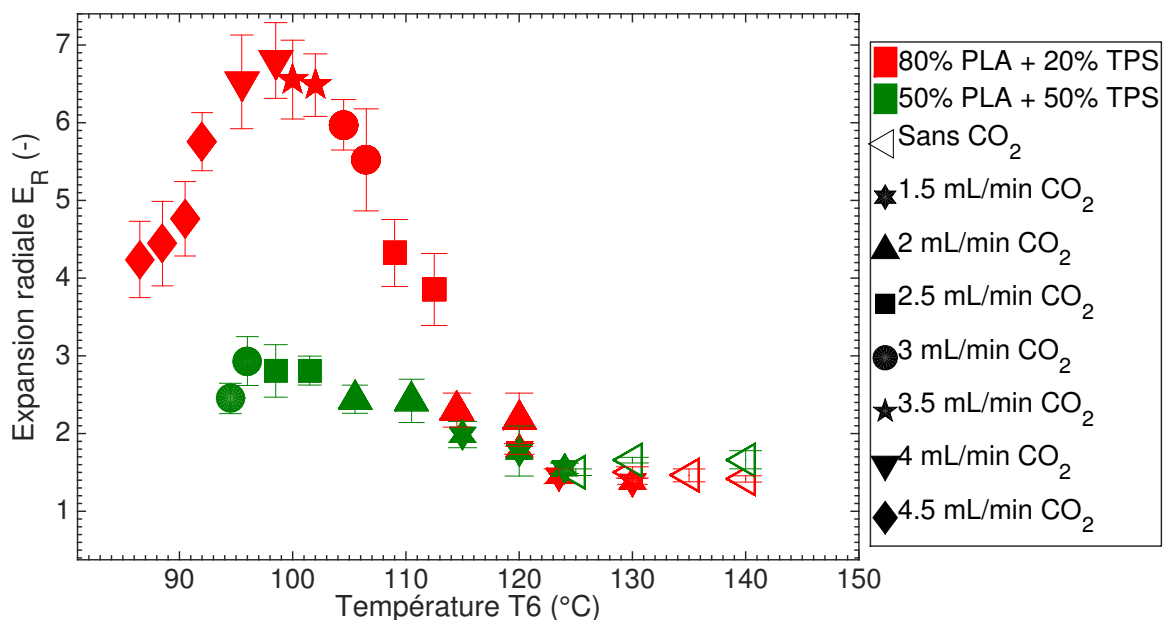


Figure 4.12 – L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

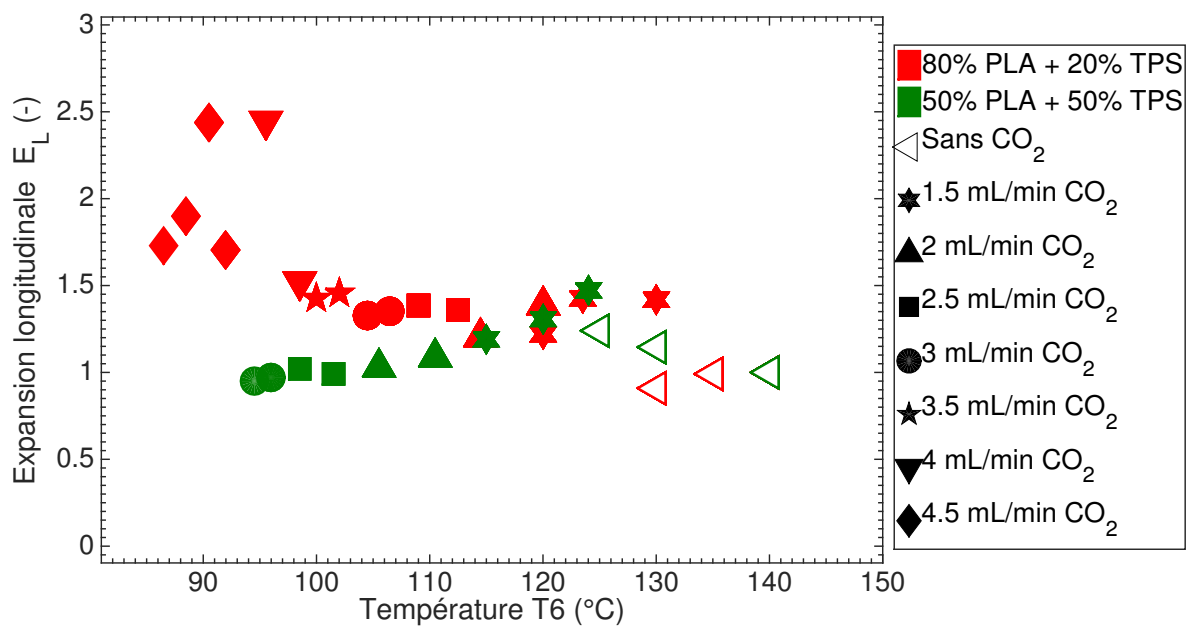


Figure 4.13 – L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

iii) Bilan matière

En calculant le pourcentage d'erreur entre le débit massique calculé ($\dot{m}_{\text{polymère}}^c$) et le débit massique mesuré ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$), il est trouvé que les valeurs varient entre 0,5 % et 30 %. Ce résultat confirme que les valeurs trouvées pour le diamètre, la longueur et la porosité sont dans le bon ordre de grandeur.

4.1.7 Propriétés mécaniques des mousses de PLA / TPS

Le module d'élasticité spécifique en compression en fonction de la température pour les deux mélanges est présenté sur la figure 4.14. Curieusement, malgré la mise en évidence de l'incompatibilité des deux matériaux, les mélanges suivent la même tendance. Semblablement au PLA seul, le module de compression diminue avec la diminution de la température, puis se stabilise à un palier. Pour le mélange 50PLA-50TPS, cette valeur est supérieure au mélange 80 PLA / 20 TPS et au PLA seul. Ceci est dû au fait que le PLA est moins bien moussé et donc plus rigide. Pour le mélange 80PLA-20TPS, les mêmes valeurs que pour le PLA seul sont atteintes. Cependant, il faut être à une température plus faible pour atteindre ces valeurs.

4.1.8 Conclusion partielle : différence de comportement entre les deux mélanges

Le moussage des mélanges PLA / TPS a montré des comportements différents. Le mélange 80PLA-20TPS a montré les mêmes propriétés que le PLA seul, mais à des températures plus faibles. L'incompatibilité entre ces deux polymères a été observée seulement sur les microphotographies MEB ce qui implique que ce mélange pourrait être utilisé dans des applications où la structure ne nécessite pas une homogénéité parfaite. À l'inverse, le mélange 50PLA-50TPS a montré son

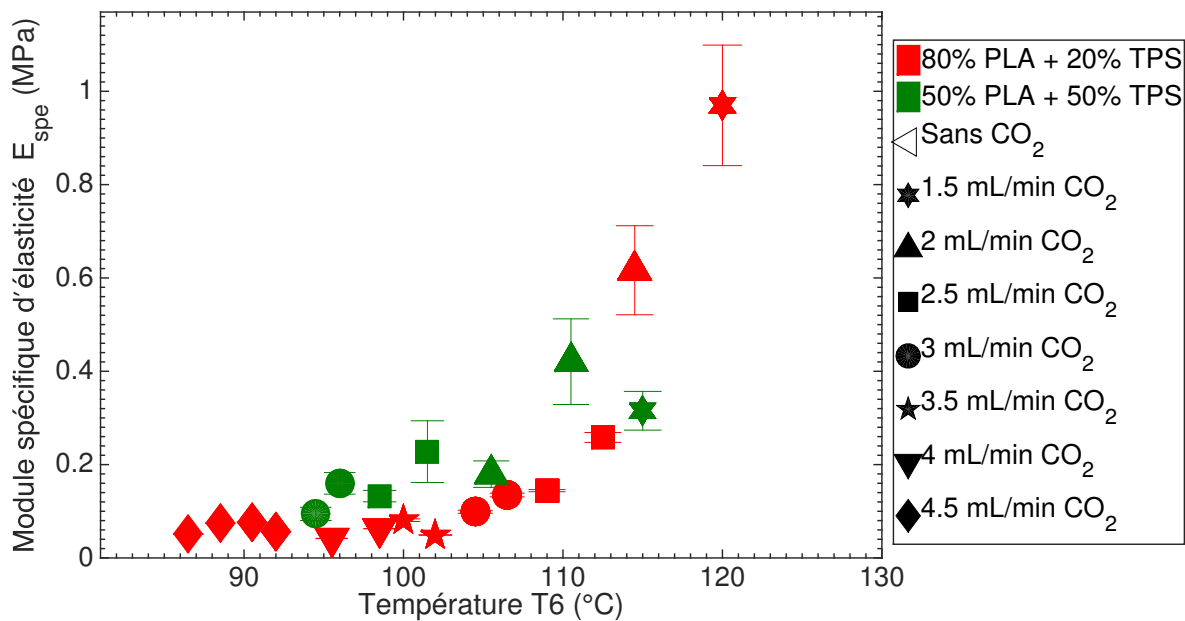


Figure 4.14 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

incompatibilité au travers de variations importantes dans la porosité, les propriétés mécaniques, l'expansion et les structures morphologiques.

4.2 L'amidon natif joue-t-il le rôle d'agent nucléant ?

4.2.1 Conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / amidon natif

Semblablement à ce qui a été expliqué dans le chapitre précédent, les mélanges à 1 et 2 % d'amidon (identifié par les lettres *St* dans le nom des échantillons) ont été préparés dans un récipient avant d'être insérés dans la trémie de l'extrudeuse. Le mélange à 5 % d'amidon, est, quant à lui, une dilution d'un *masterbatch* fabriqué à une teneur en amidon de 10 %. Cette dilution s'est faite dans un récipient avant les essais de moussage. Les mélanges à 1 et 2 % ont été mis en œuvre avec le même profil de température et de teneur en CO₂ que pour le PLA seul. Pour le mélange à 5 %, il a été nécessaire de diminuer la température de la filière et du mélangeur statique pour ne pas avoir une matière trop fluide en sortie (cf. table 4.4). Cette diminution du profil de température à cause de la trop grande fluidité en sortie d'extrudeuse peut s'expliquer par la présence d'humidité dans l'amidon qui aurait plastifier le PLA et donc le fluidifier. Il a ainsi été possible de descendre à une température de filière de 83 °C avec ce mélange.

Table 4.4 – Les conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / amidon

| | Conditions d'extrusion | | |
|------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | 99PLA / 1St | 98PLA / 2St | 95PLA / 5St |
| T_1 | 160 °C | 160 °C | 160 °C |
| T_2 | 180 °C | 180 °C | 180 °C |
| T_3 | 180 °C | 180 °C | 180 °C |
| T_4 | 160 °C | 160 °C | 160 °C |
| T_5 | 96 - 160 °C | 95 - 160 °C | 83 - 130 °C |
| T_6 | = T_5 | = T_5 | = T_5 |
| \dot{V}_{CO_2} | 1,5 - 4,5 ml min ⁻¹ | 1,5 - 4 ml min ⁻¹ | 1,5 - 4 ml min ⁻¹ |

La pression en amont de la filière est représentée en fonction de la température sur la figure 4.15. La pression subie par ces trois mélanges est inférieure à la pression subie par le PLA seul. Pareillement au PLA seul, à partir d'une température seuil, la pression augmente abruptement. Comme expliqué précédemment, ceci est dû à l'augmentation de la résistance à l'état fondu. Aux hautes températures, la pression est très largement inférieure pour le mélange 95PLA-5St en comparaison aux autres mélanges. Il est cependant intéressant de remarquer que, même si la pression de ce mélange est plus basse que les autres, elle peut atteindre les mêmes valeurs aux températures plus basses.

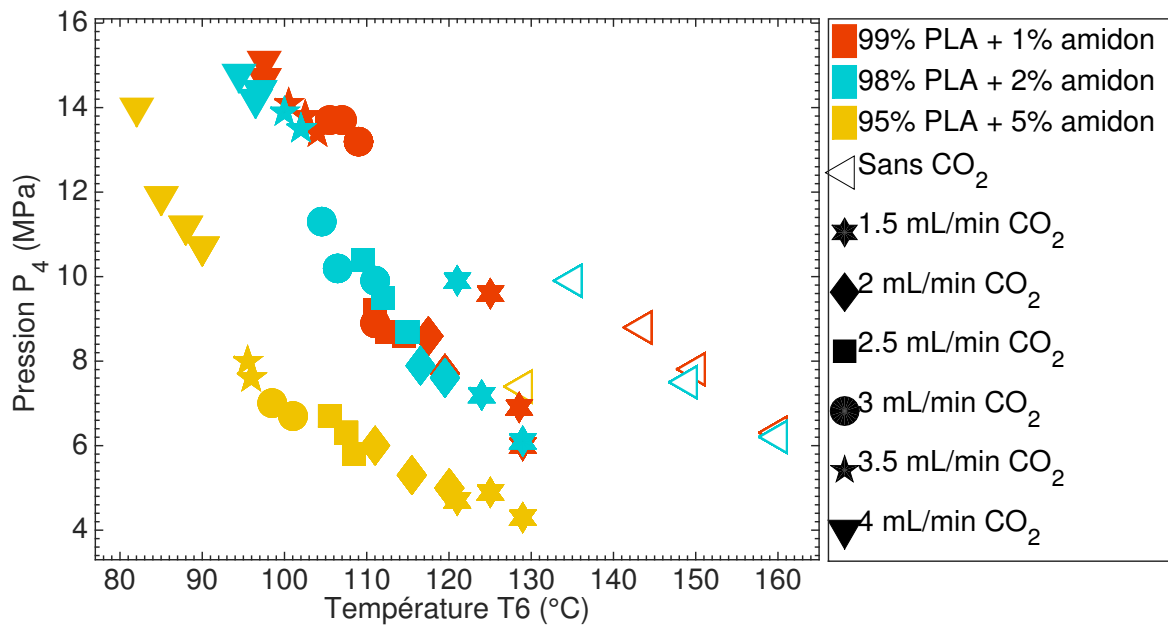


Figure 4.15 – La pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon

4.2.2 Réalisation des échantillons PLA / amidon natif par extrusion-moussage

La table 4.5 recense les échantillons collectés, ainsi que les conditions d'extrusion. Les débits massiques des différents mélanges sont très proches des débits observés lors du moussage du PLA seul. Avec la diminution de la température, le débit matière diminue. Lors des différents essais, la teneur en CO₂ a varié entre 3 et 9 %.

Pour les calculs de la porosité et de l'expansion, les masses volumiques de référence des mélanges ont été prises respectivement égales à $\rho_{99\text{PLA-1St}}^{H20} = 1,2287 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{98\text{PLA-2St}}^{H20} = 1,2299 \text{ g cm}^{-3}$ et $\rho_{95\text{PLA-5St}}^{H20} = 1,2219 \text{ g cm}^{-3}$ et les longueurs de référence d'un échantillon obtenu en 30 s à 140 °C sans CO₂ sont égales à 1,93 ; 2,02 et 1,8 m respectivement.

Table 4.5 – Les échantillons PLA / amidon collectés

| Échantillon | T_6 (°C) | \dot{V}_{CO_2} (ml min ⁻¹) | $\dot{m}_{polymère}^m$ (g min ⁻¹) | P_1 (MPa) | $\rho_{CO_2}^{pompe}$ (g ml ⁻¹) | w_{CO_2} (%) |
|-------------------|---------------|---|--|----------------|--|-------------------|
| 99PLA-1St_160_0 | 160 | 0 | 46,22 | 14,9 | 0,9779 | 0 |
| 99PLA-1St_150_0 | 150 | 0 | 44,1 | 16,1 | 0,9831 | 0 |
| 99PLA-1St_144_0 | 144 | 0 | 43,32 | 17,4 | 0,9887 | 0 |
| 99PLA-1St_129_1,5 | 129 | 1,5 | 43 | 16,8 | 0,9861 | 3,3 |
| 99PLA-1St_128_1,5 | 128 | 1,5 | 42,6 | 17,1 | 0,9874 | 3,4 |
| 99PLA-1St_125_1,5 | 125 | 1,5 | 42,46 | 18,8 | 0,9948 | 3,4 |
| 99PLA-1St_120_2 | 120 | 2 | 42,3 | 18,7 | 0,9944 | 4,5 |
| 99PLA-1St_118_2 | 118 | 2 | 42,52 | 18,5 | 0,9935 | 4,5 |
| 99PLA-1St_115_2,5 | 115 | 2,5 | 43,12 | 19,8 | 0,9992 | 5,5 |
| 99PLA-1St_113_2,5 | 113 | 2,5 | 42,4 | 19,3 | 0,9970 | 5,5 |
| 99PLA-1St_111_2,5 | 111 | 2,5 | 41,86 | 20,5 | 1,0022 | 5,6 |
| 99PLA-1St_111_3 | 111 | 3 | 42,18 | 20,6 | 1,0026 | 6,7 |
| 99PLA-1St_109_3 | 109 | 3 | 39,76 | 21,5 | 1,0065 | 7,1 |
| 99PLA-1St_107_3 | 107 | 3 | 39,8 | 22,3 | 1,0100 | 7,1 |
| 99PLA-1St_106_3 | 106 | 3 | 41 | 22,9 | 1,0126 | 6,9 |
| 99PLA-1St_104_3,5 | 104 | 3,5 | 42 | 23,3 | 1,0144 | 7,8 |
| 99PLA-1St_103_3,5 | 103 | 3,5 | 40,64 | 23,6 | 1,0157 | 8,0 |
| 99PLA-1St_101_3,5 | 101 | 3,5 | 38,6 | 23,5 | 1,0152 | 8,4 |
| 99PLA-1St_97_4 | 97 | 4 | 39,4 | 24,3 | 1,0187 | 9,4 |
| 99PLA-1St_96_4 | 96 | 4 | 39,4 | 24,7 | 1,0205 | 9,4 |
| 98PLA-2St_160_0 | 160 | 0 | 45,6 | 13,7 | 0,9727 | 0 |
| 98PLA-2St_149_0 | 149 | 0 | 46,68 | 15,4 | 0,9801 | 0 |
| 98PLA-2St_135_0 | 135 | 0 | 45,86 | 16,5 | 0,9849 | 0 |
| 98PLA-2St_129_1,5 | 129 | 1,5 | 44,08 | 15,8 | 0,9818 | 3,2 |
| 98PLA-2St_124_1,5 | 124 | 1,5 | 44,6 | 15,4 | 0,9801 | 3,2 |
| 98PLA-2St_121_1,5 | 121 | 1,5 | 43,6 | 16,7 | 0,9857 | 3,3 |
| 98PLA-2St_120_2 | 120 | 2 | 44,1 | 17,3 | 0,9883 | 4,3 |
| 98PLA-2St_117_2 | 117 | 2 | 43,56 | 16,4 | 0,9844 | 4,3 |
| 98PLA-2St_115_2,5 | 115 | 2,5 | 43,4 | 17,3 | 0,9883 | 5,4 |
| 98PLA-2St_112_2,5 | 112 | 2,5 | 43,76 | 17,6 | 0,9896 | 5,4 |
| 98PLA-2St_110_2,5 | 110 | 2,5 | 43,4 | 18,4 | 0,9931 | 5,4 |
| 98PLA-2St_111_3 | 111 | 3 | 42 | 19,7 | 0,9988 | 6,7 |
| 98PLA-2St_107_3 | 107 | 3 | 41,24 | 19,8 | 0,9992 | 6,8 |
| 98PLA-2St_105_3 | 105 | 3 | 43,66 | 19,9 | 0,9996 | 6,4 |
| 98PLA-2St_102_3,5 | 102 | 3,5 | 40,92 | 21,9 | 1,0083 | 7,9 |
| 98PLA-2St_100_3,5 | 100 | 3,5 | 39,8 | 22 | 1,0088 | 8,1 |
| 98PLA-2St_97_4 | 97 | 4 | 39,56 | 23,1 | 1,0136 | 9,3 |
| 98PLA-2St_96_4 | 96 | 4 | 39,4 | 23,4 | 1,0149 | 9,3 |
| 98PLA-2St_95_4 | 95 | 4 | 39,36 | 23,7 | 1,0162 | 9,4 |
| 95PLA-5St_129_0 | 129 | 0 | 46,22 | 14,8 | 0,9775 | 0 |
| 95PLA-5St_129_1,5 | 129 | 1,5 | 44,2 | 13,9 | 0,9736 | 3,2 |
| 95PLA-5St_125_1,5 | 125 | 1,5 | 45,92 | 14,2 | 0,9749 | 3,1 |
| 95PLA-5St_121_1,5 | 121 | 1,5 | 43,78 | 13,9 | 0,9736 | 3,2 |
| 95PLA-5St_120_2 | 120 | 2 | 46,92 | 14,4 | 0,9757 | 4 |
| 95PLA-5St_116_2 | 116 | 2 | 45,22 | 14,6 | 0,9766 | 4,1 |
| 95PLA-5St_111_2 | 111 | 2 | 44,8 | 15 | 0,9783 | 4,2 |
| 95PLA-5St_109_2,5 | 109 | 2,5 | 44,76 | 15,9 | 0,9823 | 5,2 |
| 95PLA-5St_108_2,5 | 108 | 2,5 | 45,4 | 15,8 | 0,9818 | 5,1 |
| 95PLA-5St_106_2,5 | 106 | 2,5 | 45,9 | 15,9 | 0,9823 | 5,1 |
| 95PLA-5St_101_3 | 101 | 3 | 43,48 | 16,4 | 0,9844 | 6,4 |
| 95PLA-5St_99_3 | 99 | 3 | 41,62 | 16,6 | 0,9853 | 6,6 |
| 95PLA-5St_96_3 | 96 | 3 | 43,94 | 17 | 0,9870 | 7,3 |
| 95PLA-5St_96_3,5 | 96 | 3,5 | 44,44 | 17,8 | 0,9905 | 7,2 |
| 95PLA-5St_90_4 | 90 | 4 | 43 | 19,3 | 0,9970 | 8,5 |
| 95PLA-5St_88_4 | 88 | 4 | 42,54 | 19,8 | 0,9992 | 8,6 |
| 95PLA-5St_85_4 | 85 | 4 | 41,9 | 20,4 | 1,0018 | 8,7 |
| 95PLA-5St_82_4 | 82 | 4 | 39,46 | 22,7 | 1,0118 | 9,3 |

4.2.3 Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA / amidon natif

a. Porosité et expansion totale

La figure 4.16 représente la porosité totale en fonction de la température pour les mousses à base de PLA et d'amidon. Avec l'incorporation des particules d'amidon, un décalage aux plus basses températures est observé. En effet, il est possible d'avoir les mêmes porosités que pour le PLA seul, mais il faut être à une température plus basse. Par exemple, pour atteindre une porosité supérieure à 90 % avec le PLA seul, il fallait être à une température inférieure à 115 °C (cf. figure 3.2, page 80), alors que pour le mélange à 1 % d'amidon il faut être à une température inférieure à 111 °C, tandis qu'il faut atteindre 101 °C pour avoir la même porosité avec le mélange à 5 % d'amidon. L'amidon a probablement modifié la viscosité du PLA ainsi que sa résistance à l'état fondu : il faut être à température plus basse pour obtenir une haute porosité. La pression dans la filière permet une estimation de la viscosité et confirme donc ce résultat. L'humidité résiduelle contenue dans l'amidon (13 %) a pu jouer le rôle de plastifiant et diminuer la viscosité intrinsèque du PLA. Semblablement au PLA seul, en abaissant la température on atteint un seuil au delà duquel la porosité diminue à cause de l'augmentation de la résistance à l'état fondu. Cependant le mélange à 1 % d'amidon se comporte légèrement différemment : en effet la porosité réaugmente à 97 °C. Une explication sera proposée plus loin, notamment avec la morphologie de la mousse. La figure 4.17 est une représentation du taux d'expansion totale en fonction de la température. Le taux d'expansion suit la même tendance que pour la porosité : il augmente avec la diminution de la température, puis à cause de la trop forte résistance à l'état fondu, il diminue. Sur cette courbe, l'augmentation de l'expansion à 97 °C pour le mélange à 1 % d'amidon est encore plus visible. Cette figure montre également que l'expansion totale pour le mélange à 5 % est plus faible que pour les autres mélanges, indiquant un moins bon moussage.

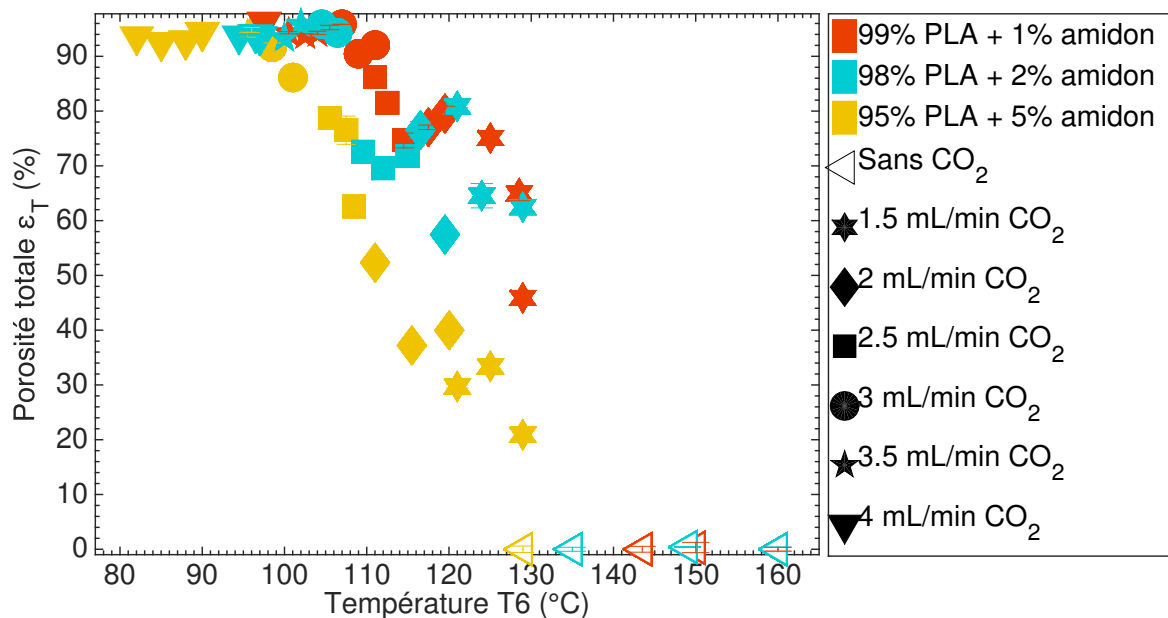


Figure 4.16 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

Ce résultat est assez étonnant car, en règle générale, ajouter des particules dans une matrice de polymère augmente sa viscosité. Dans l'étude de NOFAR [Nofar2016] qui porte sur le moussage

du PLA mélangé à des micro ou nano-particules minérales (nano-argiles, nano-silice et talc), il a été observé que pour une même température, l'expansion était plus importante pour le PLA mélangé avec 0,5 % de charges en comparaison avec le PLA seul. Cette augmentation a été expliquée par le fait que l'ajout de ces additifs augmente la résistance à l'état fondu du PLA et donc minimise la perte en gaz et la coalescence des bulles. De plus, l'addition de 1 % en masse de nanoparticules et de talc a également augmenté la viscosité en cisaillement du PLA. Cependant, pour BOCZ et al. [Bocz2016], même s'il a été montré que la viscosité d'un mélange PLA / allongeur de chaînes / talc / fibres de cellulose ou basalte était plus élevée que pour le PLA seul, les résultats sont similaires à ceux présentés dans cette thèse avec le mélange PLA / amidon. Pour une même température, les mélanges avec les charges ont une porosité plus faible, indiquant que plus de gaz s'est échappé.

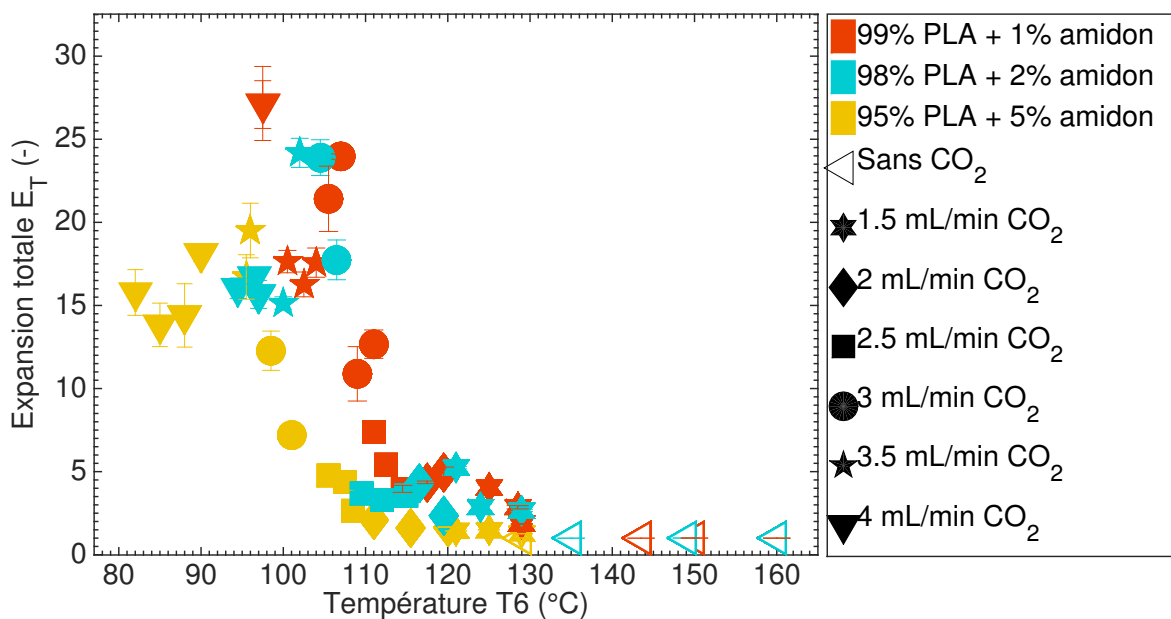


Figure 4.17 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

Les figures 4.18 et 4.19 montrent respectivement le taux en porosité ouverte et la teneur en cellules ouvertes. Ces courbes sont très similaires à celles obtenues pour le PLA seul : avec la diminution de la température, le taux de porosité augmente jusqu'à atteindre un maximum à une température seuil, puis en dessous de cette température, la porosité ouverte diminue. Pour la teneur en cellules ouvertes, elle est de 100 % au dessus de cette température seuil, puis elle diminue en dessous de cette température. Cette diminution de la teneur en cellules ouvertes est due au fait qu'avec la diminution de la température, il y a une augmentation de la résistance à l'état fondu, et donc le CO₂ ne peut plus casser les parois cellulaires. Cette température seuil diminue avec l'augmentation de la teneur en amidon.

Il a été expliqué dans le paragraphe précédent que l'ajout d'amidon dans le PLA a probablement changé la viscosité du PLA et sa résistance à l'état fondu. Ceci a donc un lien direct sur la température seuil et sur le changement du type de porosité.

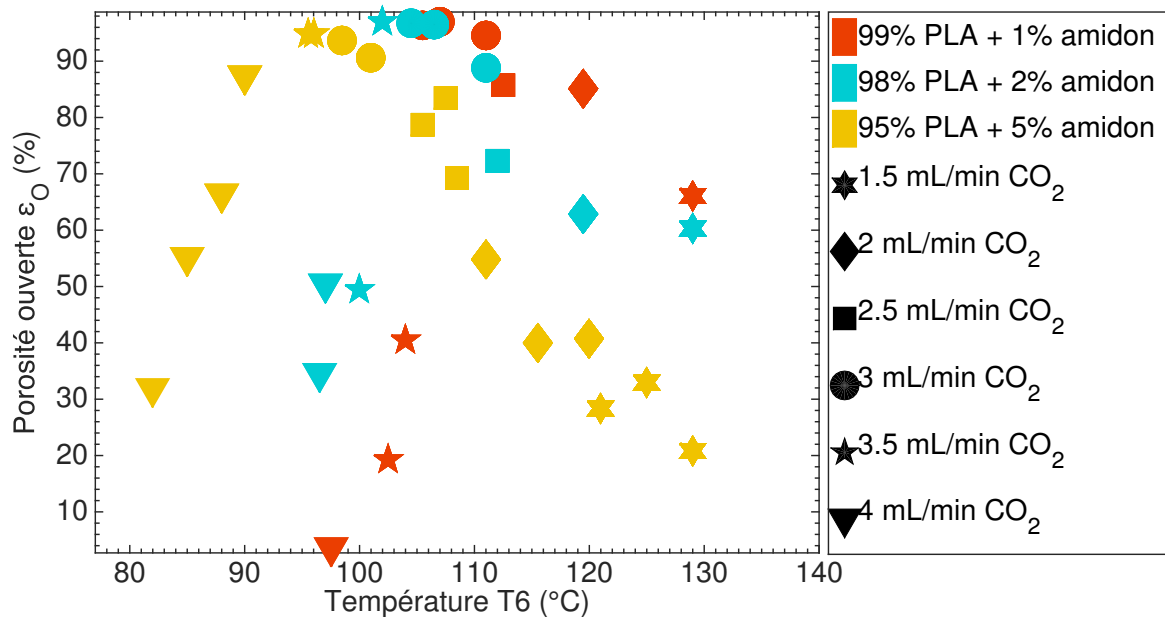


Figure 4.18 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

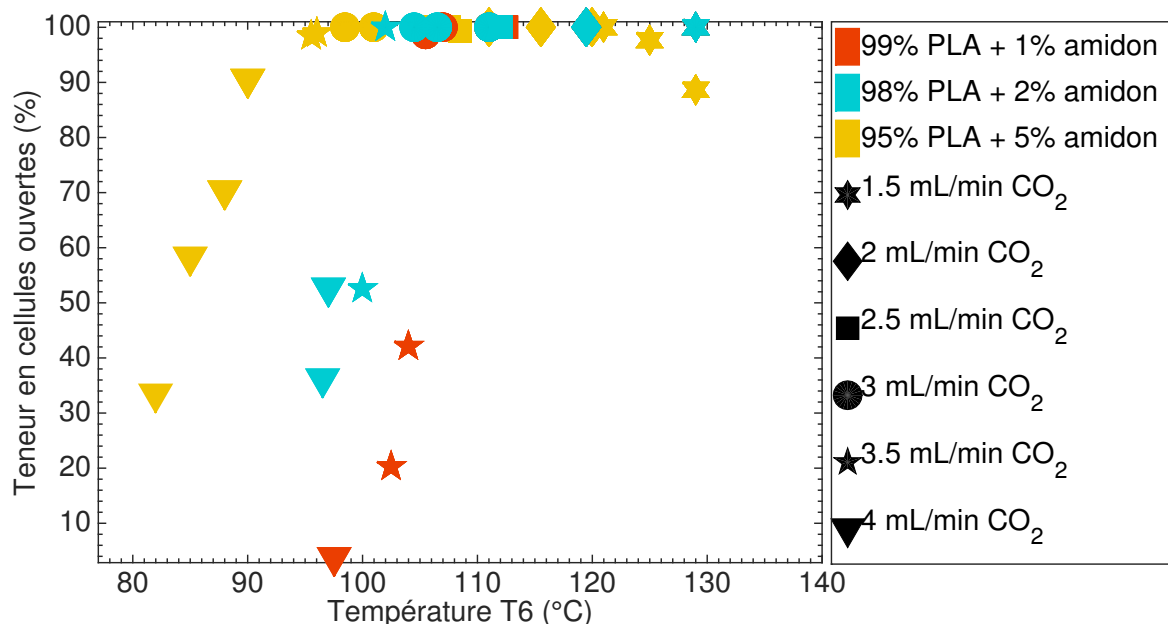


Figure 4.19 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

4.2.4 Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA / amidon natif

a. Analyse du cycle en MDSC

Le comportement des échantillons PLA / amidon lors des analyses MDSC est similaire à celui du PLA seul : deux types de courbes sont obtenues en fonction de la température. La table 4.6 donne les paramètres déterminés par MDSC.

La température de transition vitreuse pour les échantillons 99PLA-1St est de l'ordre de 59 °C. Pour les échantillons 98PLA-2St, la température de transition vitreuse varie entre 55,8 et 60,6 °C. Enfin, pour les échantillons 95PLA-5St, elle est de l'ordre de 58 °C. La température de transition vitreuse du PLA étant peu affectée par l'ajout de l'amidon, il peut donc être conclu, que comme pour KE et SUN [Ke2000], l'amidon agit seulement telle une charge.

La cristallisation froide est également présente pour les échantillons avec l'amidon. Comme pour le PLA seul, la température de cristallisation froide des mélanges avec l'amidon diminue avec la diminution de la température d'extrusion. De plus, cette diminution de la température est accompagnée par une diminution de l'enthalpie de cristallisation froide. En effet, les pics sont de plus en plus étalés aux basses températures. Les températures de cristallisation froide sont comparables à celle du PLA seul indiquant que l'amidon n'a pas eu d'effet sur la cristallisation froide. KE et SUN [Ke2000] ont trouvé des résultats équivalents.

Table 4.6 – Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA / amidon

| Échantillon | Reversing HF | | Non-reversing HF | | Total HF | | |
|-------------------|---------------|---|------------------|---|---------------|--------------------------------------|---------------|
| | T_g (°C) | ΔC_p (J g ⁻¹ °C ⁻¹) | T_{cc} (°C) | ΔH_{cc} (J g ⁻¹) | T_f (°C) | ΔH_f (J g ⁻¹) | χ (%) |
| 99PLA-1St_160_0 | 60,2 | 0,6 | 92,4 | 24,9 | 141,3 | 26,6 | 1,8 |
| 99PLA-1St_111_3 | 60,4 | 0,6 | 86,0 | 22,1 | 141,7 | 26,4 | 4,6 |
| 99PLA-1St_100_3,5 | 58,4 | 0,4 | 77,7 | 10,4 | 143,3 | 26,1 | 17,1 |
| 99PLA-1St_97_4 | 58,1 | 0,4 | 76,4 | 7,9 | 142,2 | 27,4 | 21,2 |
| 98PLA-2St_160_0 | 60,6 | 0,5 | 93,4 | 24,2 | 141,6 | 23,8 | 0 |
| 98PLA-2St_135_0 | 55,8 | 0,5 | 94,0 | 26,2 | 141,4 | 27,5 | 1,4 |
| 98PLA-2St_111_3 | 59,3 | 0,5 | 86,6 | 20,2 | 141,3 | 24,6 | 4,8 |
| 98PLA-2St_100_3,5 | 59,2 | 0,4 | 73,1 | 13,0 | 142,8 | 28,8 | 17,4 |
| 98PLA-2St_97_4 | 57,8 | 0,5 | 73,8 | 10,0 | 140,4 | 24,4 | 15,8 |
| 95PLA-5St_125_1,5 | 58,6 | 0,4 | 92,9 | 24,7 | 141,0 | 25,5 | 0,9 |
| 95PLA-5St_108_2,5 | 58,2 | 0,4 | 89,1 | 21,7 | 141,0 | 26,4 | 5,4 |
| 95PLA-5St_99_3 | 58,6 | 0,4 | 86,3 | 20,4 | 140,5 | 26,8 | 7,2 |
| 95PLA-5St_96_3 | 58,3 | 0,3 | 81,6 | 16,4 | 144,3 | 27,3 | 12,4 |
| 95PLA-5St_90_4 | 58,7 | 0,3 | 83,4 | 17,2 | 145,2 | 25,6 | 9,5 |
| 95PLA-5St_88_4 | 58,0 | 0,3 | 82,1 | 16,6 | 144,7 | 25,8 | 10,4 |
| 95PLA-5St_85_4 | 58,6 | 0,2 | 73,5 | 13,2 | 142,6 | 27,7 | 16,4 |
| 95PLA-5St_82_4 | 57,7 | 0,2 | 72,8 | 11,0 | 142,7 | 27,8 | 19,0 |

Par la suite, la fusion est observable. Pour les trois mélanges, et lors de l'extrusion à hautes températures, la fusion est caractérisée par un double pic. Ce double pic a été décrit précédemment et est attribué au phénomène de recristallisation. Au contraire, pour les échantillons extrudés

aux basses températures de filière, le double pic s'estompe et est remplacé par un seul pic de fusion avec un épaulement.

b. Analyse du taux de cristallinité

Les taux de cristallinités des échantillons PLA / amidon sont recensés dans la table 4.6. Semblablement au PLA seul, le taux de cristallinité augmente avec la diminution de la température, spécialement à basse température. Une fois de plus, les échantillons présentant une cristallinité supérieure à 10 % ont un comportement différent : ces échantillons ont une porosité plus faible et sont composés de cellules fermées. Il est intéressant de remarquer que le taux de cristallinité à basse température est plus élevé que pour le PLA seul, indiquant que l'amidon a eu l'effet escompté d'agent nucléant.

4.2.5 Étude du type d'expansion des mousses de PLA / amidon natif

a. Rapport d'expansion

Le rapport d'expansion est représenté sur la figure 4.20. Comme pour le PLA seul, le rapport d'expansion augmente avec la diminution de la température car plus de CO₂ est resté dans la mousse pour contribuer à l'expansion. Avec une trop forte diminution de la température, ce rapport diminue car la porosité des mousses a diminué. Le rapport du mélange à 5 % est plus faible que pour les autres mélanges, indiquant donc un moins bon moussage.

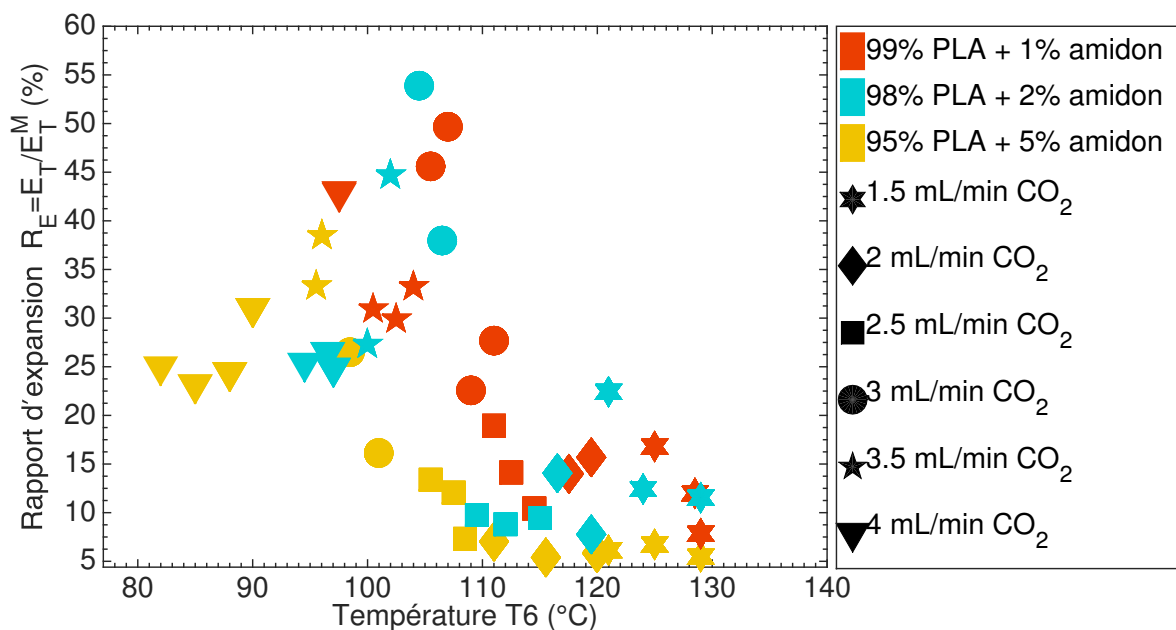


Figure 4.20 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Expansion en sortie de filière

L'expansion radiale des mousses PLA / amidon est représentée sur la figure 4.21. Avec la diminution de la température, l'expansion radiale augmente jusqu'à un maximum à une température seuil, puis diminue en dessous de cette température. Le mélange 95PLA-5St est légèrement différent des autres mélanges, en effet son expansion radiale est beaucoup plus faible, la valeur

maximale est de 3,5 alors qu'elle peut monter jusqu'à 6 pour les autres mélanges. Dans ce cas là, l'amidon a probablement empêché le CO₂ de pousser sur les parois radiales des mousses, ce qui entraîne donc une diminution du diamètre de la mousse.

L'expansion longitudinale, représentée sur la figure 4.22, diminue dans un premier temps avec la diminution de la température, puis augmente légèrement, enfin, en dessous de la température seuil du mélange, elle augmente fortement. L'expansion longitudinale pour les derniers échantillons 99PLA-1St est particulièrement remarquable, puisqu'elle peut dépasser 10 et elle est à relier à la faible expansion radiale pour ces échantillons.

Comme pour la porosité et les résultats de MDSC, il existe pour les rapports d'expansion une température seuil qui, pour les mélanges, est inférieure à celle du PLA et est fonction de la teneur en amidon.

Par rapport au bilan matière, le pourcentage d'erreur entre le débit massique calculé et le débit massique mesuré se situe entre 0 et 32 %.

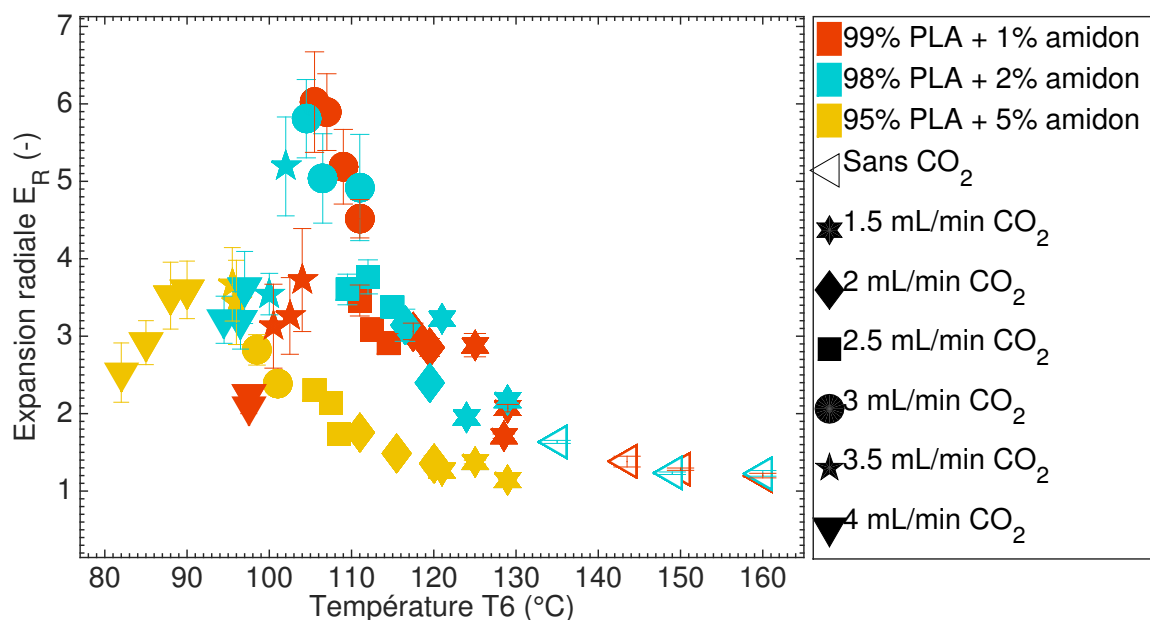


Figure 4.21 – L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

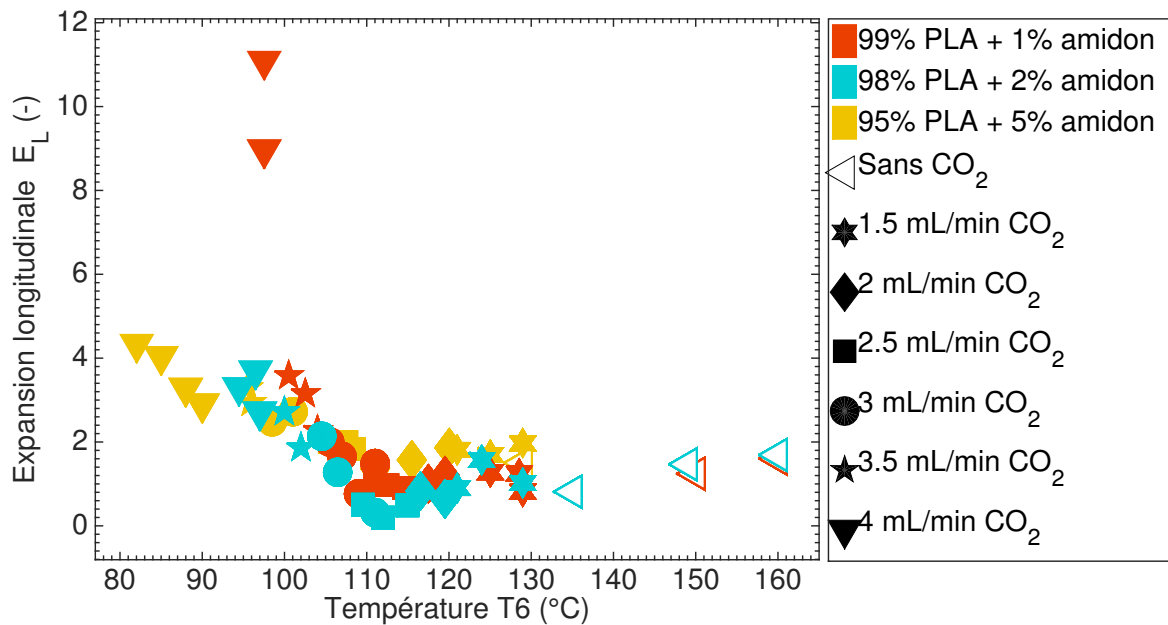


Figure 4.22 – L’expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

4.2.6 Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA / amidon natif

i) Le mélange 99PLA-1St

Les microphotographies MEB pour le mélange à 1 % d’amidon sont représentées sur la figure 4.23. Pour ce mélange, un fort effet nucléant est observé. En effet en comparant avec les photographies du PLA seul (cf. figure 3.15, page 92), il est clairement visible que la mousse est composée d’un grand nombre de pores de petite taille. De plus, la compétition entre la nucléation et la croissance est illustrée sur ces photographies : entre 129 et 107 °C, la croissance a pris le dessus sur la nucléation, tandis qu’à température plus basse, il y a eu moins de croissance et coalescence et certainement plus de nucléation. Pour les échantillons 99PLA-1St_111_3 et 99PLA-1St_107_3, les pores sont ouverts avec des parois déchirées, tandis que les échantillons fabriqués à plus basse température présentent des pores mieux dessinés avec des parois fermées.

Il est à remarquer que, pour les échantillons 99PLA-1St_97_4 et 99PLA-1St_96_4, la nucléation a été particulièrement importante. Les études sur la porosité ont montré que pour ces deux échantillons, il y avait une augmentation de la porosité et de l’expansion (cf. figure 4.16, page 130). Cette forte nucléation a donc contribué à l’augmentation de la porosité.

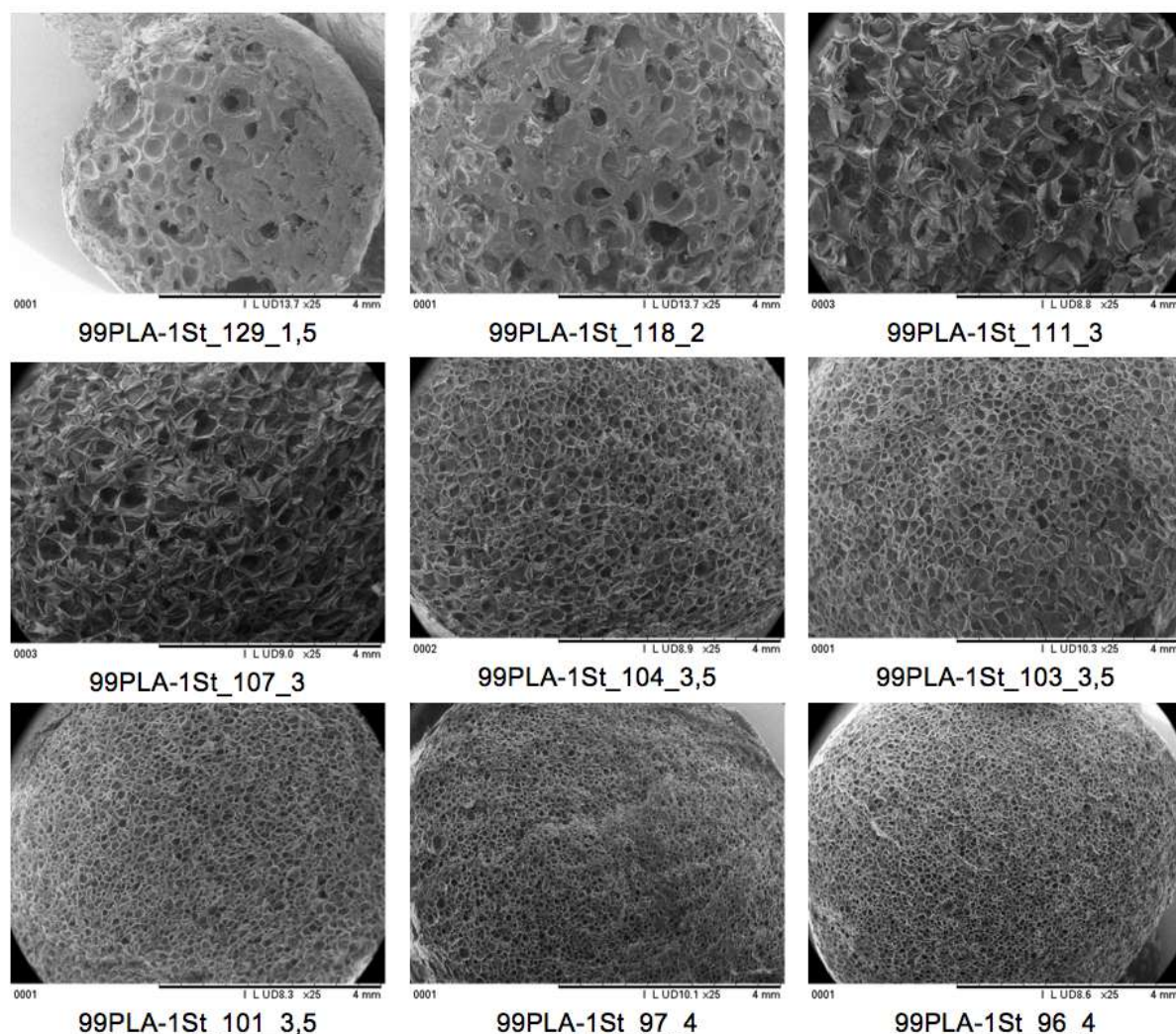


Figure 4.23 – Microphotographies des mousses 99PLA-1St en fonction de la température finale

ii) Le mélange 98PLA-2St

Pour le mélange à 2 % d'amidon, la morphologie des mousses semble plus grossière, comme illustrée sur la figure 4.24. En comparaison avec le PLA seul, la nucléation semble avoir été plus importante, mais la distribution de taille ne semble pas homogène. Les photographies MEB montrent que jusqu'à 105 °C, la porosité semble ouverte avec des pores déchirés, tandis qu'à température plus basse, les cellules sont plus fermées, ce qui est en bonne corrélation avec les figures traitant de la porosité ouverte (cf. figure 4.18 et 4.19).

iii) Le mélange 95PLA-5St

Le mélange à 5 % d'amidon, illustré sur la figure 4.25, ressemble fortement au mélange à 2 %. La morphologie est grossière et non homogène. Pour ce mélange aussi, la nucléation a été forte, mais il semble y avoir deux populations de tailles. Quant au type de porosité, les pores semblent moins déchirés pour les échantillons fabriqués en dessous de 90 °C. Ceci est en bonne adéquation avec les résultats présentés précédemment.

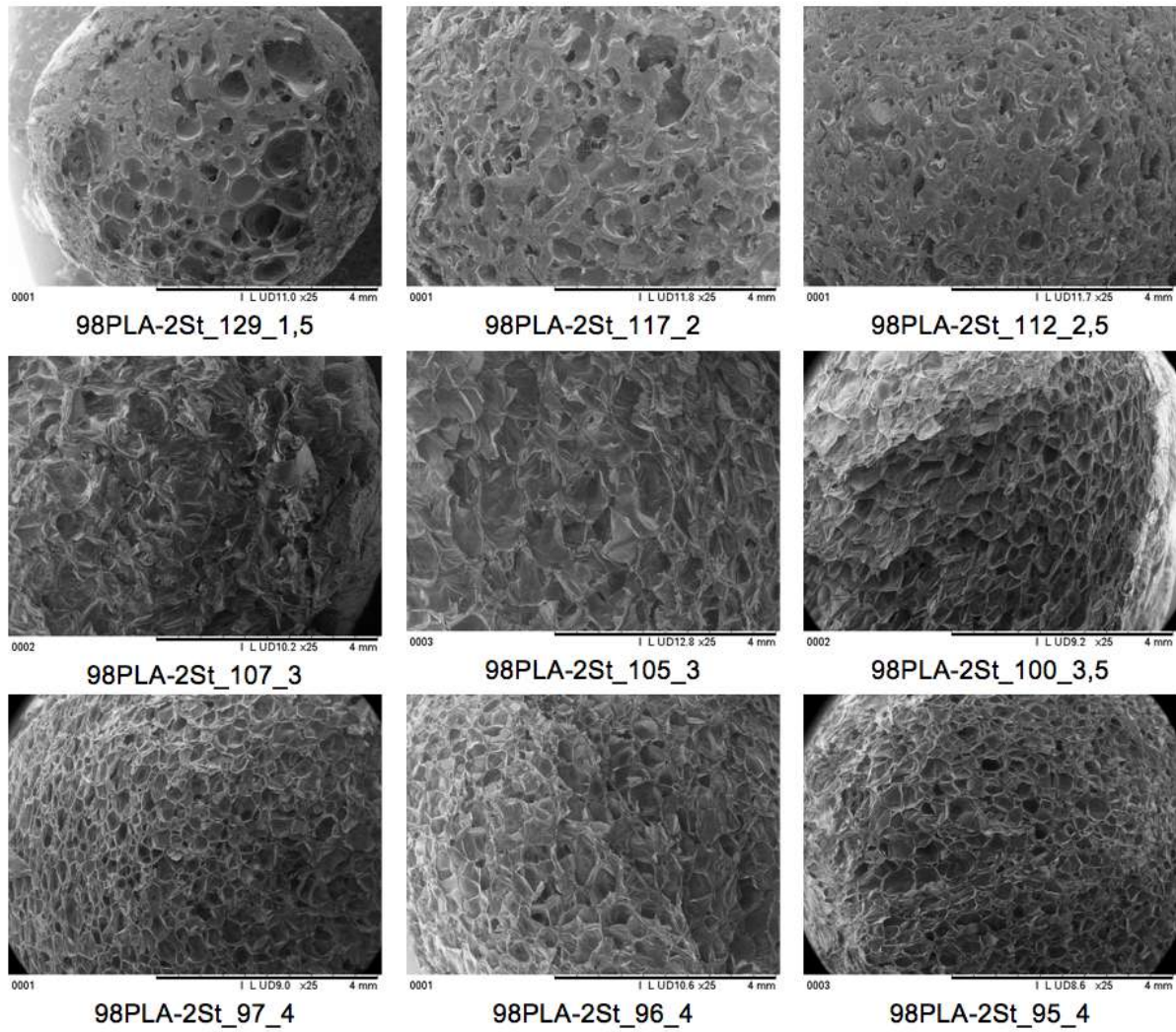


Figure 4.24 – Microphotographies des mousses 98PLA-2St en fonction de la température finale

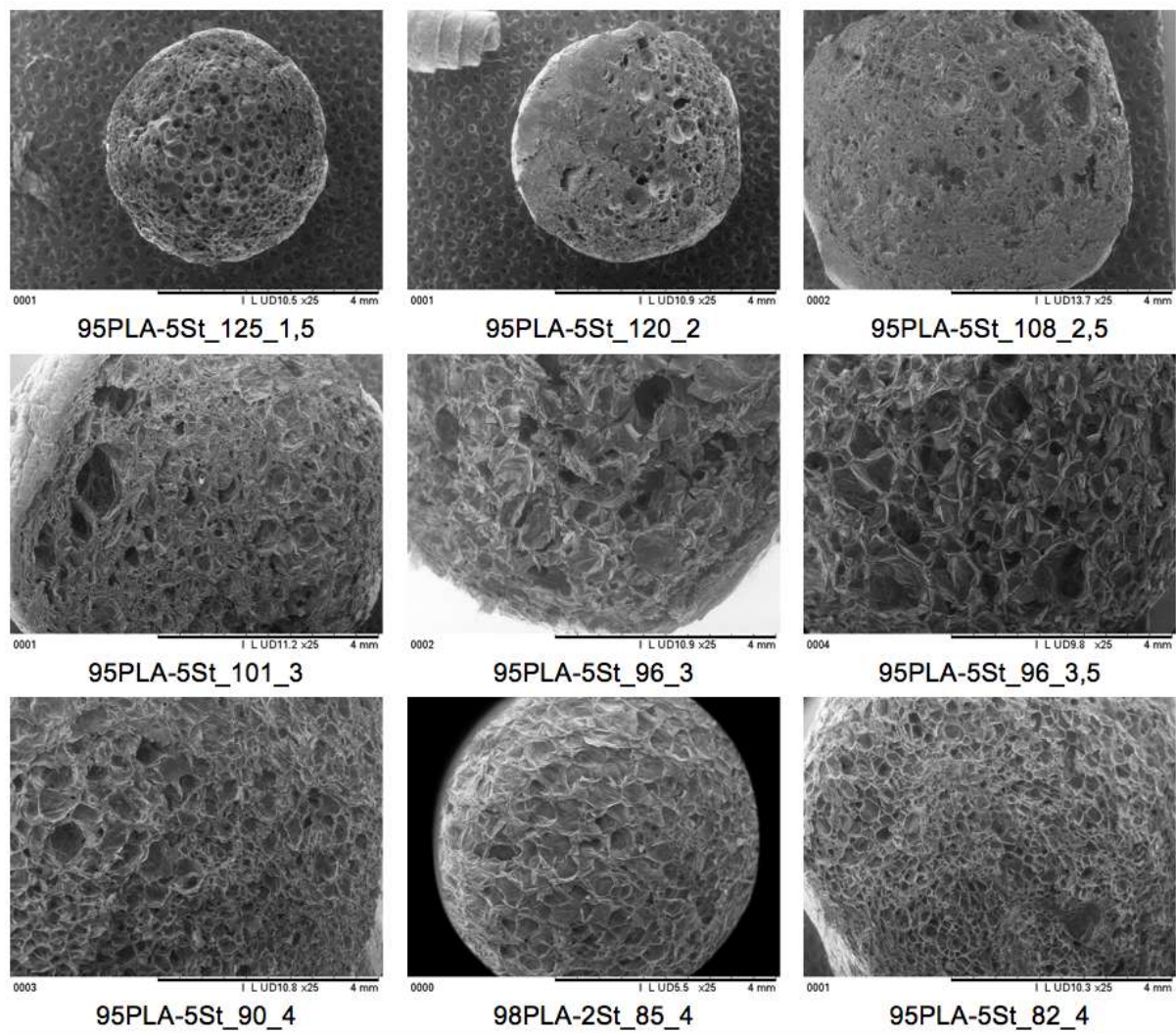


Figure 4.25 – Microphotographies des mousses 95PLA-5St en fonction de la température finale

4.2.7 Propriétés mécaniques des mousses de PLA / amidon natif

La figure 4.26 représente le module de compression spécifique en fonction de la température de la filière lors de la mise en forme. Comme pour les autres compositions présentées précédemment, le module diminue avec la diminution de la température de la filière, puis il se stabilise. La composition 99PLA-1St montre une augmentation conséquente pour les deux derniers échantillons. Cette augmentation est expliquée par le fait que les pores sont très nombreux (comme illustré sur l'image MEB) et que ceci contribue à une augmentation du module.

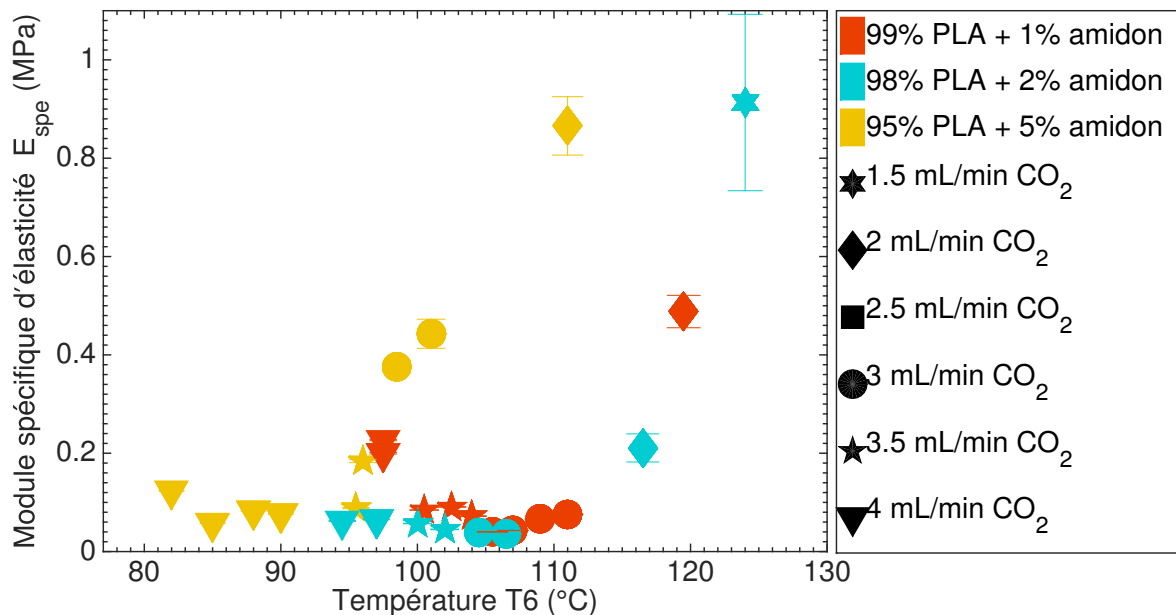


Figure 4.26 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon natif. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

4.2.8 Conclusion partielle : un comportement similaire au PLA

Le moussage des mélanges PLA / amidon a montré un comportement similaire à celui du PLA seul. La différence notable est la température seuil associée au changement de phénoménologie. En effet, plus il y a d'amidon, plus cette température seuil est basse. Ceci est dû au changement du comportement rhéologique du PLA avec l'ajout des charges. Seul le mélange à 1 % d'amidon a montré une faible distribution de tailles en comparaison avec le PLA seul. En effet, les deux autres mélanges semblent également avoir une nucléation importante mais avec une morphologie grossière.

4.3 Applications possibles pour ces mousses

4.3.1 Mousses de calage

Actuellement, les extrudats en sortie ressemblent fortement à des mousses de calage (ou chips de calage) utilisées lors des envois de colis. Dans cette thèse, des tests de compression ont été réalisés pour estimer le module de compression des mousses. L'essai réalisé n'étant pas normalisé, pour être capable de comparer les résultats obtenus avec des mousses industrielles, il a été choisi de réaliser ce même test sur des mousses du commerce.

La figure 4.27 représente la moyenne et l'écart-type du module d'élasticité spécifique pour six mousses industrielles différentes. La densité des échantillons a été estimée avec le pycnomètre à eau. Cette figure montre que le module spécifique d'élasticité de ces mousses industrielles varie entre 0,06 et 0,6 MPa. Les échantillons 3, 4 et 5 sont des échantillons fabriqués en amidon, car ils se sont dissous dans l'eau lors de la mesure.

En comparant avec les modules des mousses en PLA, TPS, PLA / TPS et PLA / St (cf. figure 3.17 p.94, figure 3.28 p.106, figure 4.14 p.126 et figure 4.26 p.140), il est remarqué que les mousses en PLA, PLA / TPS, et PLA /St de cette thèse pourraient convenir pour des applications "mousse de calage". Les mousses de TPS présentent un module trop bas pour ce genre d'application. Pour les autres, il suffira simplement de choisir le profil de température le plus adapté pour avoir le module souhaité.

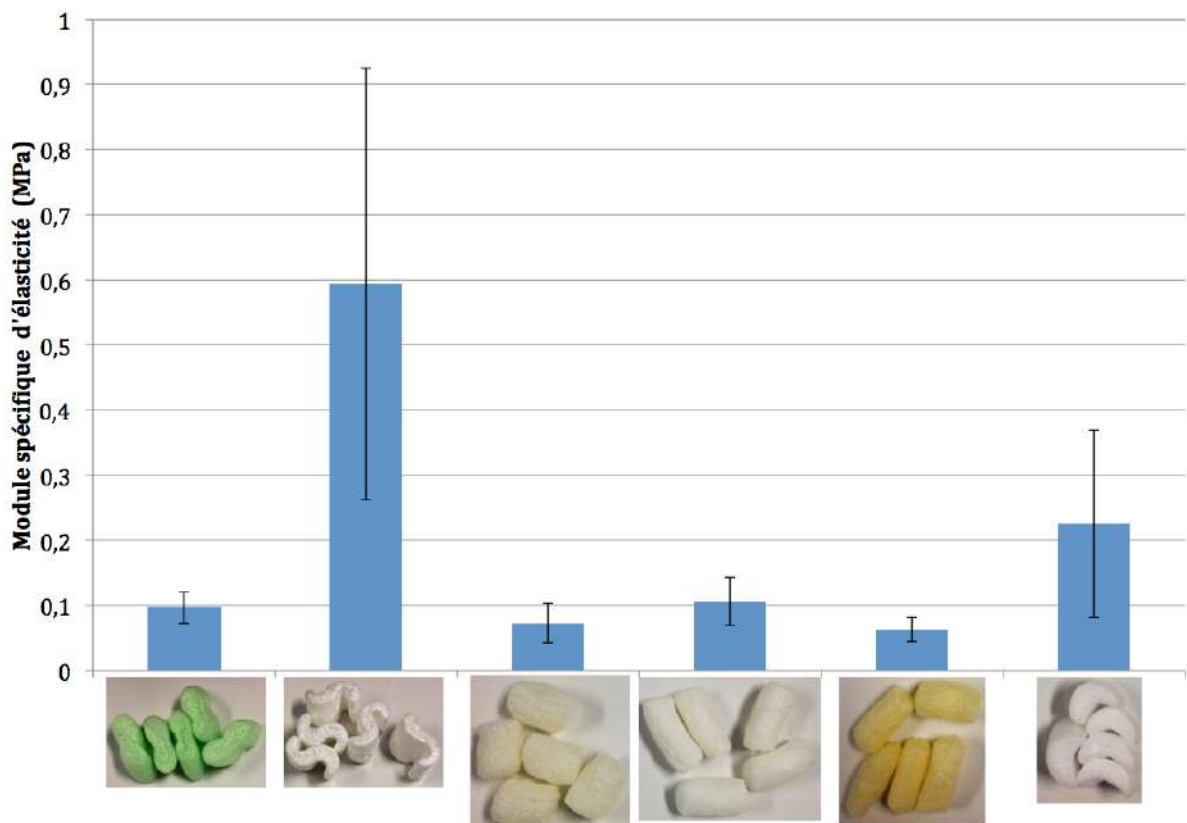


Figure 4.27 – Le module spécifique d'élasticité des mousses industrielles lors des essais de compression

4.3.2 Mousses biodégradables

Il a été mentionné dans l'état de l'art que l'ajout d'amidon au PLA permettait d'améliorer sa biodégradabilité. Il a donc été choisi de faire des tests de biodégradation dans du compost ménager. Les échantillons, dont la masse a été déterminée préalablement, sont insérés dans des gobelets en plastique puis recouverts de compost. Ces gobelets sont ensuite mis dans une serre. Deux serres ont été installées :

- une à l'extérieur, orientée sud-est et donc sujette à de fortes chaleurs, installée le 18 mai 2017,
- une à l'intérieur du bâtiment pour éviter des chaleurs trop importantes, installée le 24 mai 2017.

Dans les deux serres, une bassine remplie d'eau permet de maintenir une atmosphère humide. Le contenu des gobelets est humidifié régulièrement pour éviter tout dessèchement du compost.

Au total huit échantillons sont testés :

1. PLA - Porosité ouverte
2. PLA - Porosité fermée
3. TPS - Porosité ouverte
4. 50PLA-50TPS - Porosité ouverte
5. 80PLA-20TPS - Porosité ouverte
6. 80PLA-20TPS - Porosité fermée
7. 95PLA-5St - Porosité ouverte
8. 95PLA-5St - Porosité fermée



Serre à l'extérieur



Serre à l'intérieur

Figure 4.28 – L'installation des serres

Toutes les trois semaines, les échantillons sont collectés, nettoyés avec du papier absorbant, séchés pendant 12 heures dans une enceinte sous vide, et enfin pesés. Les figures 4.29 et 4.30 montrent l'aspect des échantillons après le test de dégradation.

Dès trois semaines, les échantillons en TPS n'ont pas été retrouvés dans le compost, que ce soit dans la serre à l'intérieur ou celle à l'extérieur, les échantillons étant totalement dégradés.

i) Serre extérieure

La figure 4.29 représente les photos après dégradation pour les échantillons dans la serre à l'extérieur. La masse des échantillons a été pesée mais une variation n'est significative que pour les échantillons *50PLA-50TPS - Porosité ouverte* pour lesquels la masse diminue avec la durée de l'essai de dégradation. Pour les autres échantillons, la masse augmente à cause de la difficulté d'enlever correctement le compost des échantillons. Les comportements sont différents selon les échantillons et ils sont détaillés par la suite.

| | 100PLA- Porosité fermée | 100PLA- Porosité ouverte | 50PLA-50TPS Porosité ouverte | 80PLA-20TPS Porosité fermée | 80PLA-20TPS Porosité ouverte | 95PLA-5amidon Porosité fermée | 95PLA-5amidon Porosité ouverte |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Initial | | | | | | | |
| 3 semaines | | | | | | | |
| 6 semaines | | | | | | | |
| 9 semaines | | | | | | | |
| 12 semaines | | | | | | | |
| 15 semaines | | | | | | | |

Figure 4.29 – L'aspect des échantillons enterrés à l'extérieur après l'essai de dégradation

- **100PLA - Porosité fermée** : Entre 3 et 6 semaines, l'échantillon est peu affecté par le test de dégradation, il a légèrement foncé. L'échantillon montre une prise en masse. À partir de 9 semaines, l'échantillon commence à se dégrader et à se séparer en morceaux. Cette évolution est de plus en plus visible avec l'augmentation du temps de dégradation. La prise en masse est également moins importante à partir de 9 semaines.
- **100PLA - Porosité ouverte** : Au bout de 3 semaines l'échantillon a changé de couleur, il est devenu noir. La prise en masse est importante due au fait que la porosité est ouverte et que du compost a pu se mettre dans les pores. À partir de 6 semaines, l'échantillon se dégrade et se décompose en morceaux. La perte de masse est dans ce cas là non significative car l'échantillon est mélangé à du compost. Au bout de 12 semaines, il n'a pas été possible de retrouver l'échantillon, indiquant qu'il s'est totalement dégradé.
- **50PLA-50TPS - Porosité ouverte** : Au bout de 3 semaines, l'échantillon a été dégradé, il a perdu près de 45 % de sa masse. Cette perte en masse est probablement due à la dégradation du TPS. Au bout de 6 semaines, l'échantillon est désintégré en morceaux. Il en va de même au bout de 9 semaines. La perte de masse est dans ce cas là non interprétable car l'échantillon est mélangé à du compost. Il n'a pas été possible de retrouver l'échantillon au bout de 12 semaines.
- **Les autres échantillons** : Les autres échantillons n'ont pas été dégradés mais des changements sont observables. Les échantillons ont pris de la masse (entre 10 et 20 %) et cela correspondant au compost resté sur l'échantillon. Cependant, un changement d'aspect est particulièrement visible pour les échantillons à porosité ouverte : après le test, ils sont devenus très foncés, indiquant qu'ils ont été affectés par le test de dégradation. Cette non-dégradation est expliquée par le fait que les échantillons PLA /amidon étaient disposés sur l'étagère du milieu et donc moins exposés au soleil en comparaison avec les échantillons de PLA seul disposés sur l'étagère du haut.

ii) Serre intérieure

Les résultats de la dégradation des échantillons de la serre intérieure sont illustrés sur la figure 4.30. À l'inverse de la serre extérieure, deux comportements différents seulement sont observables.

- **50PLA-50TPS - Porosité ouverte** : Une perte de masse est observable dès trois semaines, cependant elle est moins importante que pour les échantillons placés à l'extérieur. La

température semble donc avoir une influence sur ce résultat. Au bout de 3 semaines, l'échantillon a perdu plus de 30 % de masse, et la perte de masse augmente avec le temps de dégradation. Cette perte en masse est certainement liée à la dégradation du TPS.

- **Les autres échantillons** : La masse des autres échantillons a augmenté, ce qui s'explique par la difficulté à nettoyer l'échantillon. La figure 4.30 montre que les échantillons ont noircis. Ceci est particulièrement remarquable sur l'échantillon *100PLA - Porosité ouverte*.

| | 100PLA- Porosité fermée | 100PLA- Porosité ouverte | 50PLA-50TPS Porosité ouverte | 80PLA-20TPS Porosité fermée | 80PLA-20TPS Porosité ouverte | 95PLA-5amidon Porosité fermée | 95PLA-5amidon Porosité ouverte |
|-------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Initial | | | | | | | |
| 3 semaines | | | | | | | |
| 6 semaines | | | | | | | |
| 9 semaines | | | | | | | |
| 12 semaines | | | | | | | |
| 15 semaines | | | | | | | |

Figure 4.30 – L'aspect des échantillons enterrés à l'intérieur après l'essai de dégradation

iii) Conclusion

Les essais de dégradation ont montré que le TPS se dégradait très rapidement. Les mousses composées uniquement de PLA ont montré leur habilité à se dégrader lorsqu'elles présentent de la porosité ouverte et qu'elles sont exposées à de fortes chaleurs (dans la serre extérieure). Les mousses composées de 50 % de PLA et de 50 % de TPS sont également dégradables dans le temps, et la dégradation est plus importante lorsque la température du milieu extérieur est plus élevée. Les autres échantillons ont changé d'aspect mais sont toujours intacts.

4.4 Conclusion : l'effet de l'amidon plastifié ou natif sur le moussage du PLA

Ce chapitre avait pour objectif d'observer l'effet de l'ajout d'amidon plastifié (TPS) ou natif sur le moussage du PLA.

Pour le mélange 80PLA-20TPS, le comportement lors du moussage est similaire au PLA, la principale différence venant de l'abaissement de la température seuil associée au changement de phénoménologie. Ce changement de température seuil est attribué à l'effet du TPS sur la viscosité du PLA qui a diminué. Malgré la compatibilité limitée entre les deux polymères, les propriétés restent du même ordre de grandeur que pour le PLA seul. L'inconvénient majeur est que la morphologie devient très grossière. Par contre, avec ce mélange, comme la température de changement de phénoménologie est plus basse, il est possible de travailler à plus basse température, ce qui peut être bénéfique dans l'optique de l'ajout d'un troisième composé. La figure 4.31 illustre la translation vers les basses températures de la phénoménologie observée pour le mélange 80PLA-20TPS, ainsi que la comparaison avec le PLA seul.

Le mélange 50PLA-50TPS a lui montré la mauvaise miscibilité entre les deux polymères. Les propriétés obtenues restent très faibles indiquant un "mauvais" moussage dû à la mauvaise

compatibilité et également à la faible capacité de moussage du TPS. Il serait utile pour ce mélange de rajouter un agent compatibilisant, comme par exemple le PLA-g-AM déjà utilisé dans la littérature [Mihai2007].

Enfin, cette partie a montré que le mélange à 20 % de TPS se comportait comme le PLA seul, tandis que le mélange à 50 % de TPS se comportait comme le TPS seul. Il serait intéressant de déterminer le point de basculement entre ces deux teneurs.

Lors de l'ajout de l'amidon natif à des teneurs entre 1 et 5 %, les mêmes propriétés que pour le PLA seul ont été obtenues, mais avec encore une fois un décalage vers les plus faibles températures en fonction de la teneur en amidon. Ceci est expliqué par le fait que l'ajout d'amidon a diminué la viscosité du PLA. Seul la morphologie du mélange à 1 % d'amidon a montré un fort pouvoir nucléant, avec la présence de nombreux petits pores. La figure 4.31 peut également être utilisée pour représenter la translation vers les basses températures.

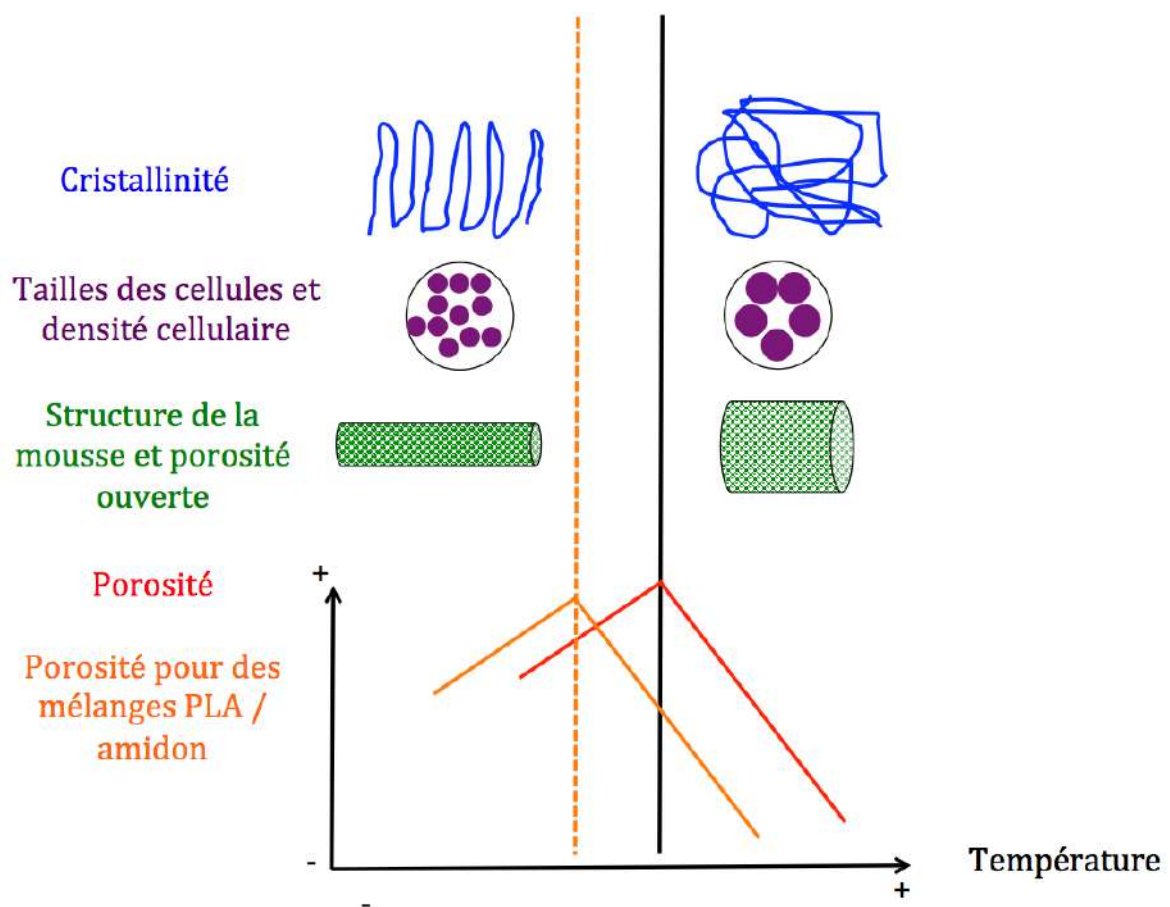


Figure 4.31 – Le changement de phénoménologie pour les mousses PLA / amidon plastifié ou natif