

Etude de l'amélioration de la tenue au choc de matrices à base de PLA

Le but de cette partie est de pouvoir améliorer la résilience du PLA en le mélangeant à des polymères de faible module d'Young (PεCL, PBS ...), éventuellement en présence d'agents de compatibilisation réactifs.

I. Cadre de l'étude et méthodologie

Cette étude a pour but de contrôler la résilience du PLA. Notre objectif est de parvenir à identifier des matériaux présentant un bon compromis entre résilience et module d'Young. Il faut cependant noter que l'addition de modifiants au choc non biodégradables à un polymère biodégradable est susceptible d'affecter la dégradation globale du mélange final. Quoiqu'il en soit, les normes fixant les conditions de compostabilité d'emballages, autorisent l'incorporation de faibles quantités d'additifs non-biodégradables (*EN-13432, 2000*). Dans le cas de films à base de PLA, des quantités de l'ordre de 1 à 5 % en masse de modifiants au choc tels que des copolymères à base d'éthylène permettent d'obtenir des améliorations significatives d'élongation à la rupture (*Byrne, 2009; Murariu, 2007; Murariu, 2008*).

Dans ce chapitre, deux types de PLA très semblables ont été utilisés, le PLA-U et le PLA-NW. Ces matériaux, bien qu'ayant des caractéristiques chimiques différentes (longueurs de chaînes, taux d'unité lactique L et D) présentent des tendances identiques en mélange, concernant leurs propriétés mécaniques, comme montré dans le chapitre 2.

Les axes d'étude retenus pour l'obtention de matrices ductiles, sont les mélanges avec des modifiants au choc non biodégradables, d'une part, et d'autre part avec des bio-polyesters aliphatiques de faible module d'Young tels que la PεCL et le PBS. Par ailleurs, dans le cas des matrices PLA/PεCL, des mélanges réactifs sont également étudiés à l'aide d'agents de polycondensation et des monomères photo-réticulants sous rayons gamma. En résumé, les effets de plusieurs paramètres sont successivement étudiés :

Le taux d'incorporation de modifiants au choc et de bio-polyesters aliphatiques de faible module d'Young (PBS ou PεCL) dans le PLA

Les conditions de mélange en extrudeuse

L'additivation d'agents de compatibilisation réactifs

Par ailleurs, pour certains mélanges d'intérêt, plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées afin, d'une part, d'évaluer les propriétés mécaniques des mélanges (tests de traction et de choc), et d'autre part, d'étudier la morphologie et les interactions en phase amorphe et cristalline (rhéologie à l'état fondu, DSC, microscopie électronique à balayage, analyse dynamique mécanique et thermique (DMTA)).

II. Etude et amélioration de la tenue au choc de mélanges non réactifs à base de PLA

II.1. Mélanges à base de modifiant au choc

II.1.1. 2.2.1 Les modifiants au choc utilisés

Les 5 modifiants au choc utilisés, présentés dans le chapitre 2, correspondent au B100, le B120, le BSTR130, le BSTR150, et le LTD. Bien que les taux d'incorporation recommandés par les normes de compostabilité actuelles (*EN13432, 2000*), sont de l'ordre de 5 % en masse, de forts taux d'incorporation (jusqu'à 20 % en masse) sont également testés afin de mieux visualiser la limite haute de cette approche.

II.1.2. Propriétés mécaniques

II.1.2.1. Propriétés mécaniques par mélange avec le B100 et le B120 :

Le suivi des propriétés mécaniques, donné en Figure III.1, montre que les pertes de module d'Young et de contrainte au seuil, en fonction du taux d'incorporation de B100 et B120, sont assez faibles, de l'ordre de 5%, pour des taux d'incorporation de l'ordre de 15 % en masse de B100 et de B120.

L'élongation à la rupture, décrite en Figure III.2, est légèrement augmentée de 7 à 12% en fonction du taux de B100 et de 7 à 15% en fonction du taux de B120. Cette variation reste faible devant les résultats de la littérature. On peut faire l'hypothèse que les faibles temps de séjour en extrusion appliqués à nos matériaux afin d'en réduire la dégradation, puissent conduire à des degrés de mélange plus faibles que ceux de la littérature, dont les conditions de préparation de mélange ne sont pas explicitées.

Par ailleurs, il faut noter que les résultats de la littérature sont mesurés sur des films de PLA, dont la sensibilité à l'additivation est bien plus grande que celle des pièces massives (type barres haltères de 4 mm d'épaisseur) ce qui peut justifier ces observations.

L'évolution de la résilience montre que de façon générale, assez peu de différences entre le B100 et le B120. Une augmentation importante de 25 à 45 kJ/m² (soit une augmentation de 44%) en fonction du taux d'incorporation de B100 et de B120 peut être atteinte.

II.1.2.2. Propriétés mécaniques par mélange avec le BSTR130 et le BSTR150 :

Le suivi des propriétés mécaniques, donné en Figure III.3, montre que la perte de module d'Young et de contrainte au seuil, en fonction du taux d'incorporation de BSTR130 et BSTR150, sont de l'ordre de 25 % pour le BSTR 150 et 17% pour le BSTR 130, pour des taux d'incorporation de 20 %.

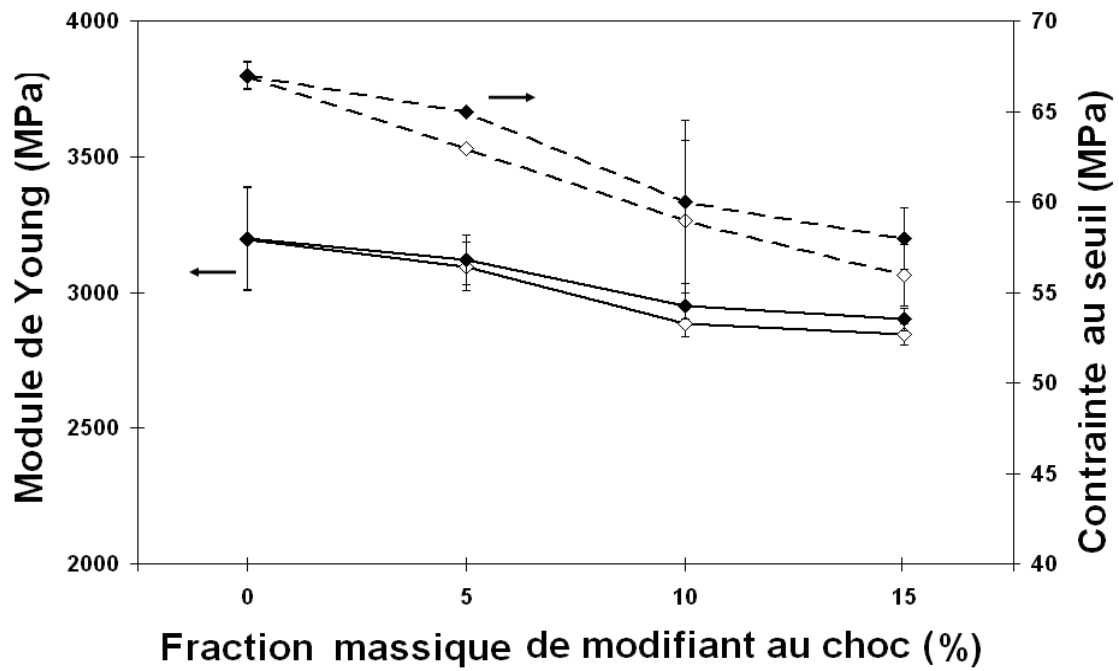


Figure III.1 : Module d'Young et contrainte au seuil des mélanges à base de PLA-U , en fonction du taux de modifiant au choc: B100 (◆) et B120 (◇)

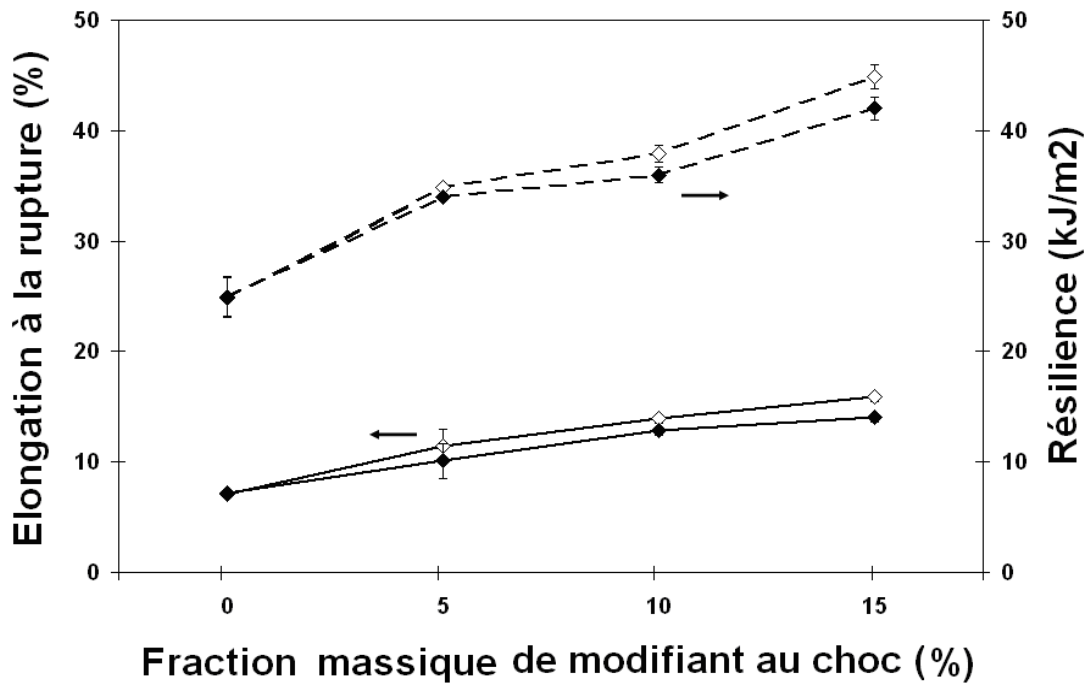


Figure III.2 : Elongation à la rupture en traction et résilience des mélanges à base de PLA-U , en fonction du taux de modifiant au choc: B100 (◆) et B120 (◇)

Ces variations sont très similaires lorsqu'on compare les mélanges à base de BSTR130 et ceux à base de BSTR150 mais légèrement plus prononcées dans le cas du BSTR150. Toutefois, pour un taux d'incorporation de 5 % en masse de modifiant au choc, la perte de module d'Young reste faible, de l'ordre de 2% contre une perte de 6% dans le cas du BSTR150. Cette observation peut être reliée à la plus grande proportion de groupements butadiène (flexibles) dans le BSTR150.

Dans la Figure III.4, le suivi de l'élongation à la rupture des mélanges PLA-NW/BSTR150, montre que les écarts types sont relativement élevés, quoi que plus faibles que ceux à base de BSTR130. L'origine de la faible reproductibilité des mesures peut être reliée, soit à un mauvais degré de mélange, soit à une mauvaise adhésion interfaciale entre les composants (*Wu, 1985*). Quoi qu'il en soit, à compositions égales, les valeurs d'élongation à la rupture avec le BSTR150 sont significativement supérieures à celles observées avec le BSTR130, à l'exception des mélanges 95/5. En outre, pour des barres haltères, les élongations observées sont très inférieures à celles observées dans la littérature des films à base de PLA qui sont de l'ordre de 40 à 100 % (*Arkema, 2008*).

L'évolution de la résilience en fonction du taux de modifiant au choc (Figure III.4) montre une augmentation assez significative pour les faibles taux d'incorporation de BSTR150 et ce dès 5% d'incorporation (limite fixée par la norme EN13-432). Les différences

observées entre BSTR130 et le BSTR150 peuvent être reliées en première approximation à la nature de ces copolymères. En effet, le BSTR150 intègre une plus grande proportion de groupements butadiène (flexibles) que le BSTR130. Dès 5 % d'incorporation en masse les échantillons à base de PLA-NW ne cassent pas lors des tests au choc (même avec un pendule de 7 J), alors que dans le cas du BSTR130 cette transition fragile – ductile est observée pour 15 % en masse d'incorporation.

Il faut cependant noter que la perte de module d'Young est légèrement plus importante pour les mélanges incorporant du BSTR150 que pour ceux incorporant du BSTR130 (- 26 % et -17 % respectivement à 15 % en masse d'incorporation). Ainsi, dans la mesure où les applications finales de cette étude visent des composites dont les fibres de verre devraient assurer la majeure partie du module d'Young, nous choisissons d'utiliser le BSTR150 dans les chapitres suivants pour caractériser la tenue au vieillissement de mélanges modifiés au choc (tenue à l'eau, sensibilité aux UV...).

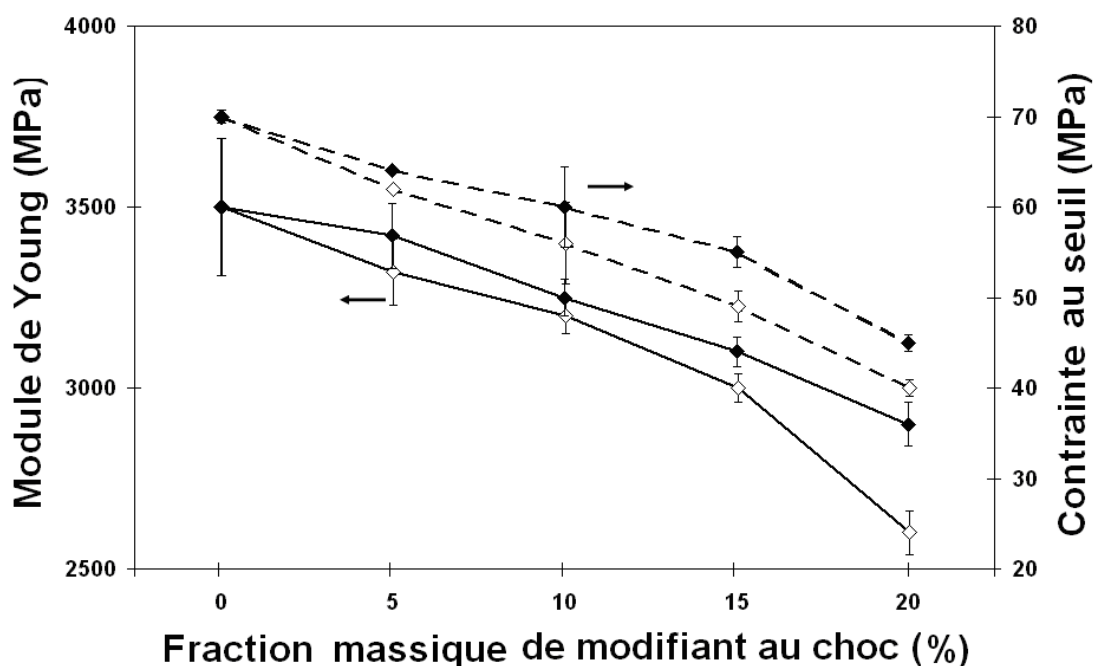


Figure III.3 : Module d'Young et contrainte au seuil des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de modifiant au choc: BSTR130 (◆) et BSTR150 (◇)

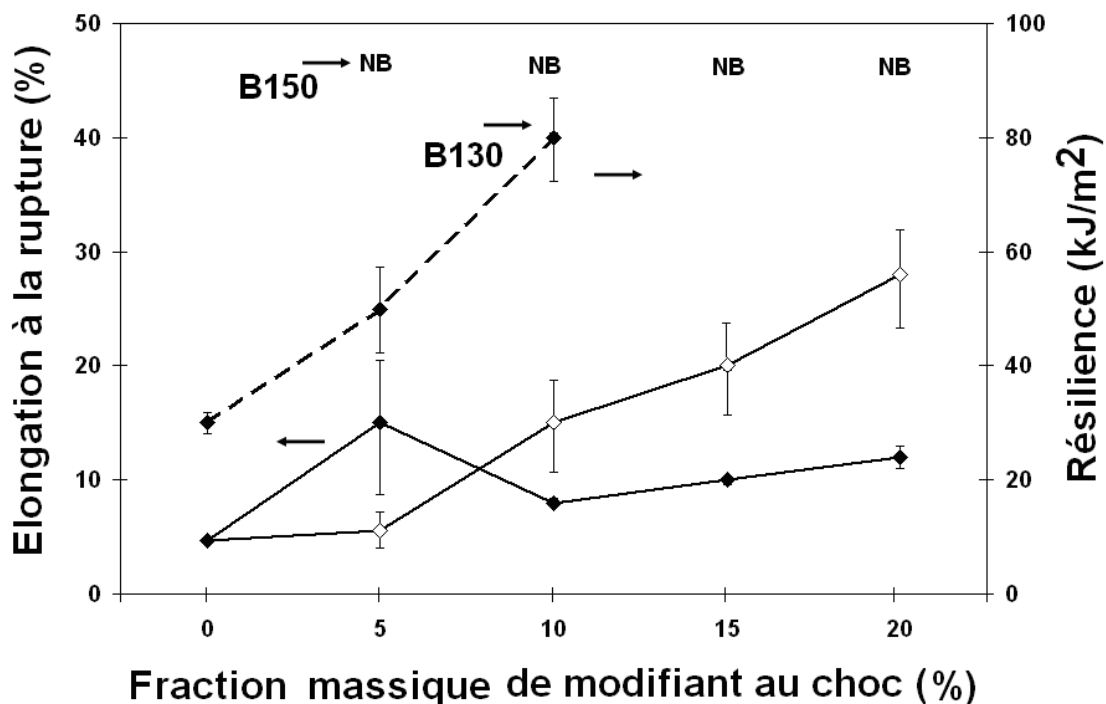


Figure III.4 : Elongation à la rupture en traction et résilience des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de modifiant au choc: BSTR130 (◆) et BSTR150 (◇)

II.1.2.3. Propriétés mécaniques par mélange avec le LTD :

Le suivi des propriétés mécaniques montre que la perte de module d'Young et de contrainte au seuil, en fonction du taux d'incorporation de LTD est assez prononcée (Figure III.5). Pour le mélange PLA-NW/LTD 95/5, la perte de module est de 8,9 %. Cette tendance semble indiquer que le LTD semble adapté à la modification au choc des thermoplastiques. Cependant, l'élongation à la rupture et la résilience des éprouvettes (Figure III.6), en fonction du taux d'incorporation de LTD, sont augmentées dans nos conditions de préparation (33 % d'augmentation pour 15 % en masse de LTD). La résilience ne subit qu'une amélioration de 5 % pour un taux d'incorporation de 5 % en masse de LTD. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de la littérature sur l'amélioration de la résilience à l'aide de LTD, permettant des améliorations sensibles (plus de 10 % d'augmentation en résilience pour 5 % d'incorporation) (Hugues, 2007). En outre, même si de faibles taux de réactions entre les groupements époxy pendants du LTD et les bouts de chaînes acide ou alcool du PLA sont anticipés, en raison des faibles températures de mélange et des faibles temps de séjour, il faut savoir que certaines études montrent qu'un excès de réactions de compatibilisation aux interfaces peut conduire à une perte de résilience (Oshinski, 1996; Lu, 1996). En se référant aux taux limites d'incorporation fixés dans cette étude, (5 %, selon la norme EN13-432 (EN13-432, 2000)),

les effets mesurés restent faibles et ne permettent pas d'envisager utiliser ce modifiant au choc pour la suite de cette étude. Plusieurs pistes pourraient, être imaginées pour améliorer ces résultats, comme modifier les conditions de mélange et de mise en forme. Cependant, le risque d'une telle approche serait de conduire à la réticulation de ces échantillons, et par là, conduire à une possible baisse de la biodégradabilité du mélange par rapport à celle du PLA.

II.1.3. Propriétés thermiques

Le taux de cristallinité des mélanges PLA-U/B120, PLA-U/B100, PLA-NW/BSTR130, PLA-NW/BSTR 150 et PLA-NW/LTD sont reportés dans les Tableaux III.1, III.2 et III.3. Les thermogrammes des mélanges sont caractéristiques de ceux de mélanges à base de PLA incorporant des polymères de bas point de fusion (*Yokohara, 2008*).

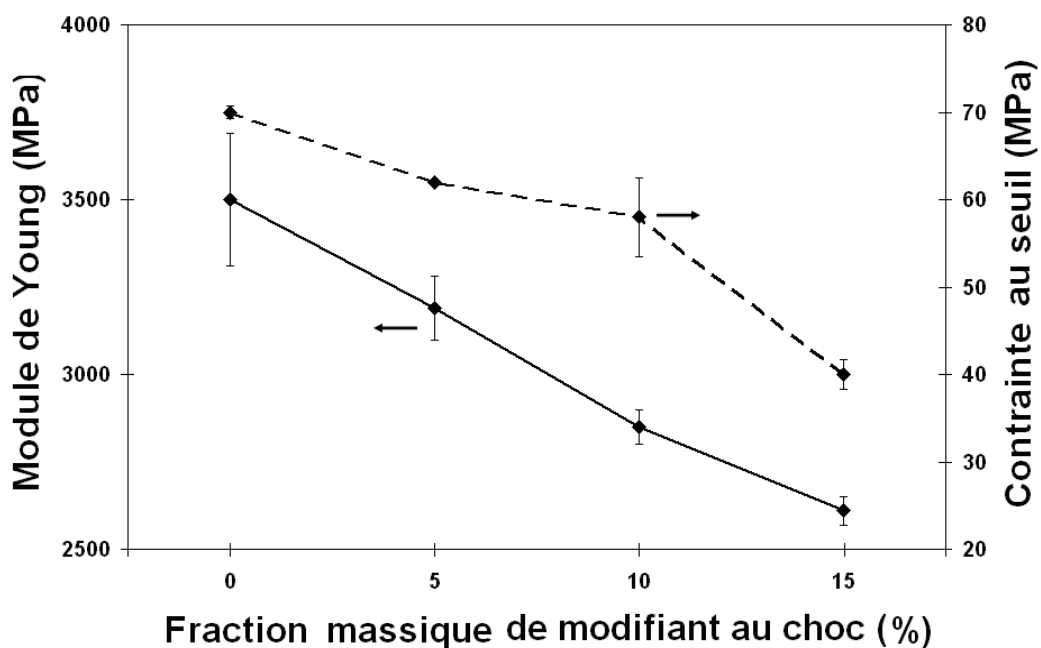


Figure III.5 : Module d'Young et contrainte au seuil des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de LTD

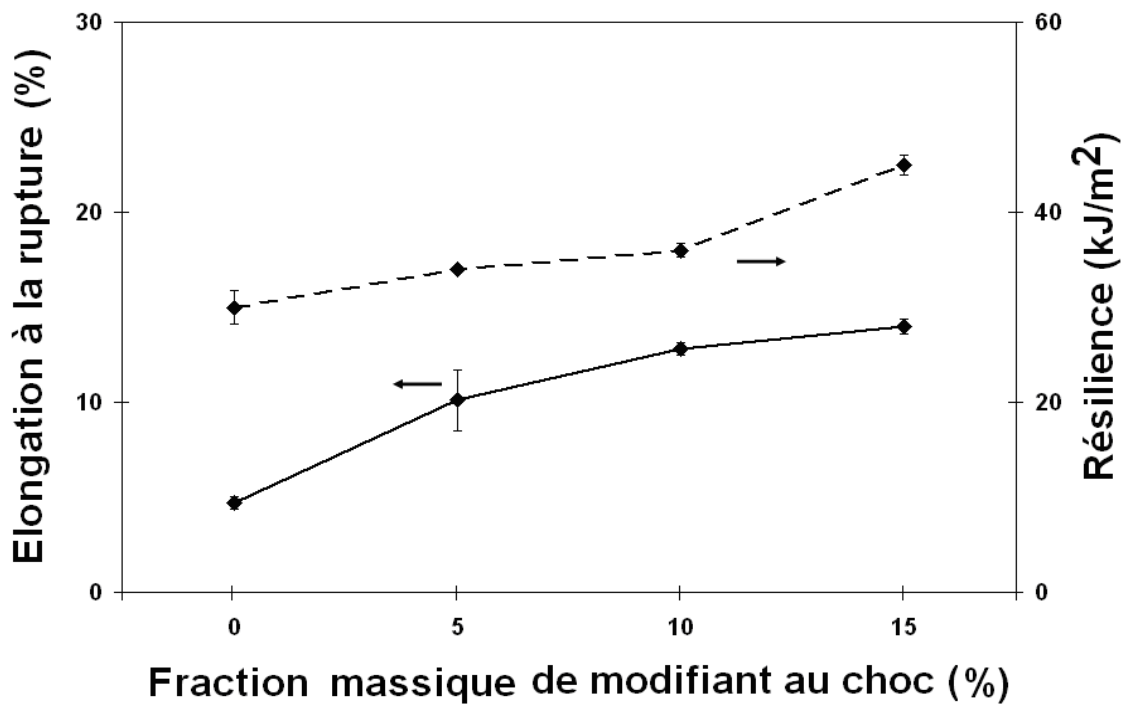


Figure III.6 : Elongation à la rupture en traction et résilience des mélanges à base de PLA-NW , en fonction du taux de LTD

Tableau III.1 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-U/B100 et PLA-U/B120

Composition des mélanges (m:m)	PLA-U/B100				PLA-U/B120			
	Tf (°C)		χ_c (%)		Tf (°C)		χ_c (%)	
100/0	174,5	+/- 1	3,8	+/- 1,1	174,5	+/- 1	3,8	+/- 1,1
95/5	174,1	+/- 1,2	3,7	+/- 1,2	174,5	+/- 1,4	3,9	+/- 1,2
90/10	172,5	+/- 0,7	9,1	+/- 2,2	172,5	+/- 0,6	8,8	+/- 2,1
85/15	173,2	+/- 1,1	8,9	+/- 2,4	173,2	+/- 1,3	10,4	+/- 2,2

Tableau III.2 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/BSTR130 et PLA-NW/BSTR150

Composition des mélanges (m:m)	PLA-NW / BSTR130				PLA-NW / BSTR150			
	Tf (°C)		χ_c (%)		Tf (°C)		χ_c (%)	
100/0	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9
95/5	149,5	+/- 0,5	3,4	+/- 1,5	151,5	+/- 1,5	3,7	+/- 1,1
90/10	151,7	+/- 1,2	10,9	+/- 1,8	149,7	+/- 1	11,2	+/- 1,5
85/15	145,9	+/- 1,5	12,1	+/- 1,1	147,6	+/- 1,5	14,2	+/- 1,8
80/20	151,2	+/- 0,5	14,7	+/- 1,9	150,2	+/- 0,5	15,8	+/- 1,9

Tableau III.3 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/LTD

Composition des mélanges (m:m)	PLA-NW/LTD			
	Tf (°C)		χ_c (%)	
100/0	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9
95/5	150,7	+/- 2,2	4,7	+/- 1,8
90/10	149,9	+/- 1,4	7,6	+/- 2,5
85/15	150,2	+/- 1,5	9	+/- 1,5

Deux points de fusion et deux points de cristallisation sont observés pour l'ensemble des mélanges, ce qui semble indiquer l'absence de transcristallinité entre les deux composants.

Les taux de cristallinité du PLA augmentent en fonction du taux d'incorporation de modifiant au choc quel que soit la nature du modifiant au choc (+57 % pour le B100, +63% pour le B120 et +57% pour le LTD respectivement à 15 % en masse). Ces phénomènes peuvent être reliés à la possible nucléation du PLA par les copolymères fondus, comme dans le cas des mélanges PLA/PBS (*Yokohara, 2008*) mais aussi par un effet macro-plastifiant de courtes chaînes de modifiant au choc. Par ailleurs, il semble que ces faibles augmentations de

crystallinité n'influencent pas trop les augmentations des élongations à la rupture ou des résiliences observées, qui semblent directement proportionnelles aux taux d'incorporation de modifiant au choc.

Dans le cas des mélanges à base de LTD, l'augmentation de cristallinité en fonction du taux de modifiant au choc, est légèrement moins prononcée que dans le cas des tests précédents, en revanche, la température de fusion des mélanges à base de LTD n'est pas significativement modifiée.

II.1.4. Suivi de la morphologie

Les morphologies observées pour les mélanges à base de modifiants au choc sont caractéristiques de mélanges binaires immiscibles et montrent des interfaces franches (Figure III.7). Pourtant, des degrés de mélange élevés sont atteints.

Les nodules de BSTR150 sont compris entre 0,2 à 0,7 μm et sont assez homogènes. Les autres mélanges ne présentent pas tous la même homogénéité. Dans le cas des mélanges à base de LTD, les interfaces ne sont pas distinctes de celles des autres types de mélanges, et ne semblent donc pas être compatibles. De plus, une population de nodules hétérogène caractérise ce mélange : la taille des nodules est comprise entre 0,3 à 0,9 μm pour les nodules les plus petits et entre 0,7 et 1,2 μm pour les plus gros nodules. Dans le cas des mélanges à base de B120, une certaine texture de la phase dispersée peut être reliée à une variation morphologique. Cependant, à cause de la sensibilité de la phase continue de PLA, sous le faisceau électronique du microscope, aucun agrandissement suffisant n'a pu être réalisé malgré les traitements de surface, le séchage des matériaux et l'utilisation d'un haut vide permettant l'emploi d'un faisceau moins intense à de plus grands agrandissements. Par ailleurs, les distances inter-nodules, de l'ordre de 1 μm , sont sensiblement identiques quel que soit le modifiant au choc utilisé.

La résilience des mélanges de polymères est intimement reliée à la teneur en phase souple ainsi qu'à la taille et à la distribution de taille des nodules. Généralement, dans la littérature, on estime que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque les nodules d'élastomère ont une taille située entre 0,2 et 0,4 μm (*Bucknall, 2009*). Ces tailles permettent en théorie de combiner 2 effets permettant la dissipation d'énergie dans le matériau : la déformation plastique et la cavitation. Pour les tailles plus petites, seule la déformation plastique intervient, pour les tailles plus grandes, seule la cavitation intervient (Figure III.8). Les résultats de résilience présentés sur la Figure III.6 laissent supposer que la taille des nodules dépend du modifiant au choc utilisé. Cette hypothèse est confirmée par les observations microscopiques

réalisées sur les mélanges (Figure III.7). En effet, les morphologies observées pour les mélanges à base de modifiants au choc sont caractéristiques de mélanges binaires immiscibles et montrent des interfaces franches (cf. Figure III.7). Pourtant, des degrés de mélange élevés sont atteints. Les nodules de BSTR150 présentent des tailles homogènes comprises entre 0,2 à 0,7 μm . Les autres mélanges (à base de B100, de B120 et de LTD) présentent des distributions de tailles plus hétérogènes. Dans le cas des mélanges à base de LTD, la taille des nodules varie entre 0,3 pour les plus petits et 1,2 μm pour les plus gros nodules. Dans le cas des mélanges à base de B120, une certaine texture de la phase dispersée suggère l'existence d'une organisation structurale dans les nodules. Cependant, à cause de la sensibilité de la phase continue de PLA aucun agrandissement suffisant n'a pu être réalisé malgré les traitements de surface, le séchage des matériaux et l'utilisation d'un haut vide permettant l'emploi d'un faisceau moins intense à de plus grands agrandissements.

II.1.5. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que, dans nos conditions de mélange et de mise en forme, une augmentation significative de la résilience du PLA peut être obtenue à l'aide de modifiants au choc commerciaux. L'identification d'un agent de modification au choc efficace, le BSTR150, permet d'envisager obtenir des échantillons ne cassant pas pour de faibles taux d'incorporation (5% en masse). Dans la mesure où les modifiants testés sont des composés non bio-sourcés et non biodégradables, les normes de compostage actuellement en vigueur, bien que limitées aux emballages, indiquent qu'un taux d'incorporation massique de 5% est cependant limitant. La norme EN13-432 fixe la limite du nombre d'additifs pouvant être incorporés à cinq, ainsi que leur fraction massique à 1% au maximum. Le mélange PLA/BSTR150 m:m 95/5 peut pourtant être considéré comme représentatif de ces contraintes. En effet, même si le taux d'incorporation est supérieur au taux d'incorporation d'un composé unique de 1%, il se trouve être égal aux taux d'incorporation global maximal autorisé ($5 \times 1\%$).

Ainsi, dans les chapitres suivants, nous choisissons d'utiliser le mélange PLA/BSTR150 m:m 95/5 pour caractériser la tenue au vieillissement de mélanges à base de modifiants au choc (tenue à l'eau, sensibilité aux UV, thermo-dégradation). Pourtant, il pourrait être intéressant, d'un point de vue des propriétés mécaniques, de tenter de compatibiliser réactivement les mélanges à base de modifiant au choc de façon à en réduire les quantités. Cependant, une telle compatibilisation réactive est susceptible de diminuer la

biodégradabilité du mélange, au-delà de la nature non-biodégradable des modifiants au choc, c'est pourquoi, nous n'avons pas retenu cette option.

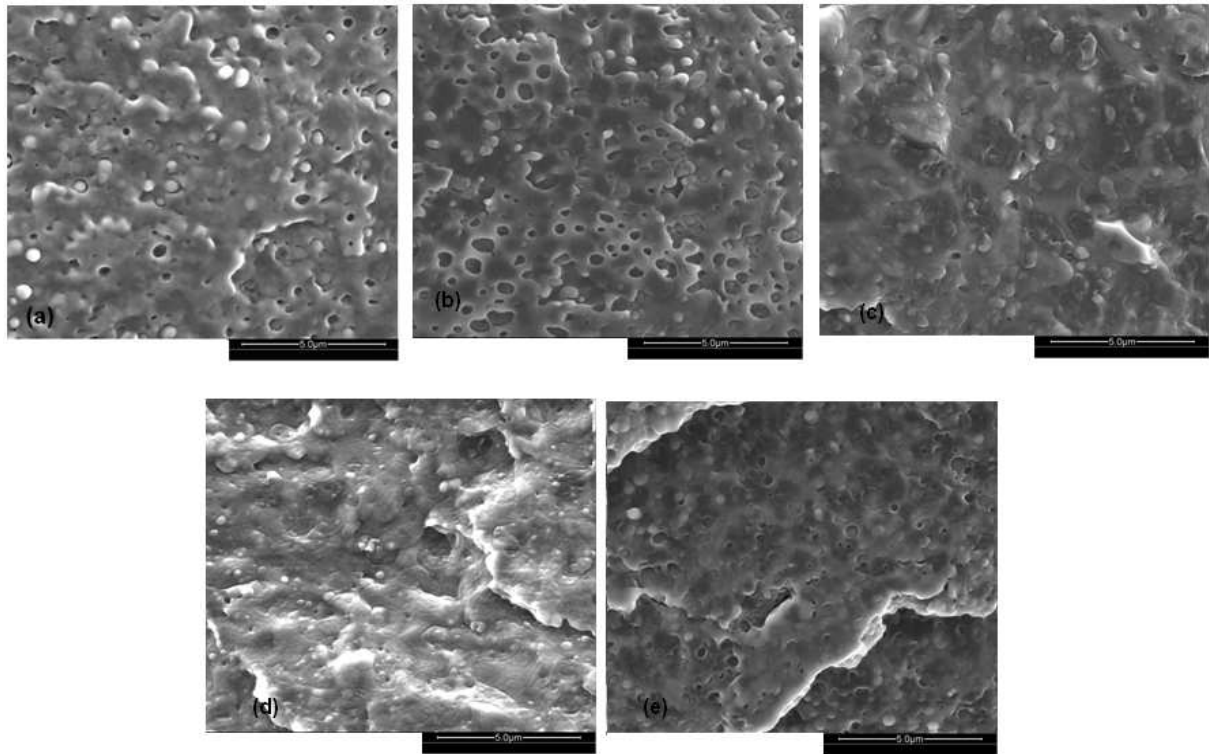


Figure III.7 : Observations ESEM des barres haltères cryfracturées à base de mélanges m:m 95/5 PLA/modifiant au choc, (a) PLA-NW/BSTR150; (b) PLA-NW/BSTR130; (c) PLA-U/B100; (d) PLA-U/B120; (e) PLA-NW/LTD

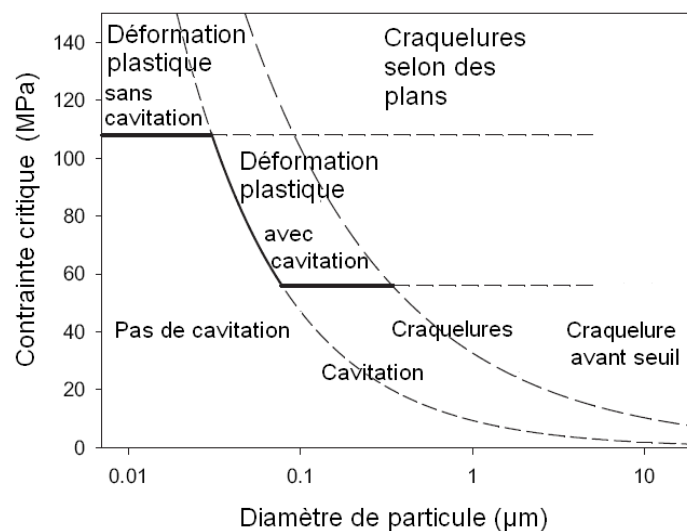


Figure III.8: Schéma des principaux comportements au choc de mélanges thermoplastique/élastomère m:m 80/20 en fonction de la taille de particules d'élastomère. La déformation plastique et la cavitation peuvent se produire dans les échantillons contenant des particules suffisamment grandes.

Les modifiants au choc, n'étant pas biodégradables, nous testons dans la suite des mélanges incorporant d'autres polyesters aliphatiques présentant les mêmes avantages écologiques que le PLA. Nous testons tout d'abord le PBS puis la P ϵ CL que nous tentons dans un deuxième temps de compatibiliser au PLA.

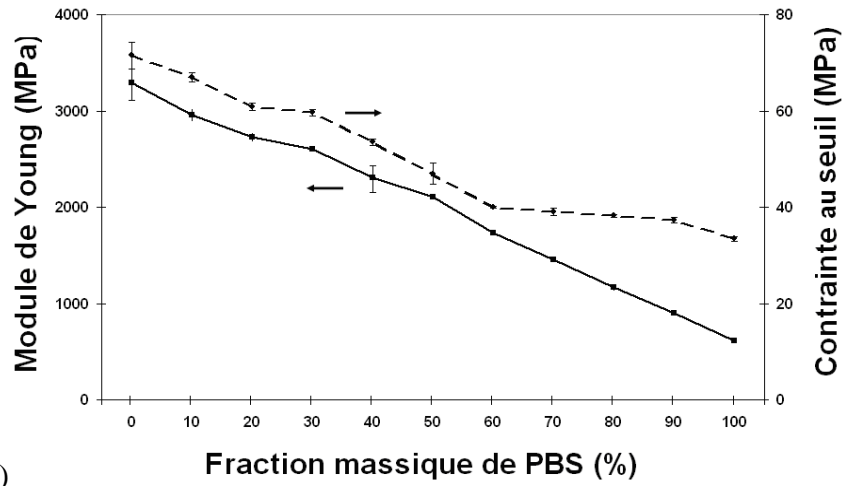
II.2. Mélanges non compatibilisés à base de PBS et de P ϵ CL

En plus de sa biodégradabilité, le PBS a comme avantage d'être potentiellement biosourcé. C'est pourquoi, nous testons dans la suite toutes les compositions massiques intermédiaires entre 10 et 90 % d'incorporation en masse dans le PLA. Notons que, contrairement à la P ϵ CL, ce polymère est d'ores et déjà peu coûteux pour un biomatériau, ce qui présente un intérêt supplémentaire non négligeable. Malgré sa biodégradabilité, la P ϵ CL disponible commercialement ne sera pas issue de ressources renouvelables à court terme. C'est pourquoi, nous testons dans la suite toutes les compositions massiques intermédiaires entre 10 et 50 % d'incorporation en masse seulement dans le PLA, de façon à conserver un taux de matière bio-sourcée élevé. Notons que malgré son prix, largement supérieur à celui du PBS, ce matériau est très disponible (ce qui fut un avantage non négligeable au moment où cette étude a été réalisée). Dans la suite les propriétés des mélanges PLA-U/PBS et PLA-NW/P ϵ CL sont étudiées avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées. Les interactions entre ces polymères en phase cristalline, en phase amorphe et à l'état fondu seront également évaluées.

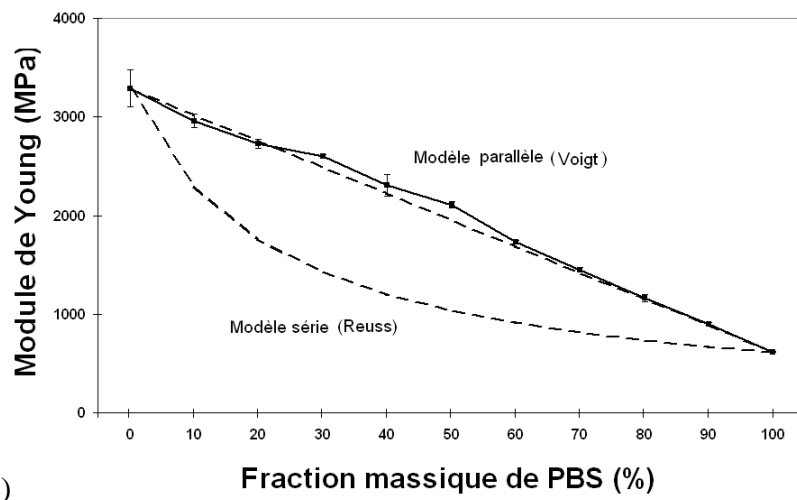
II.2.1. Propriétés mécaniques

II.2.1.1. Module d'Young et contrainte au seuil

Les Figures III.9 à 15 donnent l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges PLA-U/PBS, PLA-NW/P ϵ CL. L'évolution du module d'Young et de la contrainte au seuil en traction en fonction de la composition des mélanges de PBS sont décrits en Figure III.9.



(a)



(b)

Figure III.9 : (a) Module d'Young et contrainte au seuil en traction des mélanges PLA-U/PBS, (b) Suivi du module d'Young des mélanges PLA-U/PBS par rapport aux modèles de Voigt et Reuss

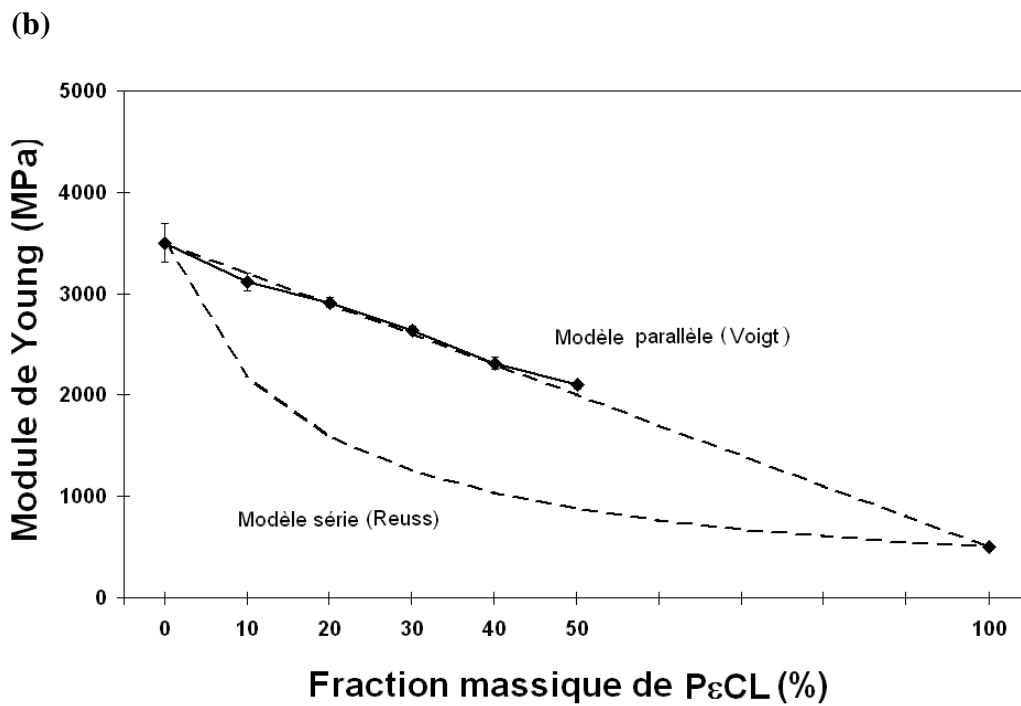
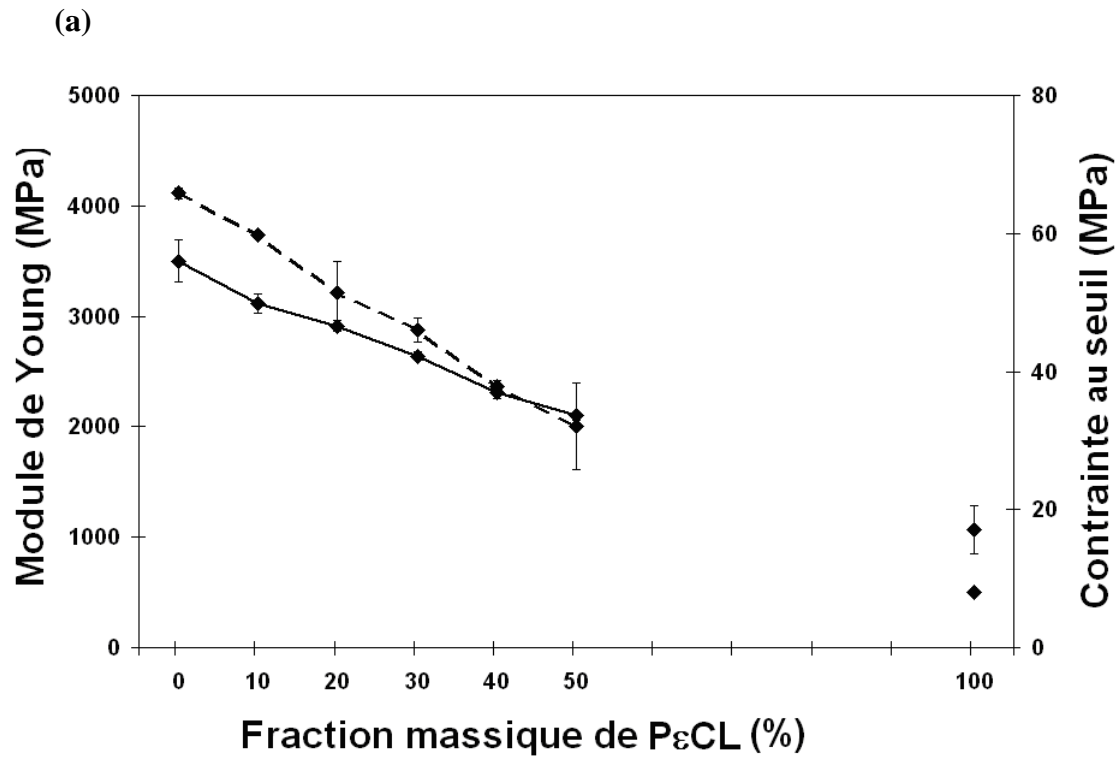


Figure III.10 : (a) Module d'Young et contrainte au seuil en traction des mélanges PLA-NW/P ϵ CL, (b) Suivi du module d'Young des mélanges PLA-NW/P ϵ CL par rapport aux modèles de Voigt et Reuss

Celles pour les mélanges à base de P ϵ CL, sont décrites en Figure III.10. Les évolutions du module d'Young et de la contrainte au seuil correspondent tout à fait à celles observées par d'autres études des mélanges PLA/PBS (*Shibata, 2006*) et PLA/P ϵ CL (*Abdel-Rehim, 2004*). Les deux grandeurs diminuent en fonction du taux d'incorporation de PBS et de P ϵ CL dans les mélanges en suivant la loi des mélanges (également appelée modèle mécanique parallèle ou modèle de Voigt). De façon assez intéressante, dans le cas du PBS les modules d'Young des mélanges semblent légèrement supérieurs à la loi des mélanges, en particulier pour les mélanges incorporant 30 à 60 % en masse de PBS.

Généralement les mélanges ne suivent pas le modèle mécanique parallèle, même dans le cas de mélanges miscibles. Toutefois, des variations de cristallinités peuvent éventuellement expliquer cette tendance. Les modèles mécaniques couramment utilisés pour le calcul des modules d'Young des mélanges immiscibles, peuvent prendre en considération les variations de cristallinités des constituants.

Il est connu que la cristallinité des composants d'un polymère peut influencer son module d'Young, il en va de même avec les mélanges (*Finlay, 2001*). Nous présentons ici les résultats du modèle de Reuss et du modèle de Voigt en intégrant les valeurs de modules d'Young de chaque composant en fonction de leur cristallinité respective. Pour cela, nous mesurons les modules d'Young du PLA-U et du PBS à différentes cristallinités afin d'obtenir des courbes $E = f(\chi_c)$. Afin d'obtenir ces données, les homopolymères (PLA-U et PBS) ont été trempés ou recuits et les modules d'Young des échantillons correspondants ont été mesurés. Les Tableaux III.4 et III.5 résument ces résultats. Dans le domaine testé, les modules d'Young du PLA évoluent de façon linéaire en fonction du taux de cristallinité, alors que ceux du PBS suivent une variation plus exponentielle.

Pour le PBS, la cristallinité n'a pas pu être significativement modifiée à cause de sa cinétique de cristallisation trop élevée (Tableau III.2), dans le cas de refroidissement à très basse température). Par ailleurs, dans la mesure où le PLA-U et le PBS ont la même densité, les modèles présentés utilisent les fractions massiques au lieu des fractions volumiques.

Les courbes modélisées à partir de ces résultats sont représentées dans la Figure III.11. Les résultats montrent que la prise en compte de la cristallinité des composants permet de modéliser des limites supérieures et inférieures encadrant les résultats expérimentaux de façon plus acceptable. De plus, le modèle parallèle obtenu est très proche des résultats expérimentaux, tout en restant supérieur à ce dernier. On peut donc conclure que les résultats

mécaniques obtenus pour les mélanges du PLA et du PBS sont anormalement proches de la loi des mélanges et que cela semble en partie lié à l'évolution des cristallinités de ces mélanges. Cependant, le fait que le modèle parallèle soit suivi pour ces systèmes permet d'obtenir de faibles pertes de module lors de l'incorporation de polymères à faible module d'Young tels que le PBS ou la PεCL, ce qui peut avoir des intérêts applicatifs.

Tableau III.4 : Cristallinité et module d'Young des échantillons de PLA recuits

Temps de recuit (h)	χ_c (PLA-U) (%)		Module d'Young (MPa)	
0	15,5	+/- 2,5	3390	+/- 190
150	27,6	+/- 3,2	4007	+/- 180
300	39,5	+/- 5,5	4630	+/- 200

Tableau III.5 : Cristallinité et module d'Young d'échantillons de PBS recuits et trempés

	χ_c (PBS) (%)		Module d'Young (MPa)	
PBS trempé	51,5	+/- 2,5	572	+/- 65,3
PBS obtenu par moulage par injection	55,6	+/- 4,2	616	+/- 5
PBS (pendant 200 heures)	57,8	+/- 3,6	767	+/- 14

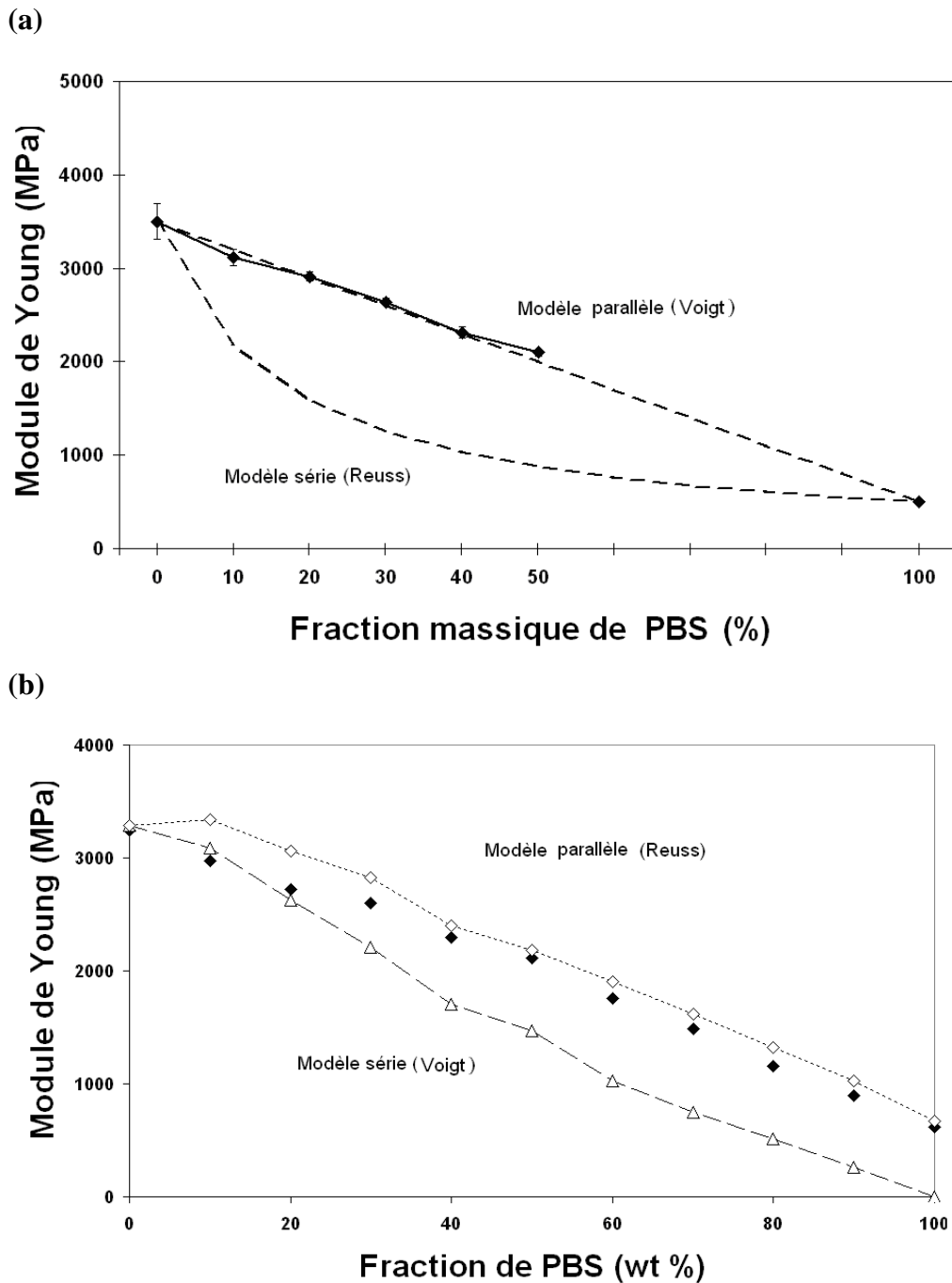
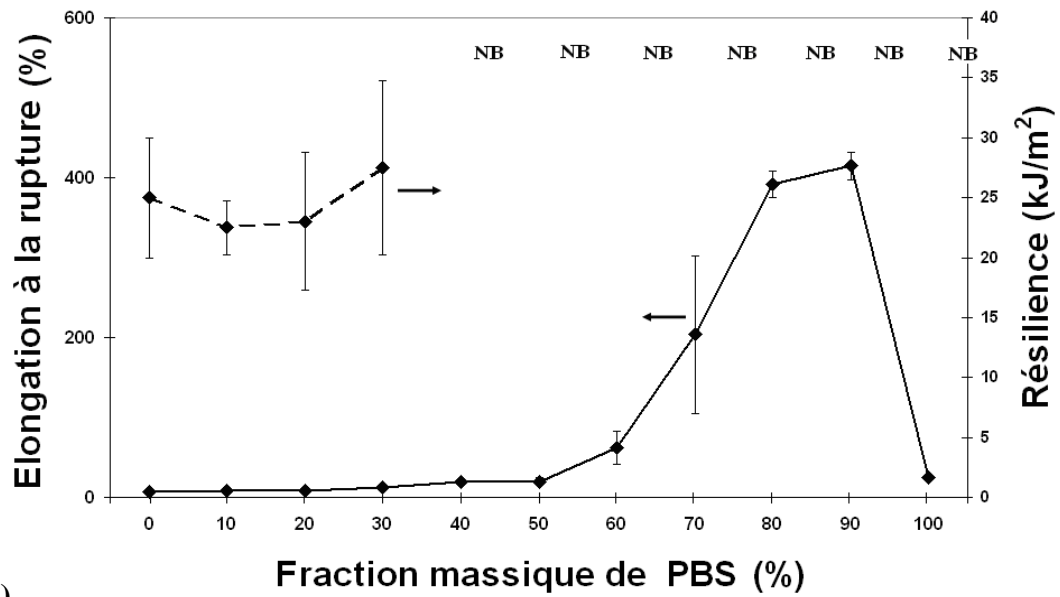


Figure III.11 : (a) Suivi du module d'Young des mélanges PLA-NW/PCL par rapport aux modèles de Voigt et Reuss, (b) Comparaison des modules d'Young expérimentaux (♦) aux valeurs modélisées en utilisant le modèle de Reuss (◇) et Voigt (Δ) en intégrant l'impact de la cristallinité sur le module d'Young des homopolymères.

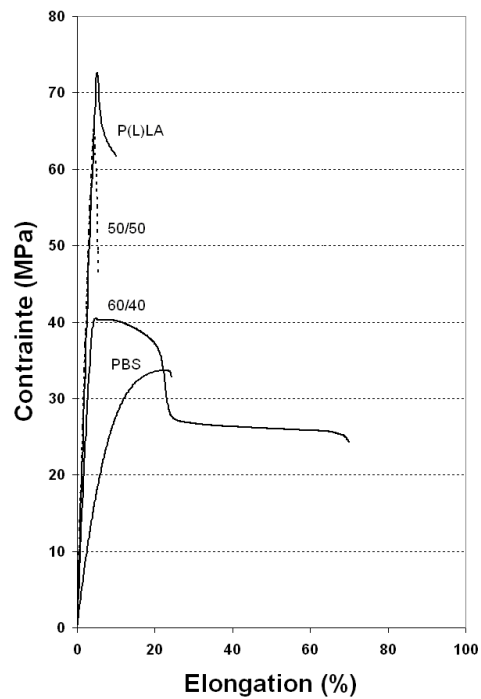
II.2.1.2. Elongation à la rupture

L'élongation à la rupture des trois systèmes étudiés sont résumées dans les Figures III.12.a et 13.a. Pour les mélanges PLA-U/PBS, en dessous de 40 % en masse de PBS, l'élongation à la rupture en traction est très proche de celle du PLA pur. Au-delà, l'élongation à la rupture augmente en fonction du taux de PBS dans le mélange, et est maximale pour le mélange contenant 90 % en masse de PBS (pour une valeur de 400 % d'élongation). La Figure III.12.b montre les courbes « contrainte – élongation » des mélanges PLA-U/PBS en fonction du taux d'incorporation de PBS. Pour le PLA-U et les mélanges contenant moins de 40 % en masse de PBS les mélanges cassent de façon fragile. Pour le PBS pur, aucun seuil de ductilité n'est observé. La faible élongation du PBS pourrait avoir pour origine sa forte cristallinité. Cependant, la différence de cristallinité est insignifiante comparé au large écart d'élongation qui caractérise les échantillons contenant de fortes proportions de PBS (25% contre 400% respectivement pour le PBS pur et le mélange PLA/PBS m:m 10/90). D'autres explications doivent pouvoir justifier ces différences.

Dans le cas des mélanges à base de P ϵ CL, l'évolution de l'élongation à la rupture est très proche de celle des mélanges à base de PBS. L'élongation à la rupture augmente significativement dès 20% d'incorporation de P ϵ CL et atteint 45 % d'élongation pour le mélange PLA-NW/P ϵ CL m:m 60/40. La Figure III.13.b donne les courbes « contrainte – élongation » de ces mélanges en fonction du taux d'incorporation de P ϵ CL. Les échantillons cassent de façon fragile en dessous de 40% d'incorporation de P ϵ CL. Pour la P ϵ CL pure, une élongation supérieure à 800% est observée comme attendu (*Semba, 2006*). La formation de lamelles de cisaillement en traction est également observée lors de la phase de renforcement, tout comme dans le cas d'autres polymères de grande diffusion tel que le PET (*Kausch, 2001*). Il est intéressant d'observer que la forte élongation de la P ϵ CL pure est indépendante de sa cristallinité, pourtant élevée (χ (P ϵ CL) = 45%) ce qui appuie l'hypothèse selon laquelle il puisse y avoir une autre origine à la faible élongation du PBS.

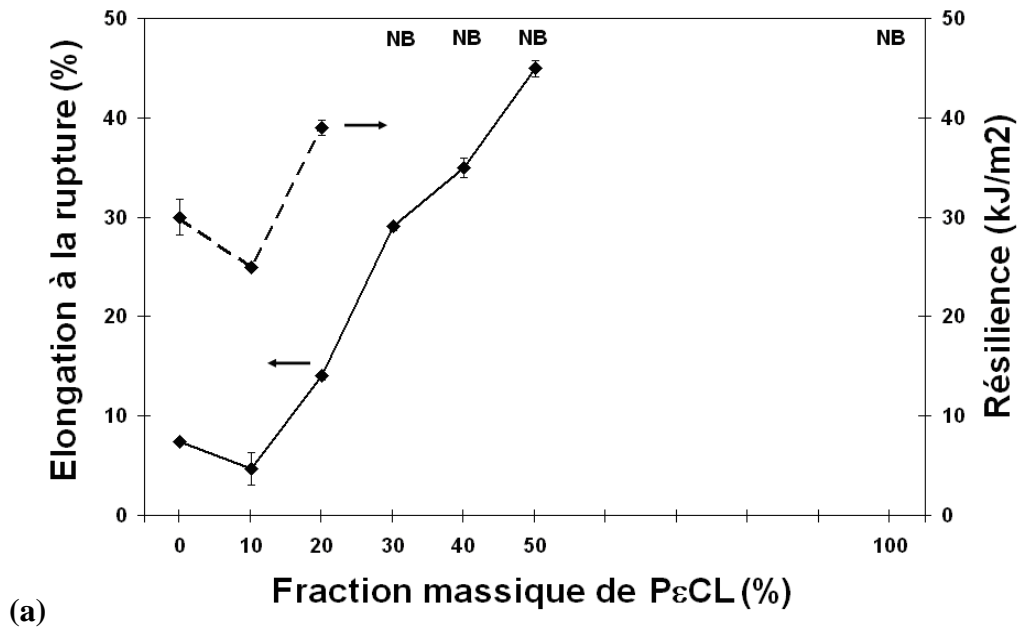


(a)

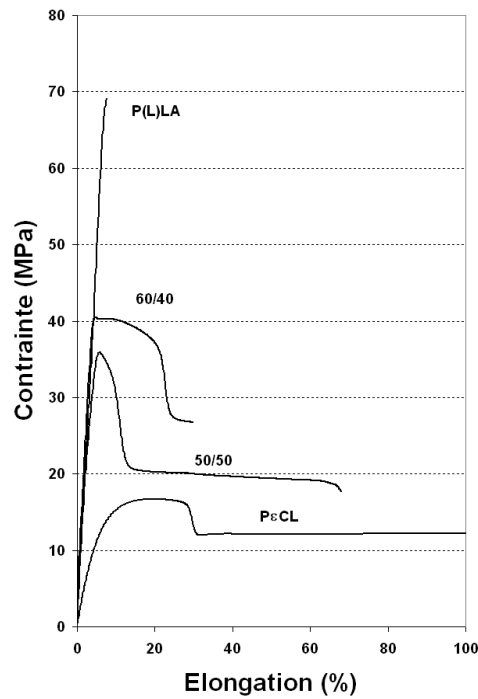


(b)

Figure III.12 : Tracé des principales courbes de traction des mélanges PLA-U/PBS : (a) Elongation à la rupture et résilience en fonction de la composition du mélange (NB correspond aux échantillons n'ayant pas cassé lors du test au choc) (b) courbes contrainte-élongation des mélanges PLA_U/PBS



(a)



(b)

Figure III.13 : Principales courbes de traction des mélanges PLA-NW/ P \square CL : (a) Elongation à la rupture et résilience en fonction de la composition du mélange (NB correspond aux échantillons n'ayant pas cassé lors du test au choc) (b) courbes contrainte-élongation des mélanges PLA-NW/ P \square CL

II.2.1.3. Résilience

Les Figures III.12.a et 13.a décrivent également l'évolution de la résilience de ces systèmes. Dans le cas des mélanges à base de PBS, la résilience augmente en fonction du taux de PBS, les échantillons ne cassant pas au-delà de 30 % en masse d'incorporation de PBS. Dans le cas des mélanges à base de P ϵ CL, la résilience augmente également en fonction du taux de P ϵ CL. Les échantillons ne cassent pas au-delà de 20 % d'incorporation de P ϵ CL. De façon assez inattendue, le mélange PLA-NW/P ϵ CL m:m 90/10 possède une résilience plus faible que celle des autres mélanges ce qui est a priori contradictoire avec la littérature sur l'amélioration de la tenue au choc des thermoplastiques renforcés par des élastomères. En effet, dans de nombreux cas, un extrémum local est observé dans l'évolution de la résilience, et ce dernier peut être relié à une dispersion optimale de la phase caoutchoutique dans la matrice thermoplastique. Cet extrémum est généralement observé entre 5 et 15% d'incorporation en masse (*Hugues, 2007*).

Les différences observées au niveau de l'évolution de la résilience du PBS et de la P ϵ CL en mélange avec le PLA, n'étaient pas anticipées. En effet, la P ϵ CL, possède une T_v ainsi qu'un module d'Young bien inférieurs à ceux du PBS. Ainsi, pour des taux d'incorporation identiques, la P ϵ CL devrait conduire à des résiliences plus élevées que le PBS. Plusieurs explications peuvent cependant rendre compte de ces observations comme le degré de mélange, la taille des nodules et la distance inter-nodulaire ou la nature des interfaces entre les constituants (*Wu, 1985*). Les morphologies observées, pour ces deux systèmes sont assez similaires, et ne semblent pas pouvoir justifier les différences de résilience. En revanche, l'étude sur la compatibilisation réactive des mélanges PLA-NW/P ϵ CL, traitée plus bas au paragraphe 3, indique que les morphologies ont peu d'influence sur l'obtention de résiliences élevées pour nos systèmes. Ainsi, les mélanges à base de PBS pourraient avoir une plus grande résilience que ceux à base de P ϵ CL grâce à des interactions favorables entre PLA et PBS, toutes choses égales par ailleurs (taux de cristallinité, coefficient de retrait en injection, degré de dispersion, ...). Par ailleurs, dans le paragraphe 2.3.7 de cette étude, nous tâchons de modifier les conditions de mise en forme du mélange non réactifs PLA-NW/P ϵ CL m:m 80/20, afin d'obtenir de meilleures résiliences.

II.2.1.4. Conclusions

Il faut noter que le mélange PLA-U /PBS m:m 40/60 présente une ductilité et une élongation à la rupture améliorées par rapport au PLA-U pur (cet échantillon ne casse pas en test au choc et son élongation à la rupture est de l'ordre de 60%), contre une perte en module d'Young de l'ordre de 50 % (1730 MPa contre 3290 MPa pour le PLA-U) ce qui présente un intérêt conséquent pour le reste de l'étude et justifie que ce mélange soit retenu dans le chapitre 4 pour subir les vieillissement hygrothermiques. De plus, ce mélange devrait être biodégradable et potentiellement biosourcé à court terme.

En outre, concernant les mélanges PLA/PεCL, le mélange PLA-NW/PεCL m:m 80/20 présente un ratio optimal module de Young / résilience. Le mélange PLA-NW/PεCL m:m 80/20 présente un bon ratio résilience / module d'Young. C'est pourquoi, dans le paragraphe 3, ce mélange est choisi pour réaliser les tests de compatibilisation réactive et sera la référence utilisée pour les tests de vieillissement dans le chapitre 4.

II.2.2. Propriétés thermiques et diffraction des rayons X

Les Tableau 3.x 3 et 4 donnent les premières montées en DSC des différents mélanges.

II.2.2.1. Températures de fusion

Pour tous les mélanges, deux pics de fusion, et deux pics de cristallisation, correspondant aux polymères purs sont observés. Cela confirme que ces mélanges sont immiscibles en phase cristalline. Cependant, dans le cas des mélanges PLA-U/PBS uniquement, les pics de fusion observés varient légèrement et linéairement en fonction de la composition du mélange. Pour le PLA-U, T_f décroît avec le taux d'incorporation de PBS, alors que, pour le PBS T_f diminue avec le taux d'incorporation de PLA-U. De façon assez surprenante, ces variations ont une intensité de 7 °C pour les deux polymères, sur l'ensemble des compositions testées. Habituellement, la dépression des points de fusion, qui est bien plus intense (de l'ordre de 15 °C) est reliée à une dépression thermodynamique issue d'une réduction de potentiel chimique d'un polymère due à la dissolution d'une seconde phase polymérique (*Yokohara, 2008*). Cependant d'autres paramètres peuvent également influencer sur les points de fusion des composants d'un mélange. Par exemple, l'épaisseur des lamelles cristallines (*Hoffman, 1976*), la transestérification (*Wang, 2000*) et la transcristallinité (*Anal,*

2001) peuvent aussi influencer les points de fusion des composants du mélange. Aucun test n'ayant été réalisé pour mesurer les épaisseurs des lamelles cristallines nous ne pouvons conclure rigoureusement sur cet aspect. Cependant, une étude a montré l'absence de variation d'épaisseur de lamelle cristalline dans le cas des mélanges PLA/PBS bien qu'aucune variation de point de fusion n'était observée par ailleurs (*Wuk Park, 2002*). De plus, la suite de notre étude démontre l'absence de transestérification et de transcristallinité entre le PLA et le PBS (paragraphe 2.3.6). Puisque les caractérisations à l'état fondu révèlent une miscibilité pour certaines compositions des mélanges PLA-U/PBS (paragraphe 2.2.2.5), on peut supposer qu'une interaction thermodynamique soit possible entre le PLA-U et le PBS. Ainsi, en conclusion, on peut supposer que la diminution de la température de fusion du PLA-U et du PBS lors de leur mélange, puisse avoir pour origine des interactions thermodynamiques entre ces constituants.

Dans le cas des mélanges PLA-NW/PεCL aucune variation de température de fusion n'est observée comme dans le cas des mélanges à base de PBS.

II.2.2.2. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité de tous les composants des mélanges augmentent, de façon non monotone, en fonction du taux d'incorporation de PBS ou de PεCL dans les mélanges. Cependant, pour les mélanges à base de PBS, au-delà de l'inversion de phase du mélange (entre 50 et 60 % en masse PBS), $\chi_c(\text{PBS})$ reste constant. Cela pourrait être relié au fait que le PLA cristallise à des températures supérieures à celle du PBS, limitant ainsi la mobilité des chaînes de PBS, ce qui est particulièrement plausible lorsque le PLA est la phase continue du mélange. $\chi_c(\text{PεCL})$ connaît une augmentation plus importante que $\chi_c(\text{PBS})$ (croissance de 33 % entre le mélange 10/90 et le mélange 50/50) alors que la plus grande variation de cristallinité est enregistrée pour les PLA est celle du PLA-U.

Tableau III.6 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-U/PBS

Composition des mélanges PLA-U /PBS (m/m)	PBS				PLA-U			
	Tf (°C)		χ_c (%)		Tf (°C)		χ_c (%)	
100/0	–	–	–	–	174,5	+/- 1	3,8	+/- 1,1
90/10	108	+/- 1	40,8	+/- 0,2	168,8	+/- 1,5	21	+/- 1,2
80/20	109,2	+/- 1,5	40,8	+/- 0,2	170,3	+/- 1,5	23	+/- 2,1
70/30	110,9	+/- 0,5	46,2	+/- 0,45	169,3	+/- 1,5	25	+/- 2,2
60/40	110,2	+/- 1,2	48,1	+/- 0,91	169,8	+/- 0,5	22	+/- 2,1
50/50	114,2	+/- 1	45,3	+/- 1,36	172,9	+/- 1	29	+/- 1,3
40/60	112,5	+/- 0,2	54,4	+/- 0,91	169,6	+/- 0,1	23	+/- 2,3
30/70	112,9	+/- 1,1	54,4	+/- 0,1	168,7	+/- 1,1	25	+/- 0,5
20/80	113	+/- 2	53,5	+/- 0,5	167,6	+/- 1,3	31	+/- 2,2
10/90	113,4	+/- 0,5	54,4	+/- 0,5	166,9	+/- 1	37	+/- 1,2
PBS	115	+/- 1,1	55,3	+/- 0,5	–	–	–	–

Tableau III.7 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/PεCL

Composition des mélanges PLA-NW/ PεCL (m:m)	PεCL				PLA-NW			
	Tf (°C)		χ_c (%)		Tf (°C)		χ_c (%)	
100/0	–	–	–	–	151,7	+/- 1,1	3,9	+/- 0,9
90/10	60,4	+/- 1	35,8	+/- 1,9	152,5	+/- 0,5	13,4	+/- 1,1
80/20	62,1	+/- 0,2	43,2	+/- 1,2	153,7	+/- 1	14,9	+/- 1,8
70/30	61,3	+/- 1,1	44,6	+/- 1,5	154,6	+/- 1,5	16,1	+/- 1,5
60/40	60,4	+/- 0,2	45,7	+/- 1,8	153,2	+/- 0,5	18,7	+/- 1,9
50/50	59,7	+/- 1,1	47,8	+/- 0,9	151,5	+/- 0,8	20,5	+/- 1,1
PεCL	61,9	+/- 0,5	53,1	+/- 1,2	–	–	–	–

χ_c (PLA-NW) augmente d'un facteur 5 entre le mélange 10/90 et le mélange 50/50. Ces résultats montrent une réelle aptitude de la PεCL à augmenter la cristallisation du PLA ce qui a été relié à une miscibilité partielle à l'état fondu (et non à un effet nucléant) par Yang et al. (Yang, 1997). χ_c (PLLA) augmente donc en fonction du taux de PBS et de PεCL d'environ 4 % pour les PLA purs à 29 et 20,5 % respectivement pour les mélanges PLA-U/PBS 90/10 et PLA-NW/PεCL 50/50. Les temps de maintien appliqués lors de la mise en forme par injection des différents mélanges pourraient justifier ces variations, cependant, comme les variations de cristallinité sont linéaires et non discrètes, comme le changement de temps de maintien, cette hypothèse semble erronée. D'autres explications ont été fournies par la littérature, (Yokohara, 2008, Wuk Park, 2002, Shibata, 2006) d'après Yokohara et al., l'interface de gouttes de PBS fondu pourraient jouer le rôle d'agents nucléants hétérogènes pour la cristallisation du PLA. Par conséquent, la vitesse de cristallisation du PLA pourrait être promue par l'abaissement de l'énergie d'activation de cristallisation du PLA fondu en présence du PBS ou de PεCL. De plus, la comparaison des cristallinités des mélanges 50/50 indique également que le PLA-U ait plus d'aptitudes à cristalliser que le PLA-NW et/ou que le PBS accélère mieux cette cristallisation que la PεCL (quel que soit le mécanisme impliqué : nucléation ou miscibilité à l'état fondu).

En résumé, le PLA réduit la cristallinité du PBS et de la P ϵ CL en réduisant la mobilité de leurs chaînes alors que le PBS et la P ϵ CL peuvent accélérer la cristallisation du PLA.

Afin de vérifier l'existence de co-cristallinité dans les mélanges, les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X en utilisant des barres haltères injectées. Les PLA-U purs étant presque totalement amorphes, les échantillons sont recuits à 80 °C pendant 72 h afin d'obtenir de meilleurs signaux. Les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la Figure III.14. Les valeurs sont données en fonction des angles de diffraction ($^{\circ}$, 2θ) et en fonction de la distance d'espacement inter-feuillet (en Å). Le spectre de diffraction du PLA-U et NW ne contient aucun pic, ce qui était attendu (*Wuk Park, 2002*), alors que le PLA recuit possède des pics de diffraction intenses à 16,5 ° (5,35 Å) et 19 ° (4,47 Å), correspondant aux plans (110) et (203) respectivement.

Le diffractogramme du PBS pur possède un pic de diffraction intense relié au plan (110) à 22,9 ° (3,95 Å) et des pics plus faibles issus des plans (021), (020), et (111) à 22 ° (4,11 Å), 19,7 ° (4,54 Å), et 29,3 ° (3,12 Å) respectivement. Le diffractogramme de la P ϵ CL pure possède un pic de diffraction intense relié au plan (110) à 21,6 ° (4,11 Å) et un pic plus faible correspondant au plan (200) à 23,8 ° (3,73 Å) (*Bittiger, 1970*). Pour tous les mélanges, aucun nouveau pic n'est observé indiquant qu'aucune nouvelle phase cristalline n'est obtenue. Ainsi, puisque deux températures de cristallisation et deux températures de fusion sont observées et qu'aucune nouvelle phase cristalline n'est observée, on peut conclure qu'aucune co-cristallisation ne se produit entre les deux composants et les paramètres de maille restent inchangés même après mélange. Ces résultats confirment ceux de Park et al. (*Wuk Park, 2002*) pour les mélanges PLA-U/PBS.

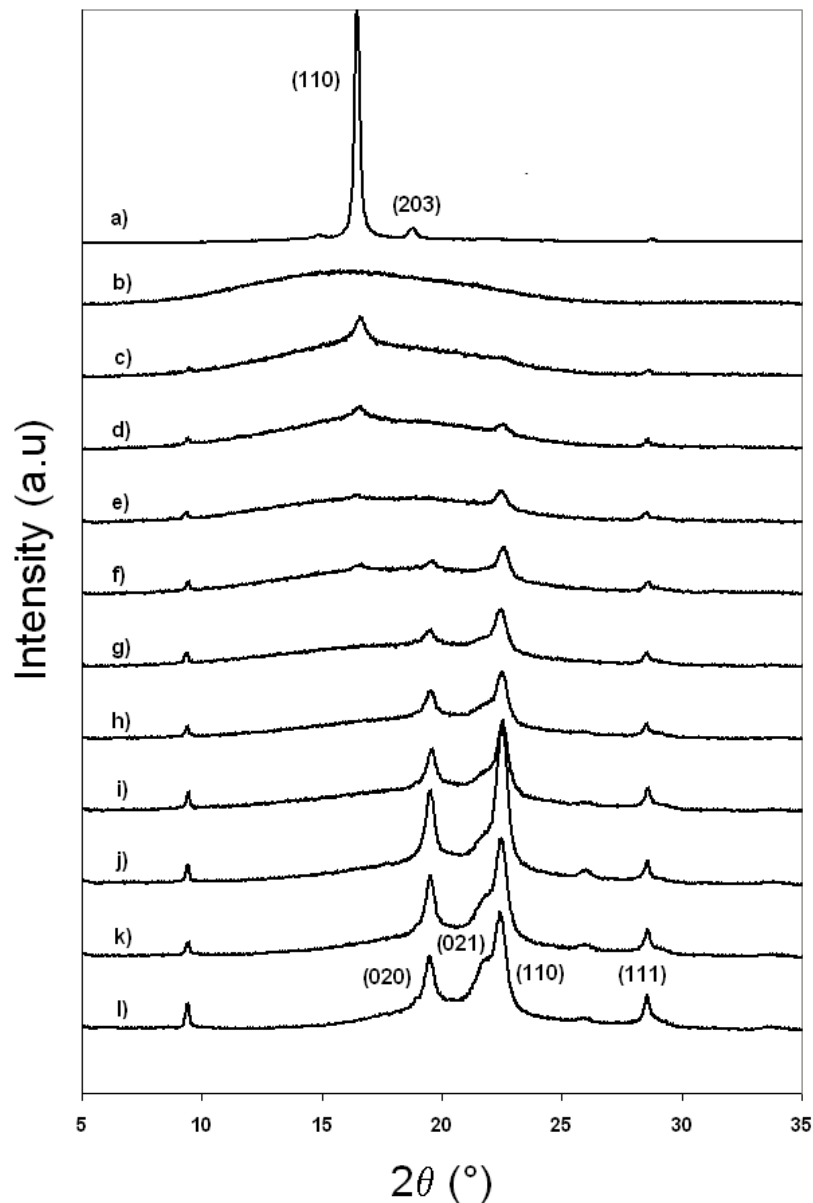


Figure III.14 : Spectrogrammes de diffraction des rayons X des mélanges PLA-U/PBS obtenus à partir des barres haltères injectées (a) PLA recuit (b) PLA; (c) 90/10; (d) 80/20; (e) 70/30; (f) 60/40; (g) 50/50; (h) 40/60; (i) 30/70; (j) 20/80; (k) 10/90; (l) PBS

II.2.3. Comportement thermomécanique au voisinage de la température de transition alpha ($T\alpha$)

L'un des critères intéressants pour évaluer la compatibilité en phase amorphe de polymères en mélange est le suivi de leur T_v . Dans les mélanges miscibles, un mélange intime à une échelle moléculaire est obtenu et une seule T_v est observée, dont la valeur est intermédiaire de celles des composants purs. En outre, lorsqu'un mélange possède deux T_v ,

ayant les mêmes valeurs que celles des composants, le système est complètement immiscible en phase amorphe. Des exemples intermédiaires existent également, où deux T_v sont observées et peuvent varier en fonction de la composition du mélange, dans une plage de valeurs bornées par les T_v des composants (López-Rodríguez, 2006). Dans ce cas précis, on parle de mélange partiellement compatible. Cependant, les T_α de mélanges complètement immiscibles peuvent également varier en fonction de la composition du mélange. Par exemple, dans le cas de mélanges de polymères semi-cristallins, l'effet de la morphologie sur la T_v du composant le plus rigide, a été démontré (Thirtha, 2006). Pour des mélanges polystyrène/poléthylène et polystyrène/polypropylène, la T_v du polystyrène augmente (les variations sont de l'ordre de 5 °C) en fonction de la taille des nodules dispersés. Enfin, la T_v , qui traduit la mobilité des chaînes de polymère, peut être également impactée par la cristallinité. Dans le cas du PLA, des augmentations de cristallinité d'environ 40 % ont été reliées à des diminutions de T_α de 5 °C (Saiter, 2007).

Les Figures III.15 et III.17 donnent le suivi de $\log(E'')$ des mélanges à base de PBS et de P ϵ CL à proximité des T_v de chaque composé pur. Sur les Figure III.15.a et III.16.a, les valeurs des courbes de $\log(E'')$ à proximité de T_v (PBS) sont multiplié par deux, de façon à mieux distinguer les signaux. De plus, les Figures III.16 et III.18 résumant les valeurs de T_α , la relaxation principale, mesurées à partir des maximums de variation de $\log(E'')$. T_α (PBS) est observée vers -26 °C, T_α (P ϵ CL) est observée vers -54°C, et T_α (PLA) sont respectivement de 65 et 63 °C pour le PLA-U et le PLA-NW. On observe, pour les deux systèmes étudiés, deux T_α , suggérant que les polymères ne sont pas miscibles en phase amorphe. Ce résultat est fréquent dans le cas de polymères de haut poids moléculaire, et trouve son origine dans la forte diminution d'entropie lors du mélange. Pourtant des études antérieures ont montré que les mélanges PLA/PBS peuvent être thermodynamiquement miscibles, notamment à l'aide de la théorie de Flory-Huggins (Wuk Park, 2002). Ces résultats montrent qu'il est possible de retrouver une certaine compatibilité entre le PLA et le PBS en phase amorphe. De même, dans le cas des mélanges PLA/P ϵ CL, des études antérieures ont montré la possibilité qu'une certaine quantité de P ϵ CL puisse être dissoute dans les phases riches en PLA (López-Rodríguez, 2006).

Dans cette étude, les T_α (PLA) varient en fonction de la composition du mélange, ce qui implique qu'une certaine dissolution du PBS ou de la P ϵ CL soit effective dans les phases riches en PLA. Pour les mélanges PLA-U/PBS, dont la phase continue est le PLA, la T_α diminue de 65 °C, pour le PLA-U vierge, à 61 °C pour le mélange PLA-U/PBS m/m 50/50.

Puis, au-delà de l'inversion de phase, lorsque la phase continue est le PBS (entre 50 et 60 % en masse PBS en se basant sur les compositions massiques), $T_{\alpha}(\text{PLA-U})$ atteint un plateau vers 61 °C. Bien que la partie amorphe de ce mélange soit bi-phasique, une partie du PBS peut être dissoute dans les phases riches en PLA-U, conduisant à une diminution de $T_{\alpha}(\text{PLA})$. De même dans le cas des mélanges à base de P ϵ CL, $T_{\alpha}(\text{PLA-NW})$ varie de 63 à 59 °C entre l'homopolymère pur et le mélange 50/50.

Cette miscibilité partielle peut être quantifiée à l'aide de l'équation de Fox :

$$\frac{1}{T_{\alpha,m}} = \frac{\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}}}{T_{\alpha \text{ PBSouP}\epsilon\text{CL}}} + \frac{(1-\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}})}{T_{\alpha \text{ P(L)LA}}} \quad (\text{Eq.III. 1})$$

$T_{\alpha m}$ est la T_{α} du PLA en mélange. $\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}}$ est la fraction massique de PBS (ou de P ϵ CL) théoriquement dissoute dans les phases riches en PLA. Pour effectuer ce calcul, l'équation de Fox nécessite d'être transformée de façon à exprimer $\omega_{\text{PBSouP}\epsilon\text{CL}}$ en fonction de $T_{\alpha m}$.

Dans le cas des mélanges PLA-U/PBS, la fraction de PBS reste constante au-delà de l'inversion de phase. A partir des valeurs de $T_{\alpha}(\text{PLA})$, il est ainsi possible d'évaluer des miscibilités maximales à partir des mélanges 50/50, montrant qu'environ 2 à 2,5 % en masse de PBS et de P ϵ CL sont miscibles dans les PLA. D'après l'exemple donné par les mélanges à base de PBS, on peut supposer que la $T_{\alpha}(\text{PLA})$ des mélanges à base de P ϵ CL ne varie pas au-delà de ces compositions. De façon intéressante, on remarque que les mélanges à base de PLA semblent avoir une aptitude identique à la dissoudre la P ϵ CL, ce qui était a priori inattendu (pas de courtes chaînes dans les deux PLA, taux de d-lactide différents a priori ...).

La tendance de $T_{\alpha}(\text{PLA})$ dans ces mélanges est très proche de celle observée dans la littérature pour des mélanges PLA/P ϵ CL (*López-Rodríguez, 2006*). Dans ces mélanges, $T_{\alpha}(\text{PLA})$ diminue tant que la P ϵ CL est la phase dispersée, puis ne varie plus au-delà de l'inversion de phase. A l'aide de l'équation de Fox, les auteurs relient la diminution de 7 °C de $T_{\alpha}(\text{PLA})$ à une miscibilité partielle maximale de la P ϵ CL dans les phases riches de PLA de 1 % en masse. Cependant, le suivi est réalisé dans cette étude à partir de $\tan(\delta)$, ce qui n'est pas adapté à l'étude de mélanges ayant des compositions en phase caoutchoutique différentes. Cette valeur est légèrement inférieure à celle observée dans le cas des mélanges PLA/PBS mais assez proche de celle que nous calculons pour les mélanges PLA/P ϵ CL (de 4 °C).

Pour le mélange PLA-U/PBS, la $T\alpha(\text{PBS})$ augmente en fonction du taux de PLA-U de -26 à -22 °C, montrant la dissolution de PLA-U dans les phases riches en PBS. Les variations de $T\alpha(\text{PBS})$ ne peuvent être expliquées par des changements de cristallinité ou de morphologie de ce composant. En revanche, l'équation de Fox permet de quantifier une fraction massique théorique de 4% de PLA-U dissoute dans les phases riches en PBS, ce qui n'avait pas été rapporté pour ses mélanges à notre connaissance jusqu'à présent. Les variations de $T\alpha(\text{PeCL})$ dans les mélanges à base de PLA-U et de PLA-NW peuvent être reliées à des taux de dissolution de PeCL dans les PLA de l'ordre de 2 % en masse.

Les tendances observées semblent indiquer une plus grande dissolution mutuelle dans les mélanges PLA/PBS, ce qui peut être justifié à l'aide du calcul des coefficients totaux de solubilité de la PeCL et du PBS. Pour ce faire, on utilise la méthode de contribution des groupements chimiques de Hoy, elle-même basée sur la méthode classique de calcul des coefficients de solubilité de Hansen (*Van Krevelen, 1990*). L'équation (2) donne le détail du calcul du paramètre total de solubilité selon la méthode de Hoy :

$$\delta_t = \frac{F_t}{V} + \frac{277 \times \Delta_T^P}{0.5 \times V} \quad (\text{Eq.III. 2})$$

Avec δ_t le paramètre total de solubilité, V le volume molaire de l'unité structurale du polymère, F_t la fonction d'attraction molaire et Δ_T^P le facteur de correction de Lyderson. Le Tableau III.6 résume le détail des calculs pour le PLA, le PBS et la PeCL. Le paramètre de solubilité total du PLA, de $21,28 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, est légèrement plus proche de celui du PBS, de $21,39 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, que de celui de la PeCL, qui est de $20,39 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Même si les valeurs, calculées à partir de la nature chimique des polymères, ne sont pas significativement différentes, elles indiquent que théoriquement le PBS devrait être plus soluble que la PeCL dans le PLA en phase amorphe.

Par ailleurs, la faible différence de solubilité observée pourrait également être justifiée par la différence de polydispersité entre le PBS et la PeCL. En effet, le PBS ayant un indice de polydispersité élevé ($I = 1,73$), il est susceptible de contenir une plus grande proportion de courtes chaînes que la PeCL ($I = 1,3$), ces courtes chaînes pouvant être plus facilement intégrées dans la phase amorphe du PLA.

Tableau III.8 : Paramètre de solubilité total du PLA, du PBS et de la PεCL calculés à partir de la méthode de contribution des groupements de Hoy (Van Krevelen, 1990)

Fonctions molaires additives	PLA	PBS ^a	PεCL
F_t	1119,5	2821,56	1985
V	54,8	137,41	101,4
Δ_T^P	0,085	0,21	0,15
$\delta_t \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$	21,28	21,39	20,39

^a PBS poly(butylenes-co- succinate-co-lactate) contient 3 % molaire de lactate (Mitomo, 2005).

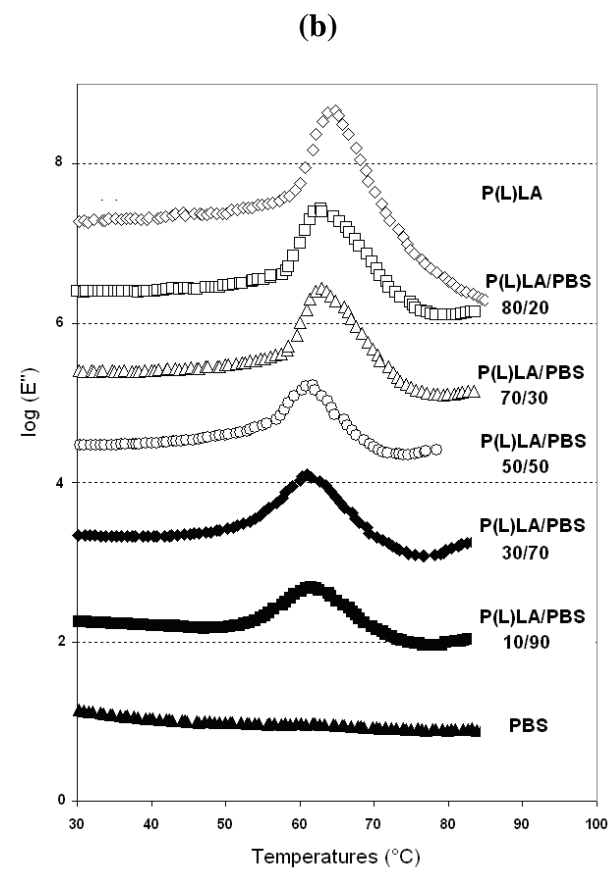
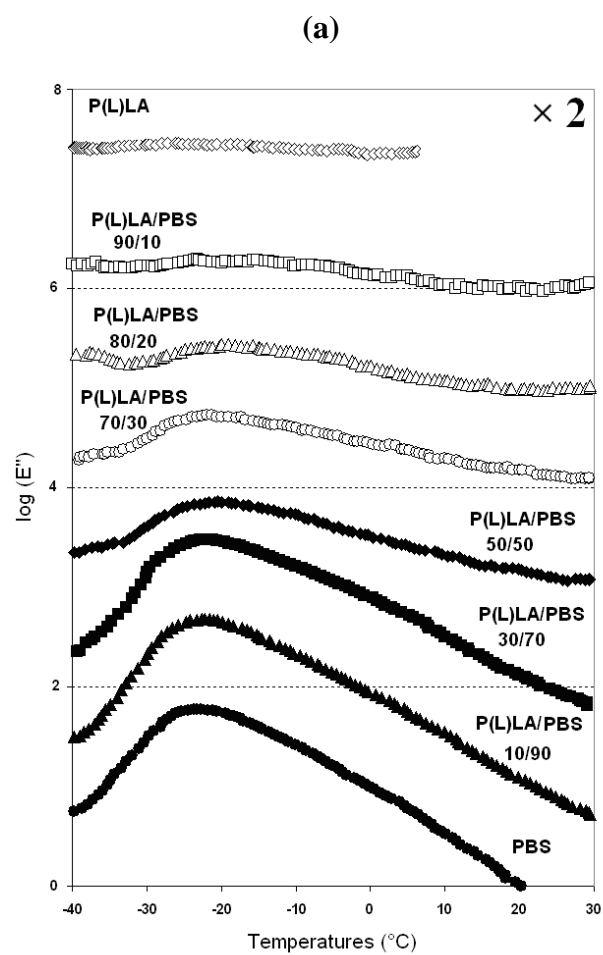
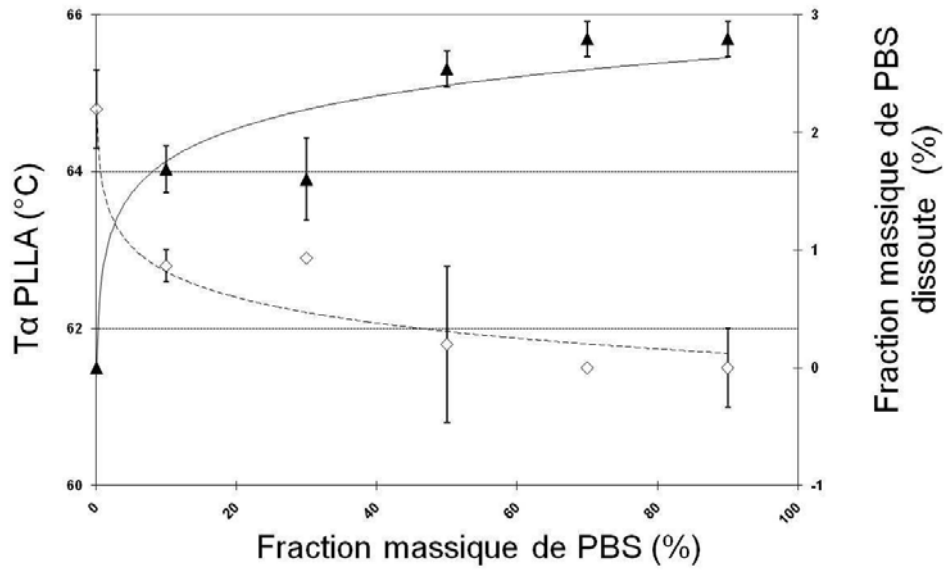


Figure III.15 : $\log(E'')$ dans le domaine de (a) $T_{\alpha}(\text{PBS})$ et (b) $T_{\alpha}(\text{PLA-U})$ en fonction de la température pour les mélanges PLA-U/PBS: (\diamond) PLA (\square) 90/10 (Δ) 70/30 (\circ) 50/50 (\diamond) 30/70 (\blacksquare) 10/90 (\blacktriangle) PBS

(a)



(b)

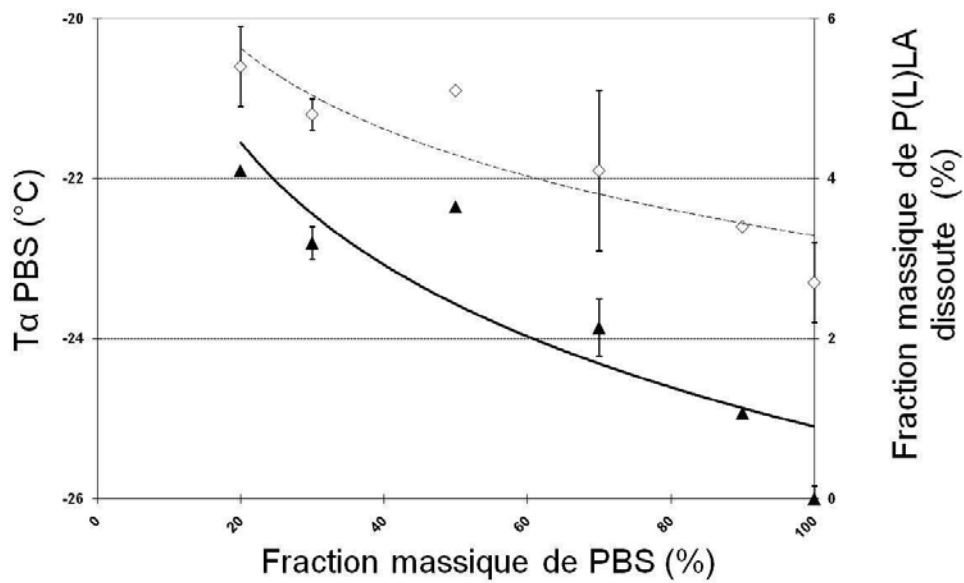


Figure III.16: a) T_{α} (PLA-U) (\diamond) et b) T_{α} (PBS) (\diamond) déterminées par caractérisation thermomécanique autour de T_v à partir des variations de $\log(E'')$ et fractions massiques respectivement de PBS et de PLA-U théoriquement dissout lorsqu'ils sont dispersés dans les phases riches, en fonction de la composition des mélanges

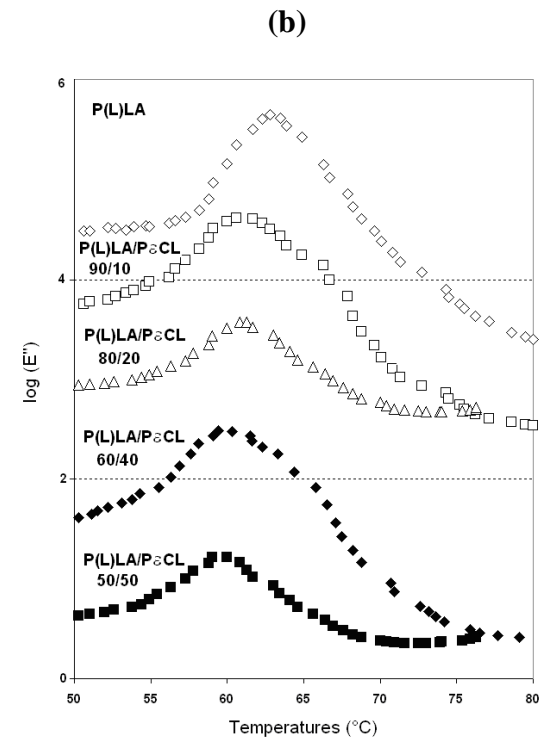
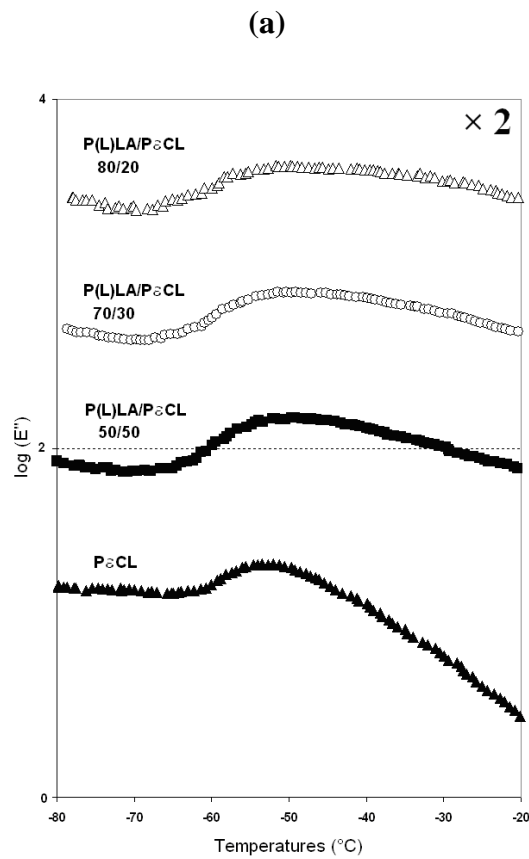


Figure III.17 : $\log(E'')$ dans le domaine de (a) $T_{\alpha}(\text{P}\square\text{CL})$ et (b) $T_{\alpha}(\text{PLA-NW})$ en fonction de la température pour les mélanges PLA-NW/P \square CL (\diamond) PLA-NW (\square) 90/10 (Δ) 80/20 (\circ) 70/30 (\blacklozenge) 60/40 (\blacksquare) 50/50 (\blacktriangle) P \square CL

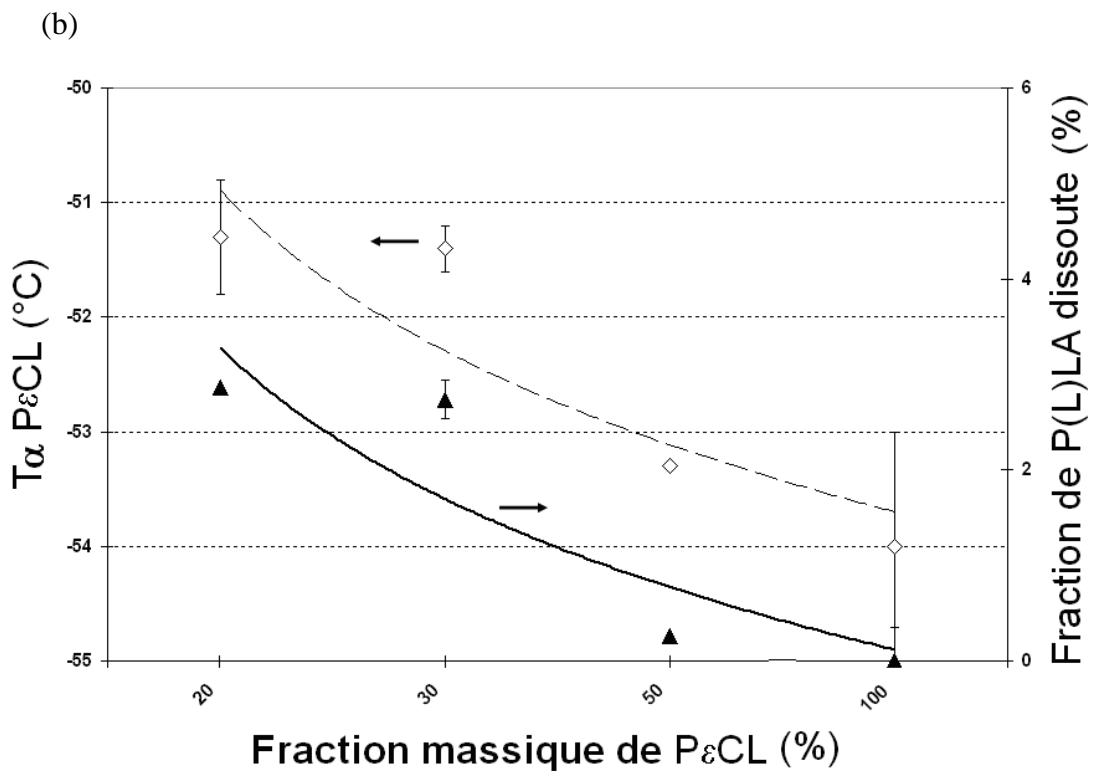
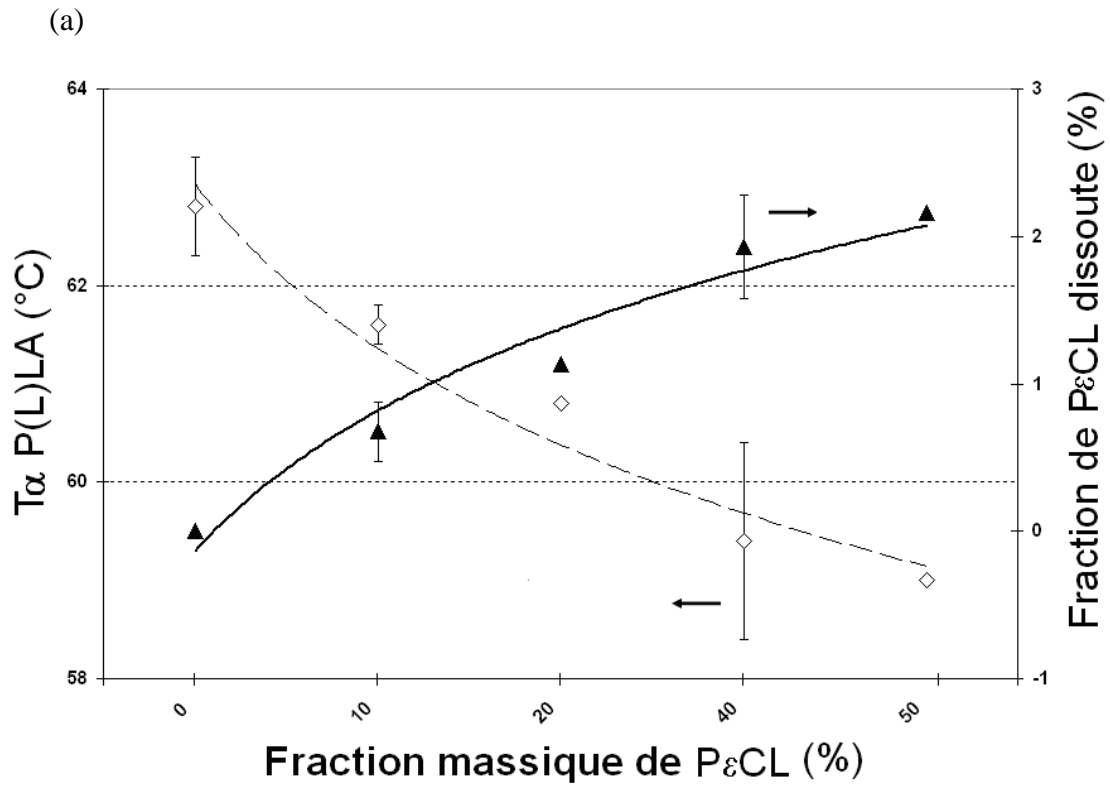


Figure III.18 : a) T_{α} (PLA-NW) (\diamond) et b) T_{α} (P \square CL) (\diamond) déterminées par caractérisation thermomécanique autour de T_v à partir du suivi de $\log(E'')$ et fractions massiques respectivement de PBS et de PLA-NW théoriquement dissoute lorsqu'ils sont dispersés dans les phases riches, en fonction de la composition des mélanges

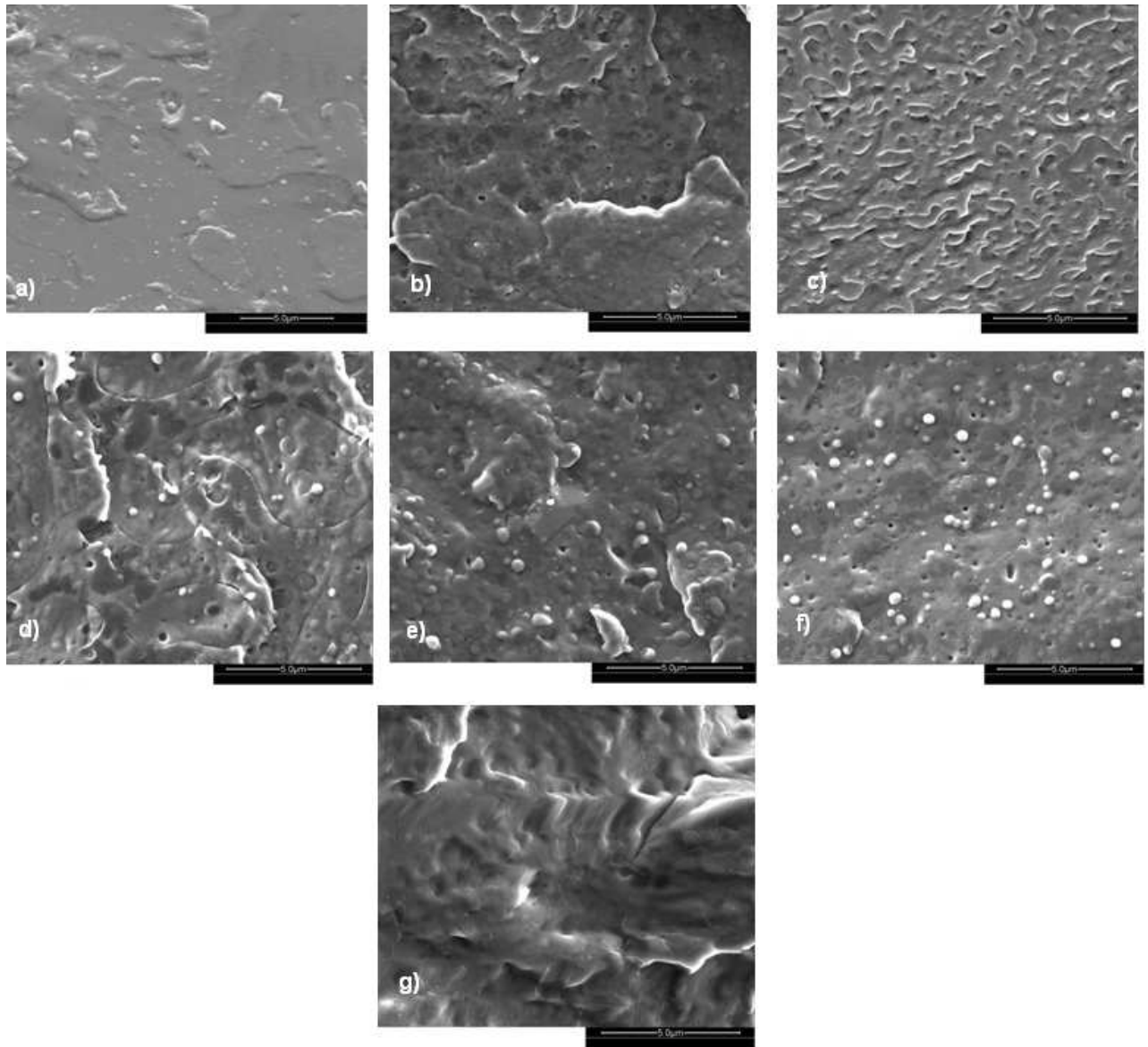
II.2.4. Suivi de la morphologie

Les observations microscopiques par ESEM des mélanges PLA/PBS et PLA/PεCL sont présentées en Figure III.19 et II.20. Un bon degré de mélange est obtenu entre les phases polymères.

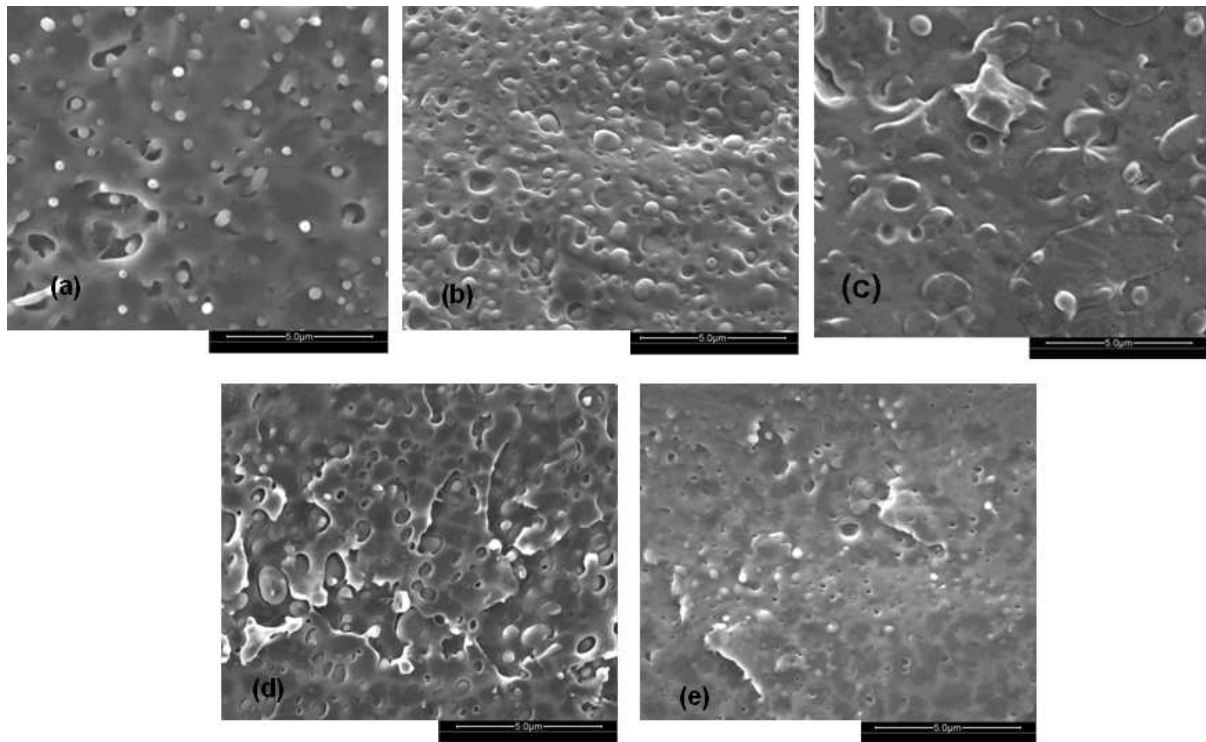
Pour les mélanges contenant moins de 50 % en masse de PBS ou de PεCL, la microstructure des mélanges est caractérisée par des inclusions sphériques relativement faibles de PBS dans une phase continue de PLA. Les diamètres des particules augmentent avec le taux de PBS de 0,3 μm pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 90/10 à 0,9 μm pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 70/30. Ces particules apparaissent comme étant isolées les unes des autres pour tous les mélanges sauf pour le mélange 50/50 où une morphologie bi-phasique complexe est observée. Au-delà de 50 % en masse de PBS, des inclusions sphériques de PLA dans une phase continue de PBS sont observées. La taille des particules décroît avec le taux d'incorporation de PBS de 0,6 μm pour le mélange PLA-U/PBS m/m 30/70 à 0,3 μm pour le mélange PLA-U/PBS m/m 10/90.

Pour les mélanges à base de PεCL, la microstructure est caractérisée par des inclusions sphériques relativement faibles de PεCL dans une phase continue de PLA. Les diamètres des particules augmentent avec le taux de PεCL de 0,3 μm pour les mélanges PLA-NW/PεCL m/m 90/10 à 0,6 μm pour les mélanges PLA-NW/PεCL m/m 50/50. Tout comme pour les mélanges à base de PBS, ces particules apparaissent isolées les unes des autres.

Tous les mélanges possèdent une morphologie caractéristique des mélanges immiscibles où les interfaces sont abruptes, montrant la faible adhésion des PLA avec le PBS et la PεCL. Ces observations sont en corrélation avec les résultats DSC et ceux de caractérisations thermomécaniques près de T_v . Quoi qu'il en soit, le fait qu'un bon degré de mélange puisse être obtenu entre le PLA et le PBS ou le PLA et la PεCL malgré leur immiscibilité, peut être corrélé à leurs coefficients d'expansion qui sont très proches en valeur ainsi qu'à leurs coefficients totaux de solubilité qui ont des différences inférieures à l'unité (*Park, 1992*).



**Figure III.19 : Observations ESEM des barres haltères de traction injectées à base des mélanges PLA-U/PBS, après fracture sous azote liquide
(a) PLA; (b) 90/10; (c) 70/30; (d) 50/50; (e) 30/70; (f) 10/90; (g) PBS**



**Figure III.20 : Observations ESEM des barres haltères de traction injectées à base des mélanges PLA-NW/PCL, après fracture sous azote liquide
(a) 90/10; (b) 80/20; (c) 70/30; (d) 60/40; (e) 50/50**

II.2.5. Caractérisation rhéologique à l'état fondu des mélanges PLA-U/PBS

Deux tests préliminaires sont réalisés sur nos échantillons :

- Le vieillissement à fréquence constante : $6,28 \text{ rad.s}^{-1}$ ($2\pi / \text{s}$)
- Un test de linéarité, à l'aide d'un balayage en contrainte, à fréquence de sollicitation constante (10 rad/s)

La tenue au vieillissement des polyesters étudiés est concluante pour tous les échantillons, même pour des durées de plus de 25 min. Cela montre également que les conditions de séchage sont suffisantes pour prévenir tout type de dégradation liée à la présence d'eau.

Les réponses viscoélastiques linéaires des mélanges sont déterminées en mesurant le module de conservation G' et le module de perte G'' , afin de vérifier que les tests sont réalisés dans une région viscoélastique linéaire. En outre, pour les constituants des mélanges, purs, la linéarité est vérifiée jusqu'à 5% de cisaillement.

Les différentes études sur le comportement rhéologique à l'état fondu de mélanges de polymères se basant sur l'étude de leurs structures et de leurs caractéristiques thermodynamiques montrent que les mélanges peuvent être divisés en quatre familles (*Utracki, 1989*). Les tracés des viscosités, à vitesse ou fréquence constante, en fonction de la composition des mélanges, rendent possible ce classement. Utracki a souligné que cette méthode de classement devait être basée sur les mesures des viscosités à cisaillement nul ou des viscosités à contrainte constante (*Utracki, 1983*). Quoiqu'il en soit, lorsqu'aucun de ces paramètres n'est disponible, d'autres données rhéologiques fonction de la composition des mélanges peuvent être également utilisées comme par exemple la viscosité dynamique ou la viscosité continue. Les quatre types de systèmes pouvant être rencontrés sont les suivants :

- Les mélanges dont la viscosité suit une loi d'additivité logarithmique ($\log \eta_i = \phi_i \log \eta_i$ où η est la viscosité et ϕ est la fraction volumique du mélange)
- Les mélanges dont la viscosité est supérieure à la loi d'additivité logarithmique, appelés les mélanges à déviation positive (MDP)
- Ceux où la tendance inverse est observée : les mélanges à déviation négative (MDN)
- Et la catégorie restante, où les deux phénomènes peuvent être observées en fonction de la composition du mélange, et qui sont appelés les mélanges à déviation positive-négative (MDPN)

Généralement les mélanges qui ont des viscosités qui suivent la loi d'additivité logarithmique sont des systèmes miscibles (*Tayyab, 2007*). Les MDP correspondent à des mélanges homogènes miscibles ou des mélanges hétérogènes ayant de fortes interactions inter-domaines (conduisant à des systèmes compatibles ou complètement immiscibles). Les MDN sont reliés à des mélanges hétérogènes où les interactions sont faibles (qu'ils soient miscibles ou immiscibles). Enfin, les systèmes intermédiaires qui appartiennent au MDPN sont des mélanges hétérogènes pour lesquels il y a une transition de la nature même des interactions, en fonction de la composition des mélange (interactions faibles vers fortes, ou l'inverse). Deux cas sont rencontrés sous la dénomination MDPN (les mélanges à déviation positive-négative) ou MDNP (les mélanges à déviation négative- positive), voir Figure III.21). Enfin plus rarement, d'autres systèmes ont été décrits dans la littérature, dont le comportement plus complexes, ne correspond à aucune des familles décrites ci-dessus.

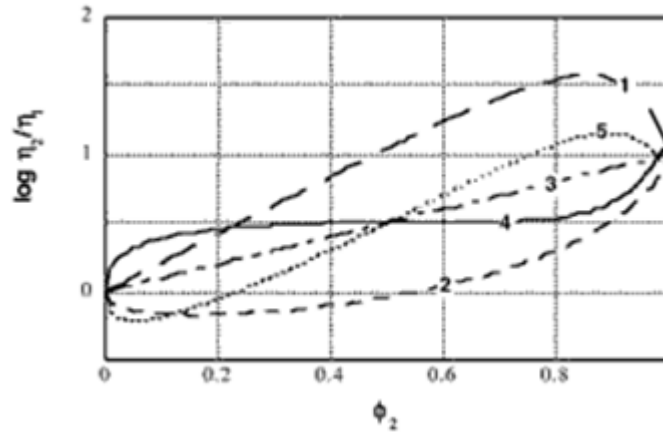


Figure III.21 : Représentation des principaux systèmes de mélanges pouvant être rencontrés, avec (1) MDP; (2) MDN; (3) loi d'additivité logarithmique; (4) MDPN; (5) MDNP (Utracki,1991)

La Figure III.22 représente les modules de conservation en fonction du module de perte du PLA-U, du PBS et de leurs mélanges à 170 °C.

Pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 80/20, 60/40 et 50/50, le module de conservation en cisaillement G' présente un épaulement caractéristique d'un comportement rhéo-fluidifiant pour les régions de forte fréquence de cisaillement, montrant l'existence de temps de relaxation relativement longs. Dans le cas des mélanges, ces mécanismes de relaxation sont généralement attribués aux phénomènes de recouvrement des nodules de polymères déformés suite à l'application de forces hydrodynamiques. En d'autres termes, il s'agit d'un phénomène qui ne peut être observé pour les homopolymères, et qui est relié à la relaxation de nodules vers une forme sphérique d'origine, suite à un cisaillement de faible fréquence. L'intensité du phénomène est typiquement à la fois proportionnelle à la taille et au nombre des nodules de polymères dispersés (Tucker, 2002). Plus les nodules sont petits et nombreux, plus le phénomène, relié aux surfaces spécifiques, est intense. Cependant, bien que le suivi de G' soit sensible à la morphologie, cette grandeur n'est pas corrélable aux observations microscopiques et n'est donc pas utilisée pour caractériser le degré de dispersion d'un mélange de polymère (Yokohara, 2008). Par ailleurs, la présence de nodules dans une matrice n'a que peu d'influence sur le module de perte en cisaillement G'' .

La Figure III.23 montre le suivi des viscosités dynamiques complexes pour les mélanges PLA-U/PBS à 170 °C. Le PLA, le PBS ainsi que les mélanges PLA-U/PBS 40/60, 30/70 et 20/80 suivent un comportement Newtonien sur la gamme de fréquence testée, alors que les mélanges PLA-U/PBS 80/20, 60/40 et 50/50 présentent une forte baisse de viscosité

complexe aux faibles fréquences de cisaillement. Pour toutes les fréquences, la viscosité complexe du PLA est supérieure à celle du PBS et des mélanges.

La Figure III.24 représente la viscosité complexe du PLA, du PBS et de leurs mélanges à 170 °C et pour une fréquence de 0,05 rad/s. Dans ces conditions, la viscosité complexe des mélanges suit approximativement un modèle PNDDB. Les mélanges PLA-U/PBS m/m 80/20, 60/40 et 50/50 ont des viscosités complexes supérieures à la loi d'additivité logarithmique alors que au-delà de 50 % en masse de PBS, les viscosités sont inférieures à cette loi. De plus, pour les mélanges contenant de fortes proportions de PBS, la viscosité complexe respecte la loi d'additivité logarithmique, suggérant que les mélanges PLA-U/PBS m/m 20/80 et 10/90 sont miscibles à l'état fondu. Ainsi ces résultats montrent que le PLA et le PBS sont immiscibles à l'état fondu pour la plupart des compositions des mélanges sauf pour les compositions contenant de fortes fraction de PBS qui permet de conclure à une miscibilité des deux composants.

La variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à 170 °C pour les différentes compositions des mélanges est présentée dans la Figure III.25. Les polymères purs ainsi que les mélanges PLA-U/PBS m/m 20/80 et 10/90 présentent un plateau aux faibles vitesses de cisaillement, tendant vers des valeurs limites correspondant aux viscosités à cisaillement nul. Pour tous les mélanges, la viscosité en cisaillement décroît en fonction de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Ces phénomènes sont particulièrement intenses pour les mélanges PLA-U/PBS m/m 80/20, 60/40, 50/50 et 40/60. Des comportements similaires ont déjà été observés pour des mélanges de polyesters aliphatiques à base de P ϵ CL (*Kister, 1998*), PBS et PLA (*Bhatia, 2007*). La Figure III.25 représente également les valeurs des viscosités en cisaillement continu à 170 °C pour tous les mélanges, pour une vitesse constante de 0,05 s⁻¹. L'évolution semble suivre un modèle PNDDB, tout comme pour la viscosité complexe, même si les points expérimentaux sont légèrement différents de la courbe théorique donnée en Figure III.21 - courbe 1 (*Utracki, 1983*). De même, pour les mélanges contenant un fort taux de PBS, on peut conclure à une miscibilité à l'état fondu car les points semblent parfaitement alignés avec la loi d'additivité logarithmique. Ainsi il semble que les mélanges PLA-U/PBS m/m 20/80 et 10/90, uniquement, soient miscibles à l'état fondu et que le système PLA-U/PBS possède un comportement complexe.

En conclusion sur cette partie, on peut dire que les résultats de rhéologie à l'état fondu corroborent partiellement ceux de caractérisation thermo-mécanique réalisés au voisinage de la T_{α} . En effet, d'une part les variations de T_{α} mesurées par des caractérisations thermomécaniques, autour des T_{α} , indiquent que les mélanges PLA-U/PBS sont susceptibles

de subir une dissolution mutuelle de PLA et de PBS dispersés dans les phases riches. D'autre part, les caractérisations à l'état fondu soulignent que ces mélanges sont susceptibles d'être miscibles à l'état fondu. Pourtant, ces résultats ne sont pas complètement en accord. En effet, à l'état fondu, seuls les mélanges ayant une forte fraction de PBS semblent être miscibles aux fréquences de sollicitation testées. De plus, les mélanges ayant des compositions intermédiaires présentent de fortes variations dans la nature des interactions interphases mises en jeu. Les résultats montrent donc que les mélanges présentant les plus grandes interactions interphases sont les mélanges PLA-U/PBS contenant des fractions intermédiaires allant de 40 à 60 % en masse de PBS. De plus, nos résultats ne sont pas en accord avec ceux de Bhatia et al. pour qui les mélanges PLA-U/PBS suivent un modèle MDP et ont mis en évidence que les mélanges contenant de faibles quantités de PBS (fractions massiques inférieures à 20 % en masse) étaient miscibles (Bhatia, 2007). Dans l'étude de Bathia et al., les mélanges ont également été réalisés par extrusion et sur des matériaux de masses molaires comparables. Ces disparités peuvent être attribuées à la complexité du système PLA/PBS ainsi qu'à sa morphologie multiphasique (Wuk Park, 2002), mais aussi aux faibles fréquences de sollicitation testées ici. Une étude complémentaire est nécessaire. Par exemple, l'utilisation de la rhéologie capillaire, permettrait d'accéder à des fréquences de sollicitation plus élevées, et donc plus proches de celles observées en extrusion et en injection.

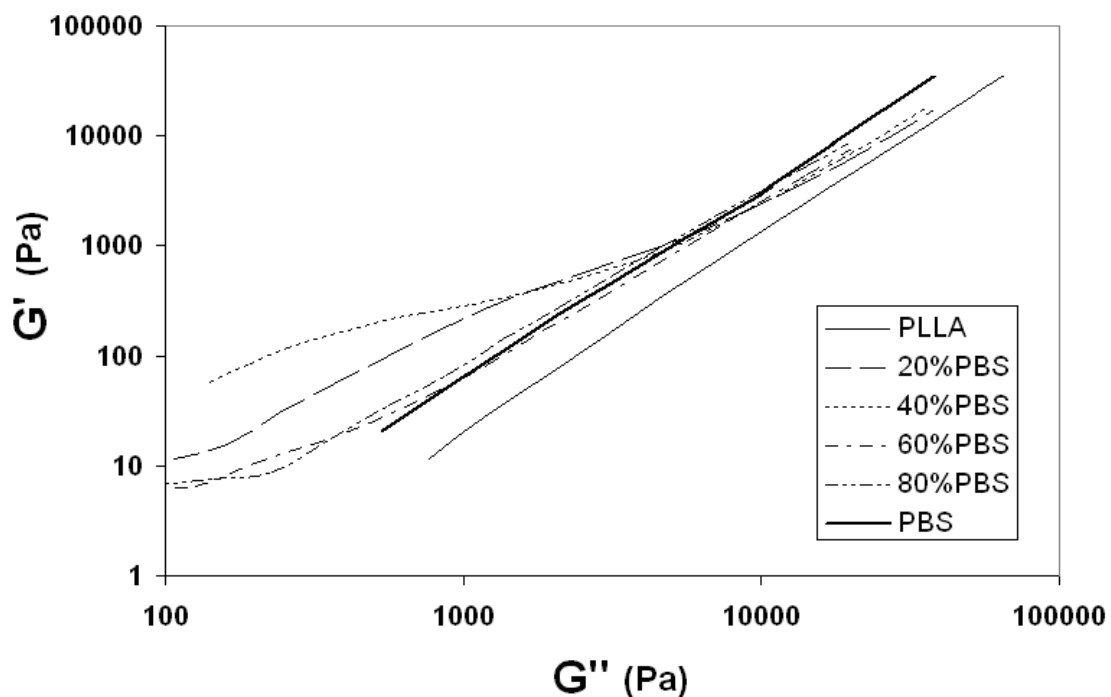


Figure III.22 : Module de conservation en fonction du module de perte à l'état fondu à 170 °C pour les mélanges PLA-U/PBS

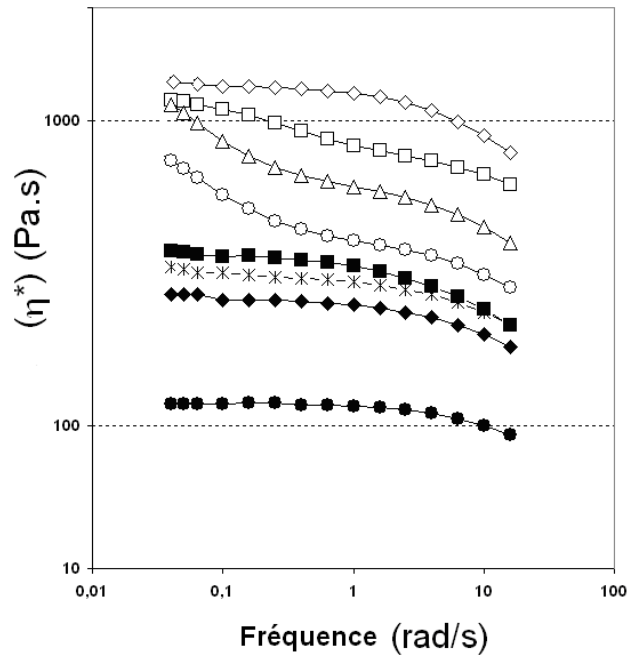


Figure III.23 : Viscosité complexe à 170°C, (◇) PLA; (□) 80/20; (Δ) 60/40; (○) 50/50; (×) 40/60; (◆) 30/70; (■) 20/80; (●) PBS

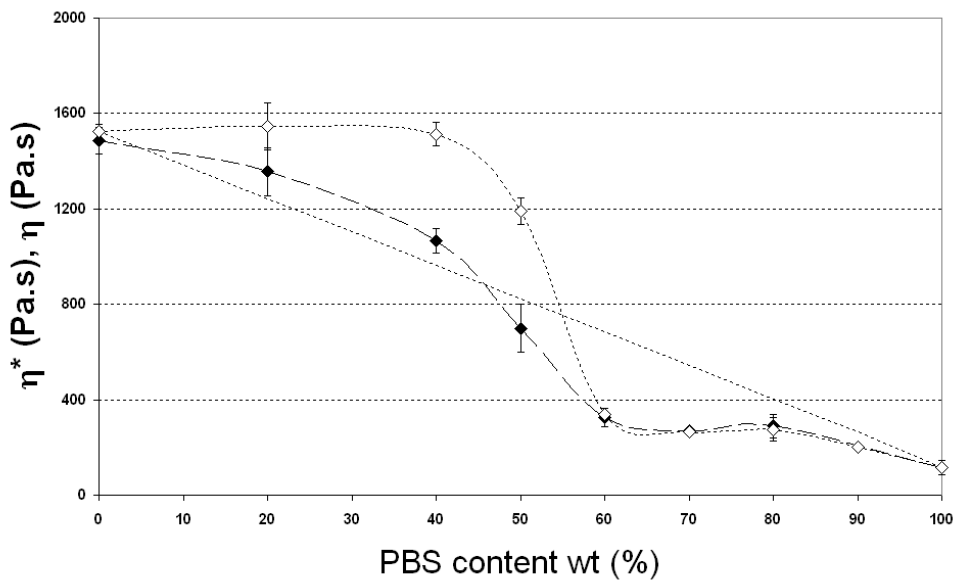


Figure III.24 : Viscosité en fonction du taux de PBS dans les mélanges PLA-U/PBS à 170°C, (◆) viscosité complexe pour un cisaillement de 0,05 rad/s; (◇) viscosité en cisaillement continu pour une fréquence de 0,05 s⁻¹; (...) loi d'additivité logarithmique

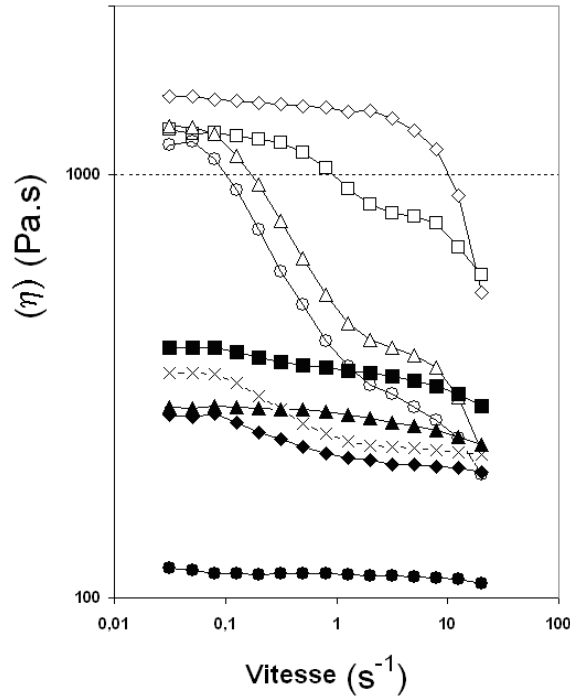


Figure III.25 : Viscosité continue en fonction de la vitesse de cisaillement à 170°C pour les mélanges PLA_U/PBS : (◇) PLA; (□) 80/20; (Δ) 60/40; (○) 50/50; (×) 40/60; (◆) 30/70; (■) 20/80; (▲) 10/90; (●) PBS

II.2.6. Etude des réactions de transestérification par IRTF et RMN, pour les mélanges PLA-U /PBS

II.2.6.1. Analyse par IRTF

Les spectres IRTF des mélanges PLA permettent d'identifier $\nu(\text{C}=\text{O})$ PLA et PBS à respectivement 1748 et 1720 cm^{-1} . Des études antérieures réalisées sur des mélanges PBS/PεCL et PLA/PεCL, ont observé de nettes variations de fréquences des pics carbonyles attribuées aux réactions de trans-estérification inter-chaîne entre les deux polymères (*Kister, 1998; John, 2002*) ainsi que des variations d'intensité reliées au greffage radicalaire en présence de peroxydes (*Semba, 2006*). Le PLA et le PBS purs donnent deux pics distincts au niveau des carbonyles (Figure III.32). Pour évaluer la possibilité d'une trans-estérification, les pics des groupements carbonyles normalisés sont comparés à ceux simulés à partir des pics normalisés des homopolymères, en les pondérant en fonction de la composition des mélanges selon l'Equation III.4 :

$$A_{\text{mélange}}^{\text{modélise}} = \chi_{P(L)LA} A_{P(L)LA}^{\text{expérimental}} + \chi_{PBS} A_{PBS}^{\text{expérimental}} \quad (\text{Eq.III.4})$$

Avec : $A_{mélange}^{modélise}$ l'intensité modélisée du groupement carbonyle, $A_{P(L)LA}^{expérimental}$,
 $A_{PBS}^{expérimental}$ l'intensité normalisée du groupement carbonyle du PLA et du PBS, $\chi_{P(L)LA}$
et χ_{PBS} les fractions molaires des deux constituants.

Les pics modélisés pour les groupements carbonyles sont légèrement plus larges que ceux des homopolymères mais très proches de ceux obtenus expérimentalement. Ce résultat indique qu'aucune trans-estérification ne se produit de façon significative entre les deux composants. Cependant, dans le cas des mélanges PLA-U/PBS 60/40 et 40/60, la contribution du PBS dans le pic carbonyle expérimental semble légèrement plus importante que celle obtenue par modélisation. En conclusion, les spectres expérimentaux ne montrent aucun déplacement de pic ou variation significative de leur intensité qui pourrait être reliés à des réactions spécifiques entre le PLA et le PBS.

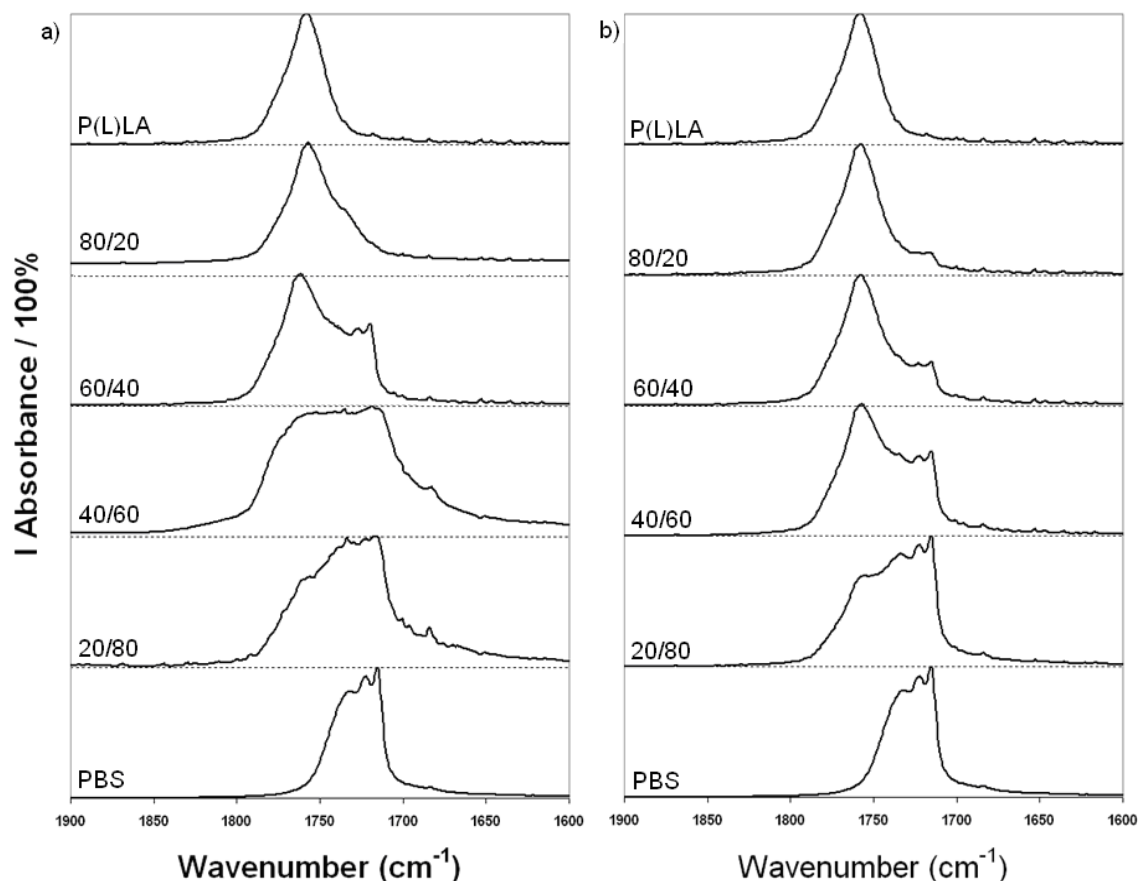


Figure III.26 : Bandes d'absorption des groupements carbonyle pour le PLA-U , le PBS, et leurs mélanges a) spectres expérimentaux ; b) spectres modélisés

II.2.6.2. Analyse par RMN

L'estimation de réactions d'échange pouvant se produire à l'état fondu a été évaluée par RMN ^1H et ^{13}C (résultats non présentés). Les réactions d'inter-change sont rapides à l'état fondu (*McAlea, 1986, Kugler, 1987, MacDonald, 1991*). Par exemple, elles ont été observées dans le cas de mélanges de polyesters aromatiques en l'absence de tout catalyseur (*Droscher, 1981, Droscher, 1982*). Ces travaux concluent que les réactions d'inter-change pouvaient être catalysées par les groupements carboxyliques terminaux. De plus, des études récentes menées sur des mélanges à l'état fondu PBS/PεCL ont montré l'apparition de nouveaux pics par RMN ^1H et ^{13}C (*John, 2002*). Dans notre cas, aucun nouveau pic n'a été observé, suggérant qu'aucune réaction de trans-estérification inter chaînes ne se produit de façon significative entre nos composés. Ce résultat peut a priori être attribué aux courts temps de séjour dans nos conditions de mise en forme.

II.2.7. Etude de l'effet des conditions de mélange sur les mélanges PLA-NW/PεCL

Afin de tenter d'améliorer la résilience des mélanges PLA-NW/PεCL, plusieurs paramètres d'extrusion sont évalués : le profil de vis, les températures et la vitesse de rotation des vis. Bien que les conditions utilisées dans le début de cette étude ont pour avantage de limiter la dégradation des polyesters (faible température, faible temps de séjour, faible cisaillement) ainsi que d'obtenir de bons degrés de mélange sans mettre en jeu des énergies trop importantes, des conditions plus sévères devraient permettre de mieux mélanger des composés aux viscosités très différentes. Seuls les mélanges PLA-NW/PεCL m/m 80/20 sont testés sur l'ensemble de ces conditions.

Pour ce faire, deux profils de vis sont testés sur une extrudeuse d'une longueur de 900 mm. Le deuxième profil étant plus cisailant que celui utilisé jusqu'ici puisque une zone de malaxage ayant un pas de 25 mm est rajoutée. Par ailleurs, une deuxième extrudeuse, d'une longueur de 1200 mm est également testée. Pour les deux conditions de mélange, plusieurs températures sont testées 170, 200 et 240 °C.

Le Tableau III.7 résume les variations des principales propriétés mécaniques en fonction de la variation des conditions de mélange et montre l'absence d'effets significatifs issus de l'étape de mélange. La résilience, pourtant très sensible à la dégradation des polymères, ne semble pas fonction non plus des temps de séjour, de la vitesse de cisaillement ainsi que des températures d'extrusion, contrairement à ce qui était attendu. On peut supposer

que l'étape d'injection puisse niveler les effets de dispersions éventuellement atteints lors de l'étape d'extrusion, et que, dans une grande mesure, la résilience de ces matériaux puisse être fixée par l'étape de mise en forme. Une étude de mise en forme par compression à froid aurait été souhaitable, afin d'espérer pouvoir conserver les éventuelles améliorations de morphologie. Aucune étude détaillée n'a cependant été réalisée sur l'étape d'injection, afin de faire varier significativement la résilience des matériaux finaux.

**Tableau III.9: Etude de l'effet des principaux paramètres de mélange sur les propriétés mécaniques du mélange PLA-NW/P_eCL m/m
80/20**

Profil de vis	Température (°C)	Vitesse de rotation	Module de Young (MPa)		Contrainte au seuil (MPa)		Elongation à la rupture (%)		Résilience (kJ/m ²)	
900mm-1	170	250	2820	+/- 15	54	+/- 5,1	7,3	+/- 1,1	19,3	+/- 3,1
900mm-1	200	250	2915	+/- 31	58	+/- 3,9	6,2	+/- 1	18,4	+/- 2,1
900mm-1	240	250	2832	+/- 25	56	+/- 2,2	5,5	+/- 0,2	19,8	+/- 4,2
900mm-2	170	250	2816	+/- 18	55	+/- 3,5	7,6	+/- 3,1	20,9	+/- 5,1
900mm-2	200	250	2825	+/- 57	62	+/- 8,8	6,7	+/- 3,2	22,7	+/- 3,2
900mm-2	240	250	2823	+/- 62	51	+/- 3,2	6,5	+/- 3,1	18,8	+/- 8,1
900mm-2	240	280	2813	+/- 86	58	+/- 3,8	6,3	+/- 2,2	19,7	+/- 9,2
900mm-2	240	300	2840	+/- 75	61	+/- 4,8	7,2	+/- 3,2	21,5	+/- 4,2
900mm-2	240	320	2910	+/- 39	56	+/- 5,9	5,3	+/- 2,1	22	+/- 6,1
1200mm	170	250	2908	+/- 10	55	+/- 3,1	8,4	+/- 3,1	19,3	+/- 8,1
1200mm	200	250	2816	+/- 15	58	+/- 1,1	5,5	+/- 1,1	20,5	+/- 8,1
1200mm	240	250	2856	+/- 49	55	+/- 1,2	6,7	+/- 2,5	22,3	+/- 9,5

II.2.8. Conclusion

Dans cette partie, les mélanges PLA-U/PBS et PLA-NW/PεCL ont été étudiés avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées. L'évolution des modules d'Young en fonction du taux de mélange a été étudiée à l'aide de modèles mécaniques simples, en prenant en compte les cristallinités des composants du mélange PLA-U/PBS. La variation des températures de fusion a indiqué une interaction thermodynamique entre le PLA, le PBS et la PεCL, en phase cristalline, alors que les observations microscopiques ont indiqué une morphologie caractéristique des mélanges immiscibles.

Les caractérisations par DSC et diffraction des rayons X n'ont pas démontré l'existence d'interactions particulières en phase cristalline mais ont suggéré que le PBS et la PεCL à l'état fondu puissent accélérer la cristallisation du PLA.

Les caractérisations thermomécaniques autour de la T_v ont montré que tous les mélanges présentent deux T_α à des positions proches de celles des composants purs, indiquant une immiscibilité en phase amorphe. Quoiqu'il en soit, les déplacements des T_α en fonction des fractions des mélanges ont suggéré une compatibilité partielle mutuelle pour tous ces composants. Ce phénomène a été maximal pour le PLA-U dans les mélanges contenant peu de PBS. Le calcul des coefficients de solubilité des trois composants utilisés indique que l'origine de ces interactions en phase amorphe puisse être de nature thermodynamique puisque, même si les trois coefficients de solubilité sont voisins, ceux du PLA et du PBS sont les plus proches.

Les résultats de caractérisations rhéologiques ont suggéré une certaine miscibilité à l'état fondu entre le PLA-U et le PBS, qui pourrait expliquer également les résultats observés en phase amorphe.

Finalement les réactions d'échange ont été évaluées à l'aide des spectroscopies infrarouge et RMN ^1H et ^{13}C et ont indiqué l'absence de réactions de trans-estérification.

Certains mélanges présentent un intérêt tout particulier pour la suite de cette étude, en particulier le mélange PLA-U/PBS m/m 40/60 et le mélange PLA-NW/PεCL w :w 80/20 dont les résiliences et les modules d'Young ont des ratios très intéressants. Quoiqu'il en soit des tests de compatibilisation réactive sont réalisés dans les paragraphes suivants afin d'améliorer les propriétés mécaniques initiales, mais aussi la tenue au vieillissement de ces mélanges.

III. Etude et amélioration de la tenue au choc de mélanges réactifs à base de PLA

La réalisation de mélanges réactifs a pour objectif d'améliorer la compatibilité entre les composants afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques, en particulier leur résilience, avec pour contrainte principale, dans le cas des polymères biodégradables, la conservation de leur biodégradabilité. De plus, il a été montré qu'une mauvaise compatibilité peut engendrer une faible tenue à l'eau dans le cas de mélanges de polyesters (*Tsuji, 1997*). Dans le but de compatibiliser un mélange PLA/PεCL, deux approches sont testées, d'une part l'additivation d'agents de polycondensation, et d'autre part, la réticulation sous rayons gamma de monomères photo-réticulants. Dans les deux cas, les réactions recherchées aux interfaces, susceptibles d'abaisser la résilience des matériaux, peuvent être accompagnées de réactions de réticulation ou de branchement.

III.1. Mélanges PLA/PεCL en présence d'agents de polycondensation

Les mélanges PLA-NW/PεCL sont additivés de différents polymères fonctionnels ainsi qu'à un master-batch. Ces polymères fonctionnels peuvent être caractérisés par leurs groupements réactifs. Dans le cas du SMAG, du LTD et du MM-SMAG, il s'agit de fonctions époxy, alors que pour le PMAH, il s'agit de groupements anhydride maléique. Afin de compatibiliser le mélange, l'objectif de ces manipulations est de parvenir à faire réagir les bouts de chaîne des deux composants avec un même agent réactif. Les taux d'incorporation des agents réactifs sont inspirés de la littérature, ainsi que de tests préliminaires en malaxeur, où l'évolution du couple a été suivie à la fois pour du PLA et pour des mélanges PLA/PεCL. Les taux d'incorporation retenus sont de 1% pour le SMGA et le MM-SMAG (*Randall, 2009; Nangeroni, 2009; Pilla, 2009*), 1 et 3% pour le PMAH (*Bhardwaj, 2007*) et de 5% pour le LTD (*Brulé, 2007*).

III.1.1. Propriétés mécaniques

Les Figures III.27 et III.28 donnent les propriétés mécaniques des mélanges PLA-NW/PεCL m/m 80/20 en fonction du taux d'incorporation et de la nature des polymères fonctionnels additivés. Les résultats montrent que les valeurs moyennes des modules d'Young ne sont pas statistiquement différentes du mélange PLA/PεCL m/m 80/20 pour les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-MM-SMGA-1 et 80/20-PMAH-1 (Figure III.27). De plus, les valeurs moyennes de la contrainte au seuil sont légèrement supérieures à celles du mélange PLA-

NW/PεCL m/m 80/20, pour les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-1, suggérant que la phase PLA, majoritaire puisse être hautement branchée. En revanche, dans le cas des mélanges 80/20-PMAH-3 et 80/20-LTD-5, le module d'Young et la contrainte au seuil sont abaissés. Cela peut être issu d'une compatibilisation efficace entre les composants ou simplement de l'effet de l'incorporation de polymères de faible module d'Young en plus grandes quantités (PMAH et LTD). La comparaison des contraintes seuil des mélange 80/20-SMGA-1 et 80/20-MM-SMGA-1 montre que le deuxième mélange conduit à une dispersion des résultats importante probablement.

L'élongation à la rupture augmente faiblement avec l'incorporation de polymères fonctionnels. Des valeurs maximales, de l'ordre de 15% sont atteintes pour les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-3 et 80/20-LTD-5, contre 10% pour le mélange vierge. La résilience des trois mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 est significativement supérieure à celle du mélange PLA-NW/PεCL m/m 80/20. Dans le cas du mélange 80/20-PMAH-3, les barres choc ne cassent pas et sont simplement tordues par les différents marteaux testés.

Ces résultats suggèrent donc que les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 puissent être compatibilisés puisque leurs modules d'Young sont abaissés et leurs élongations à la rupture ainsi que leurs résiliences sont augmentées. Par ailleurs, les faibles variations des modules d'Young, ainsi que les variations des contraintes seuil et des élongations à la rupture indiquent que de forts taux de branchement puissent se produire au sein de la phase PLA.

En conclusion à ces caractérisations mécaniques, il faut noter que les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 sont particulièrement intéressants pour notre étude principalement en ce qui concerne leur bonne ductilité, mais aussi pour la faible perte de module d'Young observée (de 5, 3 et 8 % respectivement).

Les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 sont retenus pour être testés en vieillissement hygrothermique dans le chapitre 4. Cependant, pour que cette approche soit valable, ces mélanges devraient être caractérisés au niveau de leur biodégradabilité dans la mesure où ils incorporent des agents de branchement pouvant éventuellement entraîner des réticulations (*Quynh, 2007*). De plus, la toxicité à court terme en compost du SMGA et du PMAH n'est pas connue et devrait également être évaluée.

III.1.2. Propriétés thermiques

Le Tableau III.8 donne les propriétés thermiques des différents mélanges. Deux pics de fusion sont observés pour l'ensemble des mélanges. Les résultats montrent que les

températures de fusion ne sont pas significativement modifiées. Les taux de cristallinités de la P ϵ CL sont peu modifiés sauf pour le mélange 80/20-MM-SMGA-1, pour lequel une chute de 18 °C est observée. Cette observation peut être reliée à une certaine réticulation de la phase P ϵ CL en présence des polymères fonctionnels.

Cependant, ces résultats ne corroborent pas tout à fait les conclusions des essais mécaniques qui peuvent être reliés à de forts taux de branchement en présence de SMAG et surtout de PMAH. L'utilisation du SMGA dans le PLA est à présent bien documentée, cependant les effets sur l'évolution de la cristallinité se contredisent selon les auteurs (*Mihai, 2010 ; Corre, 2010*).

Des références plus anciennes, issues d'études sur le PET, ont montré que l'ajout de SMGA augmente le taux de cristallinité lorsque ce dernier est incorporé en faibles quantités (allongement de chaîne principalement, pour des taux massiques d'incorporation inférieurs à 1%) (*Randall, 2009; Nangeroni, 2009; Pilla, 2009*), alors que pour des taux d'incorporation légèrement plus importants, l'effet inverse est observé (branchements de chaînes, pour des taux massiques supérieurs à 1%) (*BASF, 2010 ; Villalobos, 2006*).

Concernant l'utilisation du PMAH dans le PLA, peu de références traitent ce sujet, et ces dernières n'observent pas d'évolution de la cristallinité (*Bhardwaj, 2007; Pilla, 2010*). Dans le cas du mélange 80/20 SMGA-1, la baisse significative de cristallinité de la P ϵ CL, pourrait cependant jouer un rôle dans l'augmentation de la résilience.

Il semble donc que les variations des propriétés mécaniques ne puissent être expliquées par un seul type de mécanisme, et que, de plus, ces mécanismes puissent être différents en fonction du polymère fonctionnel utilisé.

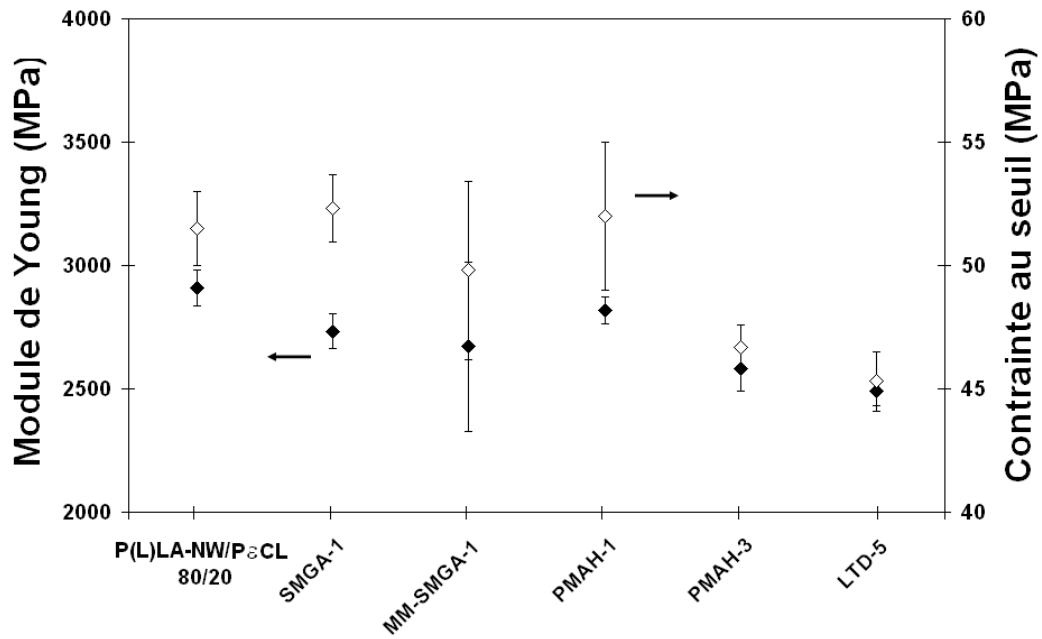


Figure III.27 : Module d'Young (◇) et contrainte au seuil (◆) des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation et de la nature des polymères fonctionnels additivés.

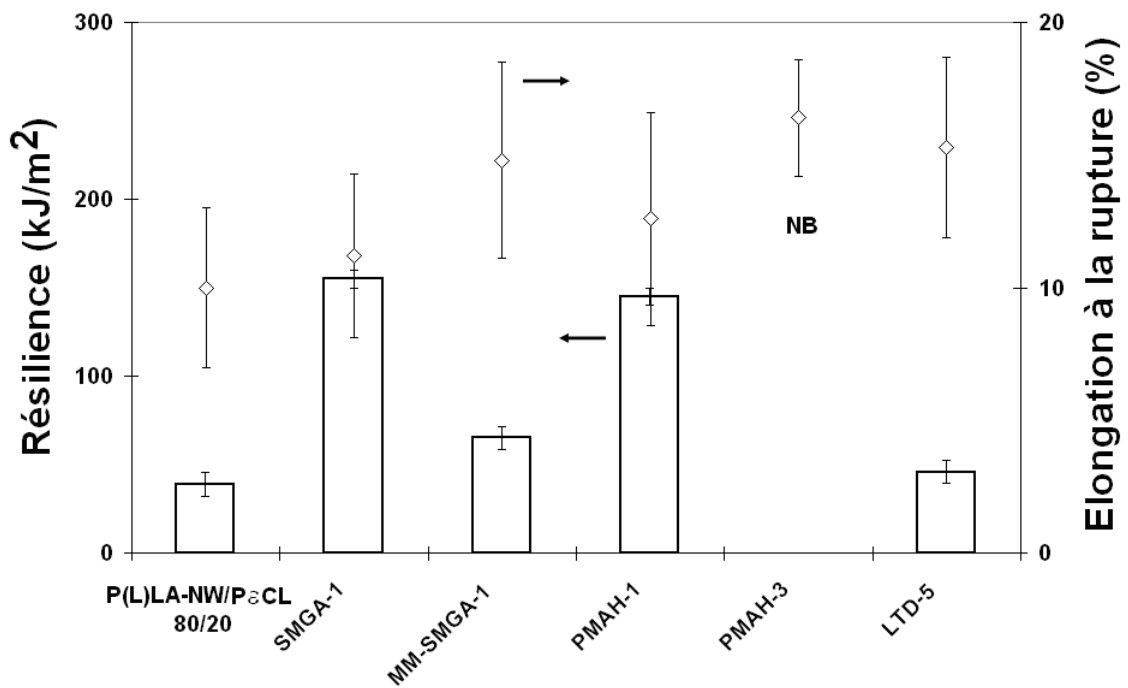


Figure III.28 : Elongation à la rupture en traction (◇) et résilience des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation et de la nature des polymères fonctionnels additivés.

Tableau III.10 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/PεCL

Composition des mélanges PLA-NW/PεCL (m:m)	PεCL				PLA-NW			
	Tf (°C)		χ _c (%)		Tf (°C)		χ _c (%)	
80/20	62,1	+/- 0,2	43,2	+/- 1,2	153,7	+/- 1	14,9	+/- 2,8
80/20 SMGA-1	60,8	+/- 0,25	25,2	+/- 2,2	151,8	+/- 2,4	12,5	+/- 2,9
80/20 MM-SMGA-1	63,5	+/- 0,8	39,8	+/- 3,3	152,5	+/- 3,5	13,9	+/- 3,5
80/20 PMAH-1	61,1	+/- 0,9	41,2	+/- 1,9	154,5	+/- 4,2	15,2	+/- 3,9
80/20 PMAH-3	62,4	+/- 0,5	40,1	+/- 4,2	153,2	+/- 5,4	14,1	+/- 1,25
80/20 LTD-5	65,1	+/- 0,7	44,2	+/- 1,9	152,6	+/- 1,8	16,2	+/- 4,8

III.1.3. Comportement thermomécaniques au voisinage de la température de transition vitreuse

Seuls les mélanges 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 sont caractérisés. Afin de pouvoir visualiser au mieux les effets des polymères fonctionnels sur chacun des constituants, les mélanges SMGA-1, PMAH-1 et PMAH-3 ont été caractérisés. Les valeurs des courbes de $\log(E'')$ à proximité de la température de transition vitreuse de la PεCL sont multipliées par 5 de façon à rendre les variations plus visibles.

L'allure des courbes de $\log(E'')$ reste inchangée à proximité de $T_v(\text{PLA})$. Aucune baisse de $T_\alpha(\text{PLA-NW})$ n'est observée. Seul le mélange 80/20 non compatibilisé présente une T_α légèrement plus faible (61 °C) comparé à tous les autres systèmes (62,5 °C).

La courbe $\log(E'')$ à proximité de $T_v(\text{PεCL})$ est de faible intensité, ce qui peut être relié à la forte cristallinité de la PεCL, ainsi qu'à la faible fraction de PεCL dans les mélanges. De plus, $T_\alpha(\text{PεCL})$ semble évoluer très significativement en fonction du type de polymère fonctionnel utilisé. Pour le mélanges 80/20-SMGA-1, la variation de $\log(E'')$ au niveau de T_α est très comparable à celle du mélange vierge. Or si ce mélange était complètement miscible, la variation de $T_\alpha(\text{PεCL})$ théorique, calculée à l'aide de l'équation de Fox, serait supérieure à

70 °C. Ainsi, ces résultats suggèrent la co-existence de deux phénomènes, d'une part la compatibilisation des composants et d'autre part la réticulation de la P ϵ CL.

Le mélange 80/20-PMAH-1 présente une courbe $\log(E'')$ différente de celle du mélange vierge, le pic relatif à la transition principale de la phase P ϵ CL étant en effet bien plus large que celui du mélange vierge. La $T_{\alpha}(P\epsilon CL)$ du mélange 80/20-PMAH-1 est identique à celle du mélange vierge, indiquant l'absence de compatibilisation ou de branchement. Ces résultats mis en parallèle indiquent qu'une seule phase est modifiée.

Le mélange 80/20-PMAH-3, présente une courbe $\log(E'')$ assez similaire à celle du mélange vierge mais l'extrémum est significativement déplacé vers les plus hautes températures (-41 °C contre - 54 °C pour $T_{\alpha}(P\epsilon CL)$ du mélange vierge) suggérant un effet compatibilisant. Cependant, le fait que la $T_{\alpha}(PLA-NW)$ ne soit pas abaissée montre qu'il peut s'agir plutôt de branchement de la phase P ϵ CL que d'une compatibilisation des deux phases. Par ailleurs, dans l'hypothèse où la phase PLA-NW serait dissoute dans les phases riches en P ϵ CL, à l'aide du PMAH, la fraction dissoute serait alors de 15% contre environ 1% dans le cas du mélange vierge. L'intensité maximale de $\log(E'')$ relatif à $T_{\alpha}(P\epsilon CL)$ est légèrement plus faible que celle du mélange vierge, ce qui ne peut être relié à une variation de cristallinité de la phase P ϵ CL, cette dernière étant plus faible. L'éventuelle obtention de forts taux de branchement de la phase P ϵ CL pourrait expliquer ce résultat également.

Ainsi les résultats de caractérisation thermomécanique, à proximité des températures de transition vitreuse, des mélanges réactifs ne mettent en évidence aucune réaction de compatibilisation entre le PLA et la P ϵ CL en phase amorphe. Cependant, l'évolution de l'allure des courbes de $\log(E'')$ pour la phase P ϵ CL indique que les branchements soient principalement situés dans la phase P ϵ CL pouvant éventuellement être accompagnés de réactions aux interfaces entre le PLA-NW et la P ϵ CL, en particulier pour le mélange 80/20-PMAH-3. Les caractérisations en CES n'ont pas permis de conclure sur ces hypothèses puisque il n'a pas été possible d'extraire de façon sélective la phase P ϵ CL de la phase PLA et les pics d'éluion des deux composés sont superposés, de plus dans le cas du SMGA, les filtres se bouchent indiquant la présence de réticulations.

Le fait que la phase P ϵ CL semble plus sensible à l'adjonction de polymères fonctionnels que le PLA, peut avoir plusieurs origines, l'une physique et l'autre chimique. D'une part, il est possible d'imaginer que lors de la réalisation des mélanges en extrusion, une grande partie des polymères fonctionnels puissent migrer préférentiellement dans la phase P ϵ CL, de plus faible viscosité. Par ailleurs, dans l'hypothèse où la P ϵ CL posséderait plus de groupements acides par macromolécules que le PLA, elle pourrait statistiquement réagir préférentiellement avec le groupement époxy du SMGA. De même si la P ϵ CL possédait plus

de groupements hydroxyles, elle serait susceptible de réagir préférentiellement avec le PMAH. Cependant, l'hypothèse concernant les réactions chimiques ne permet pas de rendre compte de l'amélioration de la résilience des mélanges puisque à la fois le SMGA et le PMAH ont une influence significative sur les propriétés mécaniques des mélanges. De plus, la caractérisation des groupements fonctionnels des bouts de chaînes n'a pas été réalisée.

Le fait que les résiliences des mélanges réactifs soient améliorées implique qu'il y ait pourtant des réactions de comptabilisation entre les deux phases ou une variation de leurs morphologies. Dans la suite, l'étude de l'effet des polymères réactifs sur la morphologie est présentée.

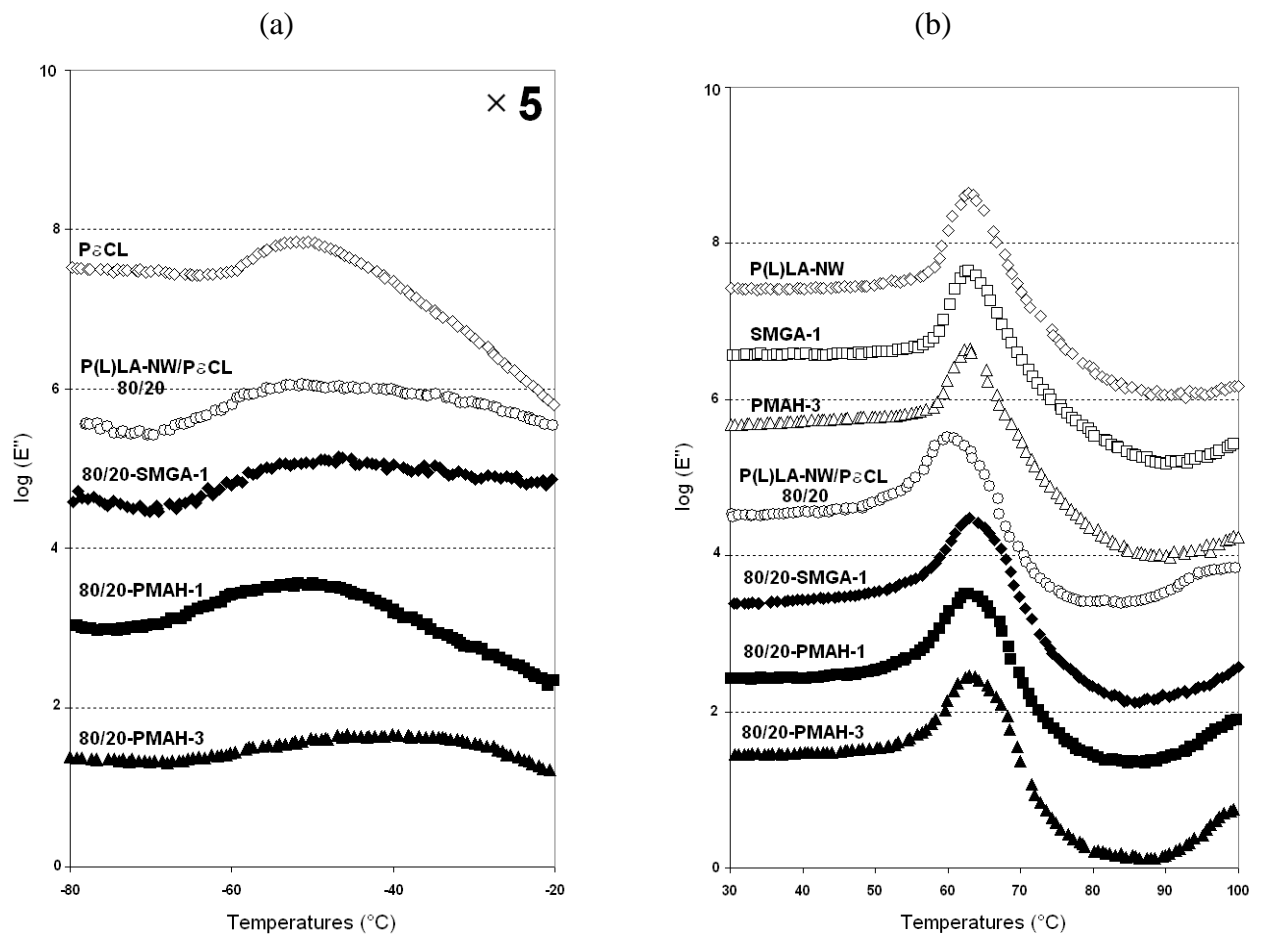


Figure III.29 : $\log(E'')$ dans le domaine de (a) $T\alpha(P\text{CL})$ et (b) $T\alpha(\text{PLA-NW})$ en fonction de la température pour les mélanges à base de polymères réactifs : (\diamond) PLA-NW (\square) SMGA-1 (Δ) PMAH-3 (\circ) PLA-NW/PCL m/m 80/20 (\blacklozenge) 80/20-SMGA-1 (\blacksquare) 80/20-PMAH-1 (\blacktriangle) 80/20-PMAH-3

III.1.4. Suivi de la morphologie

Les observations microscopiques par MEB-E des mélanges sont présentées dans la Figure III.30. Les clichés montrent des morphologies hétérogènes et significativement différentes de celles du mélange PLA-NW/PεCL m/m 80/20 vierge. En effet, le mélange 80/20-SMGA-1 présente une morphologie caractérisée par des nodules de petites tailles ainsi que par des structures allongées de plus grande taille. Les mélanges 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 présentent des nodules de PεCL bien moins uniformes que ceux du mélange vierge, allant 1 à 4 μm. De plus, la texture de la PεCL, est modifiée par rapport à celle du mélange vierge (Figure III.31). Ces clichés montrent une texture différente des nodules dispersés dans les mélanges 80/20-PMAH-3 pouvant correspondre soit à de la PεCL modifiée par branchement, soit à des domaines contenant de très petits nodules de PεCL au sein d'une matrice de PLA riche en PMAH. Pour des mélanges renforcés au choc, l'effet de la morphologie sur la résilience est caractérisé par la taille des nodules au sein de la phase continue. De façon générale, de gros nodules donnent des résiliences plus faibles que de petits nodules (*Wilbrink, 2001 ; Thio, 2002 ; Argon, 2003*), toutefois, ni la taille des particules ni la fraction volumique en élastomère ne peuvent caractériser à elles seules le renforcement au choc d'une matrice thermoplastique. Wu a proposé un critère morphologique efficace pour caractériser ce renforcement au choc (*Wu, 1985*), il s'agit de la **distance interparticulaire** qui correspond à l'épaisseur de matrice confinée entre deux particules voisines.

Cependant au regard de ces études, les observations microscopiques des mélanges PLA/PεCL ne permettent pas d'expliquer pleinement l'évolution de la résilience. En effet, l'amélioration de la résilience devrait être accompagnée d'une possible compatibilisation du PLA et de la PεCL, ainsi que, d'autre part, d'une augmentation de la dispersion des nodules de faible module d'Young. Bien que certains clichés des mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 montrent des interfaces plus diffuses que celles du mélange vierge (Figure III.31), suggérant une possible compatibilisation interfaciale, il semble que la majorité des interfaces restent franches, suggérant une très faible compatibilité entre les constituants. De plus, la variation des distances interparticulaires ne peut être interprétée en l'absence d'une étude plus complète sur les mélanges PLA/PεCL. Les résultats MEB-E ne permettent donc pas de conclure sur l'existence de réactions interfaciales. Cependant l'effet de la morphologie sur les propriétés mécaniques des mélanges est démontré. Afin de comprendre si l'obtention de ces morphologies est uniquement issue de variations du ratio de viscosité entre le PLA et la PεCL, ou de branchements au sein de la PεCL, les mélanges sont également caractérisés par rhéologie à l'état fondu.

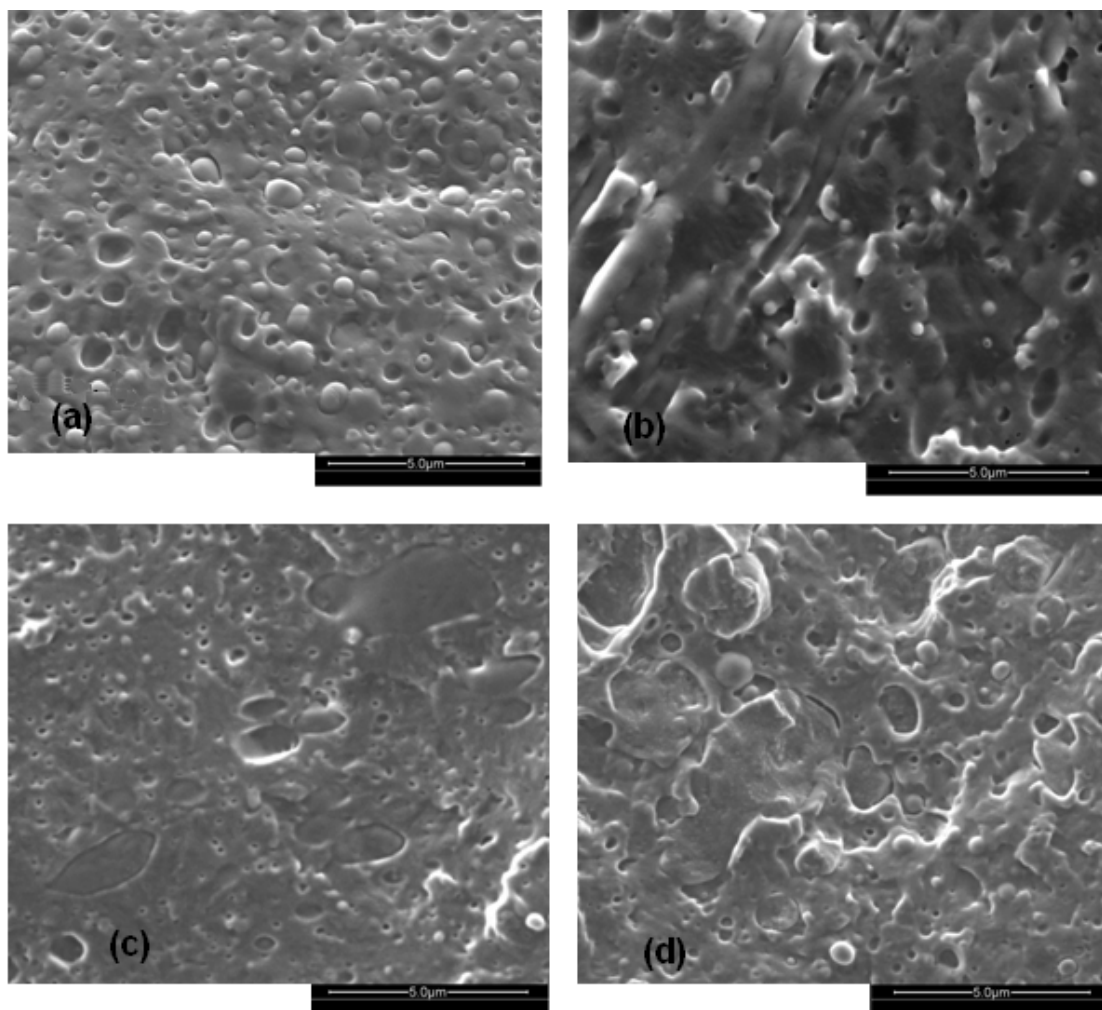


Figure III.30 : Clichés de MEB-E d'échantillons fracturés sous azote liquide PLA-NW/PCL m/m 80/20 (a), 80/20-SMGA-1 (b), 80/20-PMAH-1 (c) 80/20-PMAH-3 (d)

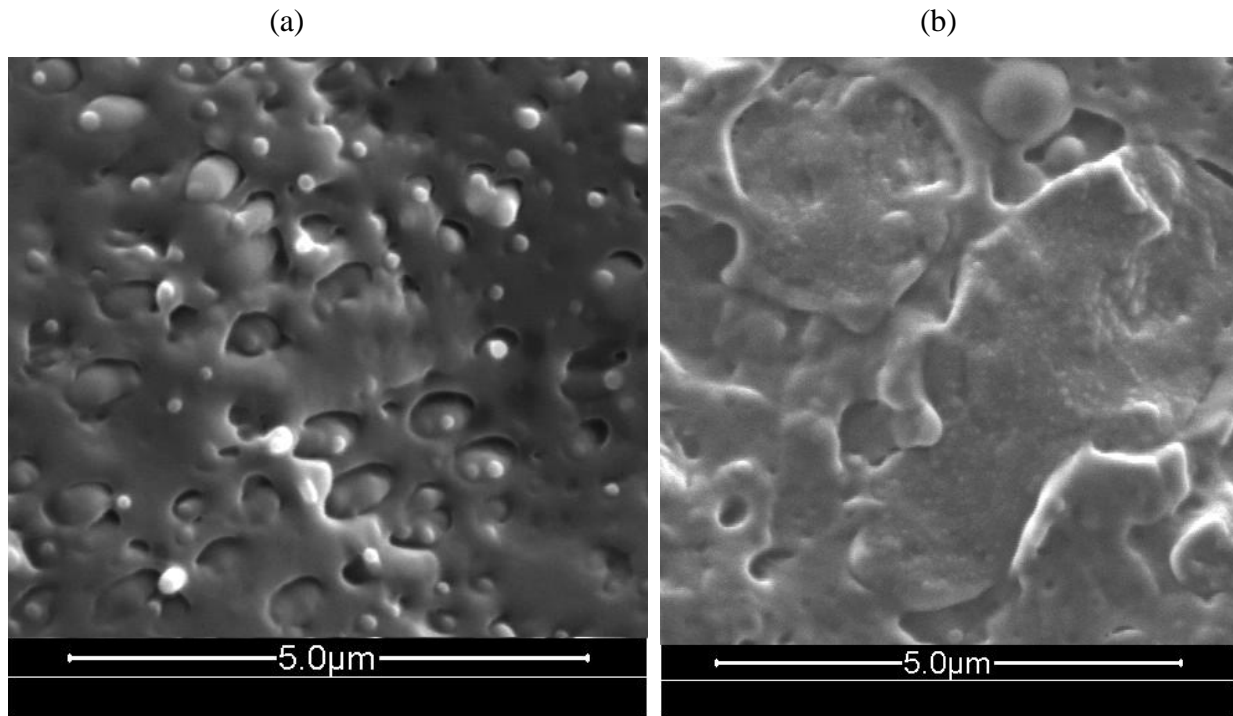


Figure III.31 : Agrandissements de clichés de MEB-E d'échantillons fractures sous azote liquide des mélanges PLA-NW/P \square CL m/m 80/20 (a) et 80/20-PMAH-3 (b)

III.1.5. Caractérisation rhéologique

Dans la Figure III.32, le mélange vierge PLA-NW/PeCL m/m 80/20 et les mélanges réactifs, présentent un comportement pseudo-plastique, avec un plateau Newtonien aux faibles fréquences de cisaillement, suivi d'un comportement rhéo-fluidifiant aux hautes fréquences. La Figure III.33 montre que la PeCL a un comportement quasi-Newtonien sur l'ensemble de la gamme de fréquence de cisaillement. Il apparaît également, sur la Figure III.32, que pour le mélange vierge et le mélange 80/20-PMAH-3, le module de conservation est supérieur au module de perte (comportement liquide) alors que pour le mélange 80/20-SMGA-1 le module de perte est supérieur au module de conservation sur l'ensemble de la gamme de fréquence testée (comportement solide). Par ailleurs, pour le mélange 80/20-SMGA-1 les courbes G' et G'' sont très rapprochées par rapport à celles des autres mélanges, indiquant que la mobilité des chaînes est fortement réduite en fondu. Ces résultats indiquent donc bien que dans cette proportion, le SMGA se comporte comme un agent de branchement et non un agent allongeur de chaînes (*Villalobos, 2006*). Les Figures III.33.a et III.33-b décrivent respectivement les viscosités dynamiques et continues des mélanges réactifs à 170 °C. Les conclusions sont assez similaires selon que l'on se place en conditions dynamiques ou continues. De plus, l'allure des courbes obtenues dans les deux cas étant assez similaire à

celle du mélange vierge on peut faire l'hypothèse que les mélanges réactifs peuvent être mis en forme par injection dans les mêmes conditions que les composants purs. La Figure III.33.a montre que pour toutes les fréquences la viscosité complexe du mélange vierge est supérieure à celles des mélanges réactifs à base de PMAH. De plus, la viscosité complexe est abaissée en fonction du taux d'incorporation de PMAH indiquant un effet compatibilisant avec la P ϵ CL à l'état fondu. En outre, dans le cas du mélange 80/20-SMGA-1, la viscosité mesurée est très supérieure à celle du mélange vierge ainsi qu'à celle du PLA-NW pur. Ce résultat indique un fort taux de branchement dû à la présence de SMGA sur la phase PLA continue. La pente de la courbe indique également que ce mélange est très proche de son point de gel ce qui indique un fort taux de branchement.

L'explication de ces différences, d'un point de vue quantitatif, peut trouver son origine dans la mesure du nombre de liaisons formées pour chaque mélange. En l'absence de mesures expérimentales de ces taux, une estimation du nombre théorique de liaisons formées dans chacun des mélanges peut être effectuée. Pour cela, on utilise le nombre de groupements fonctionnels par additif réactif ainsi que de la masse molaire des polyesters. Cette estimation ne tient compte ni de l'encombrement stérique des groupements réactifs des additifs ni de leurs réactivités respectives avec les groupements fonctionnels terminaux des polyesters. Les agents de polycondensation peuvent réagir uniquement avec les bouts de chaînes, alors que les monomères photo-réticulants peuvent réagir sur toute la longueur de la chaîne des polyesters. Dans les deux cas, les agents de réticulation sont les réactifs limitants. Dans la mesure où les polylactides utilisés sont supposés avoir été synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle, on suppose qu'ils contiennent un groupement hydroxyle terminal par macromolécule ainsi qu'un groupement acide terminal par macromolécule. Ainsi, dans cette hypothèse, la probabilité de réaction des fonctions poly-anhydride maléique avec les alcools terminaux des polyesters, est statistiquement équivalente à celle des fonctions époxyde du SMGA avec les acides terminaux des polyesters.

Les masses molaires des unités répétitives des polymères constituant le mélange, notées M , sont utilisées à la place des masses molaires moyennes en nombre des constituants. De plus, on utilise également la fonctionnalité moyenne de ces unités répétitive, notée f . Pour le PMAH $M = 347$ g/mol et $f = 1$ et pour le TAIC $M = 249$ g/mol et $f = 3$. La structure chimique du SMGA n'est pas exactement connue. Une approximation est donc effectuée afin d'estimer le nombre de fonctions réactives moyennes par macromolécules, on utilise la masse molaire de l'unité répétitive du polystyrène $M = 104$ g/mol et $f = 0,23 - 0,3$ (Villalobos, 2006). Le Tableau III.9 résume les résultats obtenus pour l'ensemble des additifs réactifs.

Les mélanges contenant 1 et 3 % TAIC peuvent théoriquement générer le plus grand nombre de liaisons chimiques. En outre, les mélanges à base d'agents de polycondensation sont quasiment tous équivalents, même si dans le cas du SMGA, une certaine indétermination persiste due à la méconnaissance de la structure chimique de ce polymère fonctionnel.

Tableau III.11 : Estimation des nombres de liaisons chimiques pouvant théoriquement être formées pour chaque mélange

	PMAH	PMAH	SMGA	TAIC	TAIC
ω : fraction massique (%)	1	3	1	1	3
Nombre moyen de groupements réactifs par unité répétitive	1	1	0,2 - 0,3	3	3
Quantité d'additif pour 1 g (10^{-5} mol)	2,9	8,7	9,6	4,0	1,2
Nombre de groupements fonctionnels total pour 1 g (10^{-5} mol)	2,9	8,7	2,2 - 2,9	12,1	36,2

Cependant, en théorie, les mélanges à base de PMAH peuvent donner lieu à un nombre légèrement plus grand de branchements, que celui à base de SMGA. Ce résultat impliquerait que les mélanges à base de PMAH présentent des viscosités plus élevées que celle du mélange à base de SMGA, ce qui n'est pas le cas. Ainsi, la comparaison de ces résultats aux mesures rhéologiques, permet de mettre en avant que la réactivité des groupements fonctionnels des agents de polycondensation doit jouer un rôle prépondérant dans l'obtention de nouvelles liaisons chimiques.

En conclusion, concernant les mélanges à base de PMAH, les résultats indiquent une possible compatibilisation à l'état fondu du PLA-NW et de la P ϵ CL, comme montré par caractérisations thermomécaniques à proximité de T_v , ainsi qu'au niveau de l'évolution de la résilience. Pourtant l'existence de forts taux de branchements ne peut être mise en évidence. Les résultats montrent également que le mélange 80/20-SMGA-1 subit des réactions de branchement, qui sont supposées être principalement localisées en phase PLA. Cependant cette conclusion n'est pas en accord avec les résultats de caractérisations thermomécaniques à proximité de T_v puisque aucun branchement de la phase amorphe du PLA, pourtant majoritaire, n'est observée. Ainsi l'hypothèse selon laquelle le branchement de la phase P ϵ CL puisse jouer également un rôle dans les variations de propriétés est envisageable. En outre

l'augmentation de la résilience de ce mélange implique l'existence d'autres mécanismes, tels que des réactions aux interfaces que nous échouons à mettre en évidence.

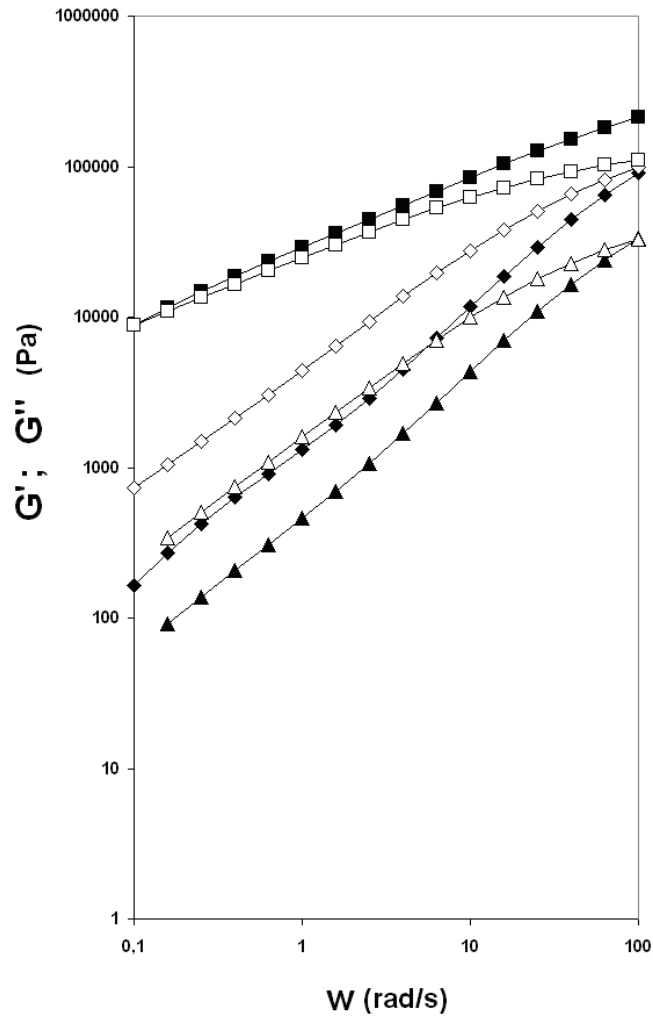


Figure III.32 : Module de conservation et module de perte en fonction de la fréquence de sollicitation à 170°C, PLA-NW/PCL m/m 80/20 G' (◇) et G'' (◆),80/20-SMGA-1 G' (□) et G'' (■); 80/20-PMAH-3 G' (△) et G'' (▲)

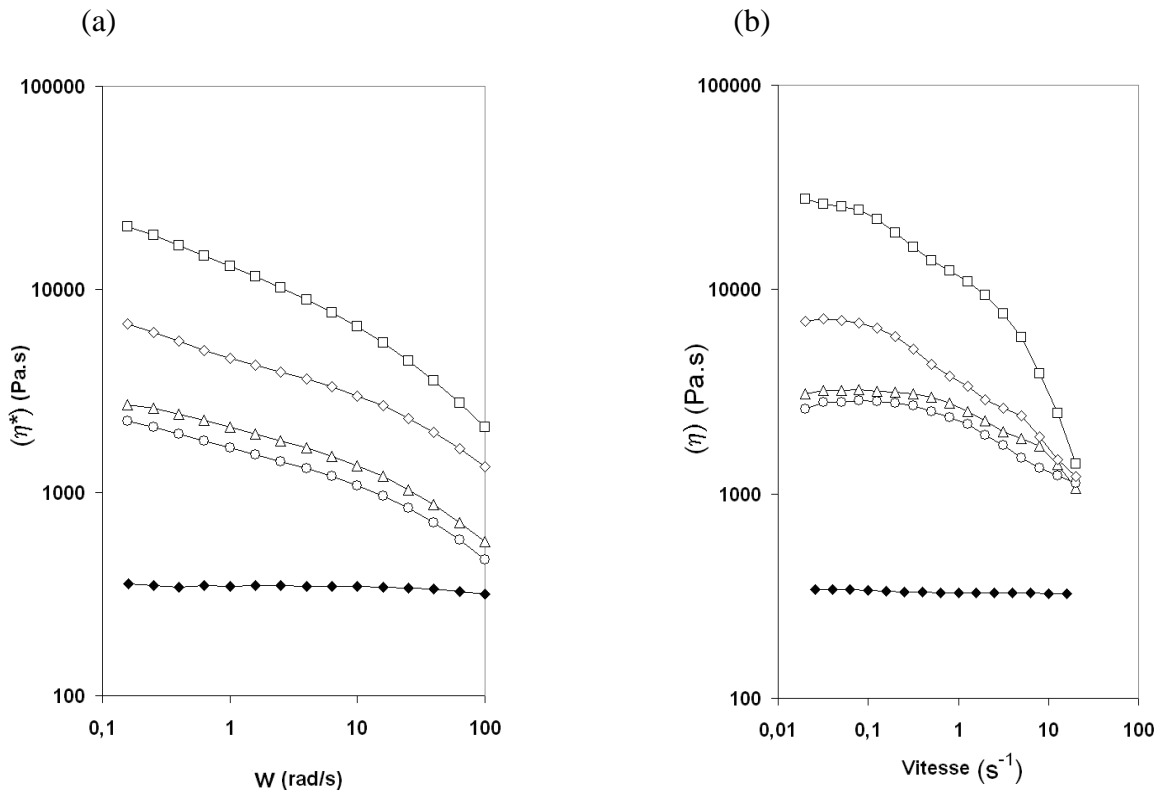


Figure III.33 : Viscosité complexe (a) et viscosité continue (b) à 170°C, PLA-NW/PCL (◇); 80/20-SMGA-1 (□); 80/20-PMAH-1 (Δ) ; 80/20-PMAH-3 (○) ; PCL (◆)

III.1.6. Etude de l'effet des conditions de mélanges PLA/PCL m/m 80/20 SMGA-1

Afin de tenter d'améliorer la résilience du mélange 80/20-SMGA-1, par le biais des conditions de mélange, l'effet de plusieurs paramètres a été étudié. Les profils d'extrusion sont modifiés (profil de vis et températures) ainsi que la vitesse de rotation des vis. Malgré la faible influence des paramètres de mélange sur les propriétés mécaniques, observée au paragraphe 2.2.2.7, cette étude vise l'augmentation de la réactivité des groupements époxy du SMGA. L'effet de la température et de l'augmentation des temps de séjour sur le taux de conversion de telles réactions est admis. Comme précédemment, deux profils de vis sont testés sur l'extrudeuse de 900 mm de longueur ainsi que plusieurs températures : 170, 200 et 240 °C.

Le Tableau III.10 résume les variations des principales propriétés mécaniques en fonction de la variation des conditions de mélange. Les résultats montrent peu d'effets sur les propriétés mécaniques. Cependant une diminution sensible de la résilience est observée en fonction de l'augmentation de la température en particulier. Trois causes peuvent être imaginées à ces variations, la dégradation, l'augmentation de cristallinité et/ou le branchement

du mélange en fonction de l'augmentation de température. L'étude du paragraphe 2.2.2.7 a montré la faible influence de la température sur l'évolution des mélanges PLA/PεCL, suggérant une faible dégradation dans nos conditions de mise en œuvre, même à 240 °C. L'influence de la température sur le taux de cristallinité (résultats non présentés) a montré au contraire une baisse de cristallinité des composants, en particulier pour la phase PεCL, suggérant de nouveau le branchement des deux phases. L'hypothèse du branchement de la phase continue reste donc la plus plausible. Cependant, il paraît également envisageable qu'un certain degré de dégradation puisse être responsable des variations de contrainte au seuil.

Tout comme dans le paragraphe 2.2.2.7, une étude complémentaire de mise en forme par injection, serait souhaitable pour conclure sur ces résultats (moulage par compression à froid, afin de s'affranchir d'un éventuel effet de nivellement dû à l'étape d'injection, optimisation des conditions d'injection, ...).

III.1.7. Conclusion sur l'utilisation d'agents de polycondensation dans des mélanges de polyesters aliphatiques

Dans cette partie, nous avons étudié des mélanges réactifs à base PLA-NW et de PεCL combinés avec des agents de polycondensation, avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées et la compréhension des mécanismes permettant d'y parvenir. L'évaluation des propriétés mécaniques montre que les proportions de SMGA et de PMAH testées, permettent d'atteindre des résiliences élevées dans nos conditions de mise en œuvre, la résilience la plus élevée étant obtenue pour le mélange 80/20-PMAH-3. Les observations microscopiques montrent que les variations des propriétés mécaniques peuvent être reliées à des variations morphologiques. Les mélanges à base de SMGA et de PMAH présentent en effet des structures hétérogènes caractérisées par des nodules de plus grosse taille que le mélange vierge.

Tableau III.12 : Etude de l'effet des principaux paramètres de mélange sur les propriétés mécaniques du mélange 80/20 SMGA-1

Profil de vis	Température (°C)	Vitesse de rotation	Module de Young (MPa)		Contrainte au seuil (MPa)		Elongation à la rupture (%)		Résilience (kJ/m ²)	
900mm-1	170	250	2733	+/- 71	52,3	+/- 1,4	11,2	+/- 3,1	155	+/- 5,3
900mm-1	200	250	2725	+/- 41	53,1	+/- 4,9	10,2	+/- 3,5	137	+/- 5,1
900mm-1	240	250	2732	+/- 52	52	+/- 2,5	12,5	+/- 4,2	139	+/- 3,2
900mm-2	170	250	2736	+/- 81	52,5	+/- 3,3	13,6	+/- 3,1	153	+/- 5,1
900mm-2	200	250	2735	+/- 51	53,5	+/- 1,8	9,7	+/- 2,2	135	+/- 2,2
900mm-2	240	250	2733	+/- 42	53,2	+/- 2,2	11,5	+/- 3,6	136	+/- 2,3
900mm-2	240	280	2723	+/- 36	53,4	+/- 1,8	12,3	+/- 5,2	130	+/- 3,2
900mm-2	240	300	2739	+/- 75	54,1	+/- 4,1	11,2	+/- 3,2	139	+/- 1,2
900mm-2	240	320	2710	+/- 59	54,1	+/- 1,5	10,3	+/- 2,2	141	+/- 4,1

De plus, dans le cas du mélange 80/20-PMAH-3, la texture de la phase dispersée indique une variation de morphologie pouvant correspondre soit à des nodules de P ϵ CL hautement branchés, soit à des nodules de PLA riches en PMAH et P ϵ CL dispersés au sein d'une matrice de PLA.

L'augmentation du module d'Young du mélange 80/20-SMGA-1 peut être expliquée par le branchement des composants du mélange. La baisse de module d'Young du mélange 80/20-PMAH-3 peut en revanche être reliée, d'une part à l'incorporation de 3 % en masse de PMAH dont le module d'Young est faible, et d'autre part, à la compatibilisation entre les deux polyesters aliphatiques du mélange.

Les caractérisations en DSC montrent que les agents réactifs ont un effet sur les cristallinités des composants. Le SMGA et le PMAH diminuent la cristallinité du PLA-NW et de la P ϵ CL alors que le LTD semble nucléer la cristallisation du PLA-NW.

Les caractérisations thermomécaniques autour de T_v ont mis en évidence que tous les mélanges réactifs sont immiscibles en phase amorphe dans la mesure où ces derniers possèdent deux T_α . L'absence de variation de $T_\alpha(\text{PLA})$ en mélanges avec les polymères fonctionnels ne permet pas de conclure sur la possibilité d'une réaction de compatibilisation entre les phases riches en PLA et la P ϵ CL. Les variations de $T_\alpha(\text{P}\epsilon\text{CL})$ indiquent pourtant que des réactions de branchement et de compatibilisation soient possibles avec le PMAH. La variation d'environ 13 °C de $T_\alpha(\text{P}\epsilon\text{CL})$ entre le mélange vierge et le mélange 80/20-PMAH-3 permet de calculer une variation théorique de miscibilité par compatibilisation de 15 % en masse de PLA-NW dans les phases riches en P ϵ CL.

Les résultats des caractérisations rhéologiques ont suggéré une certaine miscibilité à l'état fondu entre le PLA-NW et la P ϵ CL dans le cas des mélanges à base de PMAH. De plus, les variations de viscosité ont également montré l'existence de branchements dans les composants des mélanges contenant du SMGA. Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure sur l'existence de branchements dans les mélanges à base de PMAH ou sur la possible compatibilisation du PLA-NW et de la P ϵ CL par le SMGA.

Certains mélanges présentent un intérêt tout particulier pour la suite de cette étude, en particulier le mélange 80/20-SMGA-1 et le mélange 80/20-PMAH-3 dont les résiliences et les modules d'Young ont des ratios très intéressants. La tenue au vieillissement de ces mélanges est testée dans le chapitre 4. Dans le paragraphe suivant, une autre technique de compatibilisation réactive est évaluée en dispersant des monomères photo- réticulants dans un

mélange PLA-NW/PεCL, puis en l'irradiant. Cette approche a un fort potentiel pour l'amélioration de la tenue à l'eau des matrices.

III.2. Mélanges PLA/PεCL irradié par des rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants

Les mélanges PLA-NW/PεCL sont additivés d'un monomère photo-réticulant trifonctionnel, le TAIC. L'objectif de ces manipulations est de compatibiliser le mélange, afin d'en améliorer la souplesse, et de réticuler également le matériau afin de limiter sa perméabilité à l'eau. Les mécanismes de réticulation impliqués sont de type radicalaire et peuvent être réalisés le long des chaînes de polyesters, à l'inverse des réactions de polycondensation traitées dans le paragraphe 2.3.1, qui peuvent se réaliser uniquement via les groupements fonctionnels terminaux. La compatibilisation de mélanges par irradiation gamma a été réalisée sur des mélanges PP/PEBD, PP/PA, PS/SBR, PP/PS et PEHD/EVA (*Maziad, 2007; Sonnier, 2006; Ali, 2006; Adem, 2005; Martinez-Barrera, 2004; albano, 2003; Dalai, 2002*). Cependant, certains mélanges sont compatibilisés en l'absence de monomères photo-réticulants. Cela est particulièrement vrai pour les mélanges incorporant des élastomères contenant des insaturations pouvant être le lieu de réticulations (*Sonnier, 2010*). Il faut noter cependant, que pour des polyesters aliphatiques irradiés sous rayonnement gamma, la littérature démontre la prédominance du phénomène de dégradation par rapport aux réactions de réticulation (*Nugroho, 2001*).

Les irradiations gamma sont typiquement réalisées sur des échantillons déjà mis en forme. Plusieurs recherches ont montré que les radicaux formés par irradiation pouvaient se trouver emprisonnés dans les phases cristallines (*Chen, 2004; Assink, 2000*). De plus, la durée de vie de ces radicaux peut être relativement longue comparée à la durée de vie de l'objet fini et des réactions d'oxydation peuvent en découler. Ainsi la post-irradiation peut contribuer fortement à la dégradation des propriétés mécaniques. Cette étude propose de tester une nouvelle approche (*Sonnier, 2007*), il s'agit de la pré-irradiation des matériaux où les phases cristallines vont être fondues avant d'être mise en forme. La pré-irradiation de granulés peut donc réduire la quantité de radicaux n'ayant pas réagi, et par là limiter la dégradation à long terme, mais aussi permettre de conduire à la combinaison de ces radicaux. Ainsi, l'effet du TAIC est supposé être plus important selon cette approche, contrairement aux résultats de *Sonnier (Sonnier, 2007)*. Cette approche n'a pas été testée sur des polyesters aliphatiques, de plus, la tenue à l'eau de tels mélanges, n'a également pas été évaluée.

En s'inspirant de la littérature sur la réticulation du PLA pur, ainsi que d'études en interne antérieures, les mélanges PLA-NW/PeCL sont additivés de 1 et 3 % en masse de TAIC et les doses d'irradiation sont de 10 et 25 kGy (*Göpferich, 1996-b; Nagasawa, 2005; Mitomo, 2005; Loo, 2006; Loo, 2005; Quynh, 2007; Kodama, 2007*). En se basant sur cette même littérature, deux grandes tendances sont attendues. D'une part un effet réticulant, proportionnel principalement au taux de monomère photo-réticulant (au-dessus de valeurs d'irradiation minimales), et d'autre part, un effet dégradant proportionnel aux doses d'irradiation.

III.2.1. Propriétés mécaniques

Les Figures III.34 et III.35 donnent l'évolution des propriétés mécaniques des mélanges PLA-NW/PeCL m/m 80/20 en fonction du taux d'incorporation de TAIC et du taux d'irradiation et du type de conditionnement. Les résultats des propriétés mécaniques montrent que pour les échantillons pré-irradiés, le module d'Young diminue en fonction du taux d'irradiation. Cette tendance peut être reliée à la possible photo-dégradation, issue de l'étape d'irradiation, et/ou aux sévères conditions de mise en forme par injection (température et vitesse de rotation des vis supérieures à celles des mélanges vierges). L'impossibilité de réaliser des mesures par CES sur ces mélanges (pics superposés et séparation à l'aide d'un solvant), ne permet cependant pas de quantifier ces dégradations et de conclure sur cette hypothèse. Par ailleurs, la diminution du module d'Young pourrait également être reliée à un effet compatibilisant des monomères photo-réticulants, ce qui n'est pas confirmé par les mesures de caractérisations thermomécaniques autour de T_v et à l'état fondu. L'évolution de la contrainte au seuil est cependant moins linéaire puisqu'elle n'est pas directement fonction du taux de TAIC ou du taux d'irradiation. A priori les deux échantillons pré-irradiés sont susceptibles d'être réticulés puisque leurs contraintes seuil en traction sont supérieures à celle du mélange vierge. L'élongation à la rupture des échantillons pré-irradiés diminue en fonction du taux de TAIC et du taux d'irradiation, ce qui peut être relié à la photo-dégradation de ces matériaux à la vue des commentaires précédents. Les résiliences de ces deux mélanges 80/20-1-25-G et 80/20-3-10-G sont cependant très proches de celle du mélange vierge, contrairement à ce qui était attendu.

Le module d'Young et la contrainte au seuil de l'échantillon post-irradié sont augmentés conformément à la littérature (*Göpferich, 1996-b; Nagasawa, 2005; Mitomo, 2005; Loo, 2006; Loo, 2005; Quynh, 2007; Kodama, 2007*). Ces résultats ne montrent donc pas de variations significatives comme escompté dans le cas de la compatibilisation d'un

polymère de fort module d'Young avec un polymère de faible module d'Young. Cependant, ce possible effet compatibilisant peut être masqué par la réticulation en masse des deux composants. L'élongation à la rupture du mélange 80/20-3-10-B est identique à celle du mélange vierge. Cependant une forte amélioration de la résilience est observée. Ces résultats indiquent que les mélanges 80/20-3-10-B puissent présenter des réticulations aux interfaces PLA/PεCL. De plus, les variations du module d'Young et de la contrainte au seuil peuvent être reliées à des réactions de réticulations dans les phases continues.

En conclusion à ces caractérisations mécaniques, il faut noter que seul le mélange 80/20-3-10-B présente un intérêt pour la suite de cette étude grâce à la combinaison d'une bonne ductilité et à la présence de réticulations susceptibles d'induire une tenue à l'eau renforcée.

III.2.2. Propriétés thermiques

Le Tableau III.11 donne les propriétés thermiques des premières chauffe des trois mélanges. Deux pics de fusion sont observés pour tous ces mélanges. Les résultats montrent que la température de fusion est fortement abaissée pour le PLA alors que celle de la phase PεCL reste constante quel que soit le taux de TAIC ou la dose d'irradiation. La baisse du point de fusion du PLA peut être reliée à sa dégradation (*Kodama, 2007*). Les taux de cristallinité de la PεCL sont très significativement abaissés pour les trois mélanges. Cette observation indique que la phase dispersée puisse être réticulée. Cependant, dans le cas de l'échantillon post-irradié, $\chi_c(\text{PLA})$ est également fortement abaissée, suggérant que pour cet échantillon la phase PLA soit également réticulée. Pourtant, le fait que la même tendance ne soit pas observée pour l'échantillon 80/20-3-10-G montre que l'étape d'injection est susceptible, soit de dégrader certaines des réticulations obtenues par irradiation, soit de dégrader les chaînes facilitant alors leur cristallisation.

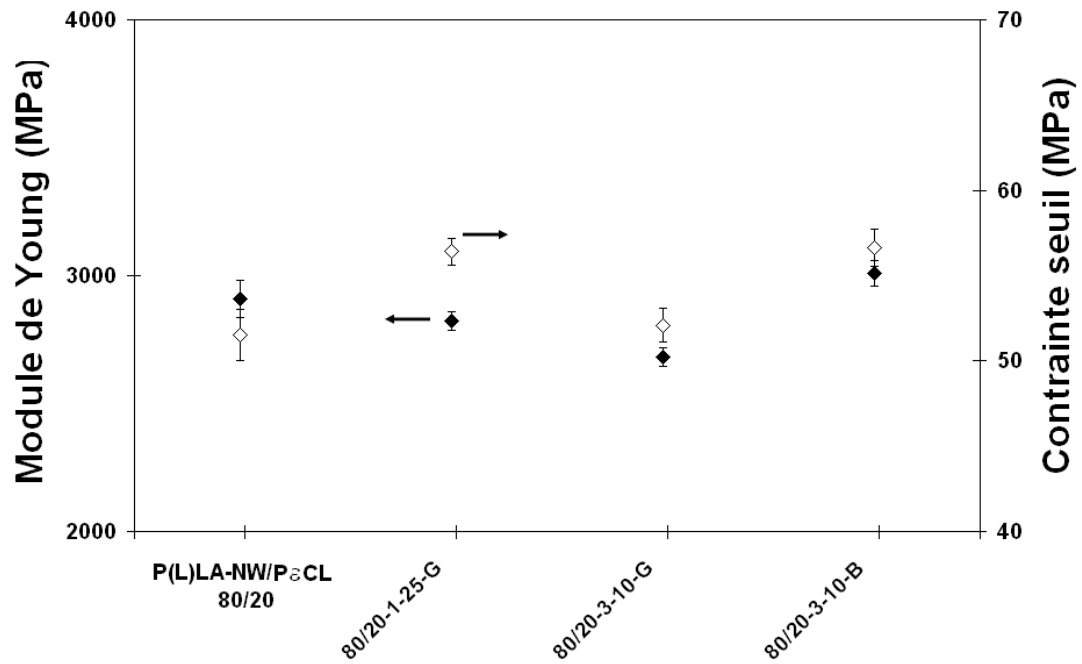


Figure III.34 : Module d'Young (◆) et contrainte au seuil (◇) des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation de TAIC, du taux d'irradiation et du type de conditionnement.

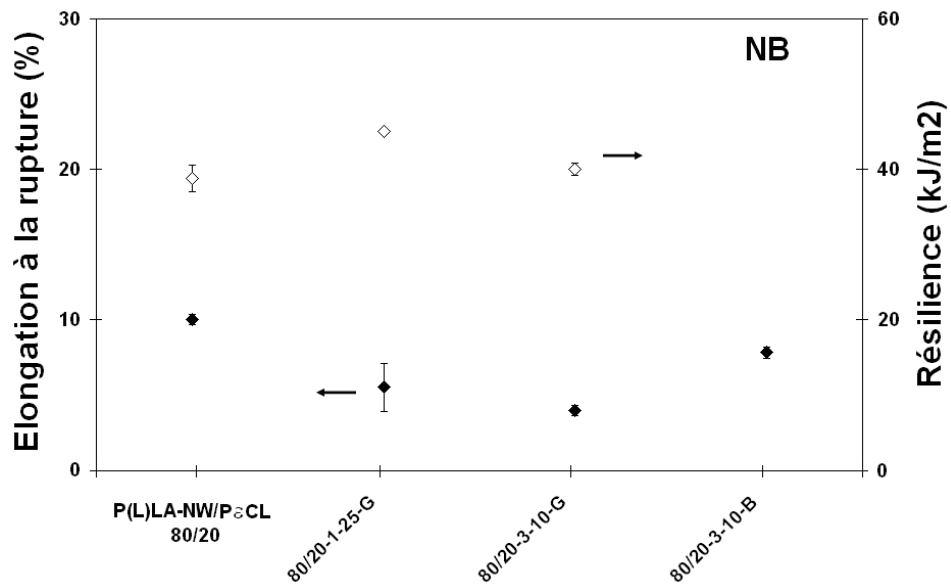


Figure III.35 : Elongation à la rupture (◆) et résilience (◇) des mélanges PLA-NW/PCL m/m 80/20, en fonction du taux d'incorporation de TAIC, du taux d'irradiation et du type de conditionnement.

Ces résultats ne correspondent pas tout à fait aux conclusions des essais mécaniques, puisque des tendances assez similaires sont observées pour les échantillons pré- et post-irradiés. Dans le cas du mélange 80/20-3-10-B, la baisse de cristallinité du PLA et de la P ϵ CL, pourrait cependant jouer un rôle dans l'augmentation de la résilience. De plus, la littérature observe une diminution significative des points de fusion, ce qui n'est pas observé ici (*Phong, 2010*). Il semble donc que les variations des propriétés mécaniques et les variations calorimétriques puissent être issues de la compétition de plusieurs mécanismes, d'une part, la réticulation via l'irradiation du TAIC, et d'autre part, la photo-dégradation.

En conclusion, la baisse de la cristallinité des composants, implique que les monomères photo-réactifs permettent une réticulation des matériaux et que cette dernière se produit dans les deux phases du mélange, et de façon plus intense dans la P ϵ CL.

Tableau III.13 : Paramètres calorimétriques obtenus à partir de la première chauffe des mélanges PLA-NW/P ϵ CL

Composition des mélanges PLA-NW/P ϵ CL (m:m)	P ϵ CL				PLA-NW			
	Tf (°C)		χ_c (%)		Tf (°C)		χ_c (%)	
80/20	62,1	+/- 0,2	43,2	+/- 1,2	153,7	+/- 1	14,9	+/- 2,8
80/20-1-25-G	62,2	+/- 0,25	26,8	+/- 2,2	94,2	+/-	15,4	+/- 2,9
80/20-3-10-G	61,9	+/- 0,8	25,5	+/- 3,3	88,9	+/-	12,3	+/- 3,5
80/20-3-10-B	60,2	+/- 0,9	7,9	+/- 1,9	94,4	+/-	5,66	+/- 3,9

III.2.3. Suivi de la morphologie

Les observations microscopiques par E-SEM des mélanges sont présentées dans les Figures III.36 et III.37. Pour les échantillons pré-irradiés, les clichés montrent la présence de granulés réticulés n'ayant pas complètement fondus lors de l'étape de mise en forme donnant une morphologie complexe (Figure III.43.c et Figure III.44.a). La présence de ces granulés permet d'expliquer l'absence d'amélioration de résilience, mais pas l'évolution de la contrainte au seuil et du module d'Young de ces échantillons.

La morphologie du mélange post-irradié n'est pas différente de celle du mélange vierge, ce qui était attendu puisque les modifications chimiques ont été réalisées après mise en forme. Cependant, en toute rigueur, le mélange non irradié incorporant 3 % en masse de TAIC aurait dû être caractérisé afin de pouvoir conclure. Les interfaces du mélange post-irradié sont plus diffuses que celles du mélange vierge indiquant que des réactions de compatibilisation inter-faciales puissent être obtenues, comme suggéré par la forte résilience de cet échantillon.

Les résultats MEB-E ne permettent donc pas de conclure sur l'existence de réticulations interfaciales dans le cas des échantillons pré-irradiés sous forme de granulés, mais donnent une meilleure compréhension des propriétés mécaniques de ces échantillons.

III.2.4. Mesure du taux de gel

Les taux de gels mesurés (Tableau III.12) permettent de rendre compte de la présence de réticulation en masse pour l'ensemble des échantillons testés. Les plus forts taux de gel sont atteints pour l'échantillon post-irradié. La comparaison des échantillons 80/20-3-10-G et 80/20-3-10-B semble indiquer que, contrairement à ce qui était attendu, les taux de gels atteints pour les échantillons pré-irradiés sont plus faibles. Sonnier a cependant démontré que le type de conditionnement n'a pas d'effet sur le taux de gel final (*Sonnier, 2010*). Ainsi, on peut faire l'hypothèse que ces différences de taux de gel aient pour origine les conditions de mise en forme dégradantes des échantillons pré-irradiés.

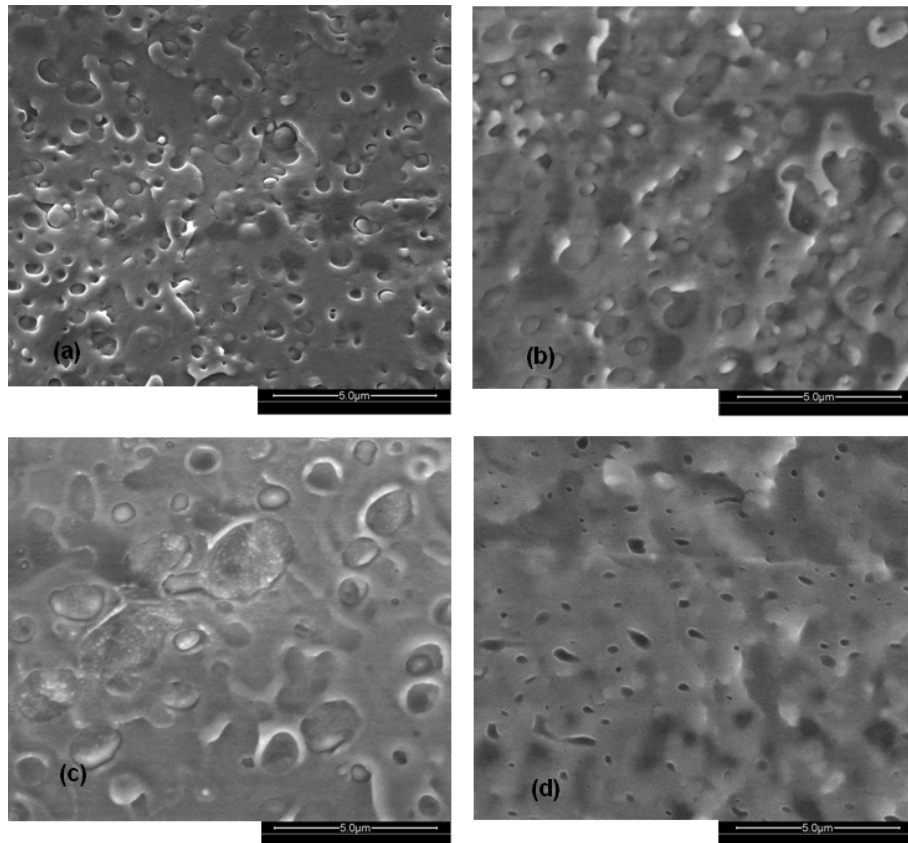


Figure III.36 : Clichés de MEB-E d'échantillons fracturés sous azote liquide, PLA/PCL m/m 80/20 (a); 80/20-1-25-G (b); 80/20-3-10-G (c); 80/20-3-10-B (d)

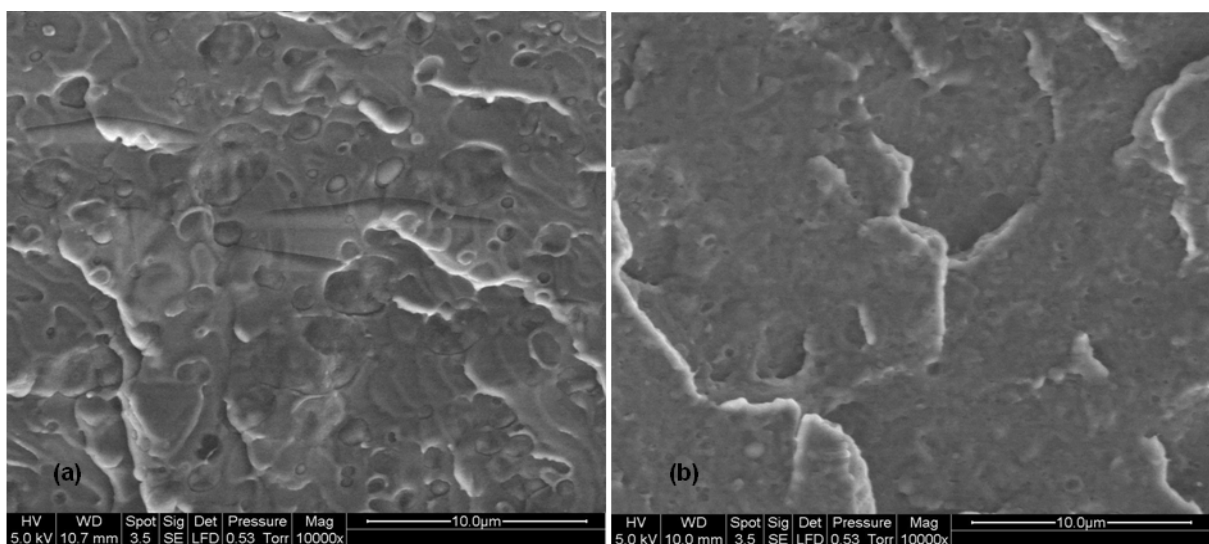


Figure III.37 : Clichés de MEB-E d'échantillons fracturés sous azote liquide, 80/20-1-25-G (a); 80/20-3-10-G (b)

Tableau III.14 : Taux de gel des mélanges irradiés contenant un monomère photo-réticulant.

Echantillon	TG (%)
80/20-1-25-G	65,5
80/20-3-10-G	73
80/20-3-10-B	94

La mise en parallèle de ces résultats aux mesures par DSC semble indiquer que la baisse de taux de cristallinité globale puisse être reliée au tau de gel. Ainsi, on peut faire l'hypothèse que la phase P ϵ CL puisse être plus réticulée que la phase PLA, puisque la baisse de sa cristallinité après irradiation est plus élevée. Dans le cas de l'échantillon post-irradié, la baisse de cristallinité de P ϵ CL est de 82 % alors que celle du PLA est de 62 %. Cette tendance pourrait être expliquée par un plus fort taux de TAIC dans la P ϵ CL suite à l'étape de mélange en extrusion. En effet, la faible viscosité de P ϵ CL par rapport au PLA pourrait permettre une diffusion préférentielle du TAIC.

III.2.5. Comportement thermomécanique au voisinage de la température de transition vitreuse

Les suivis du $\log(E'')$ à proximité de la $T_v(\text{P}\epsilon\text{CL})$ et de la $T_v(\text{PLA})$ sont présentés dans la Figure III.38. Pour tous les mélanges, deux $T\alpha$ sont observées, suggérant, comme pour le mélange vierge, que les systèmes sont immiscibles en phase amorphe. Les phases amorphes du PLA et de la P ϵ CL sont soumises à plusieurs phénomènes à la fois. L'intensité des pics est augmentée par rapport au mélange vierge, ce qui indique que la fraction de phase amorphe est plus importante, en accord avec les variations des taux de cristallinité et des taux de gel. De plus, la largeur des pics est augmentée avec l'intensité d'irradiation. Ce résultat indique que la polydispersité des chaînes est augmentée, ce qui peut être relié à la fois à une dégradation issue de l'étape d'irradiation (*Nugroho, 2001*) ou à la présence de branchements inter-chaînes. De plus la variation de la largeur des pics est également fonction du conditionnement des échantillons. Les échantillons pré-irradiés donnent des pics plus larges que l'échantillon post-irradié suggérant de nouveau que ce dernier est moins dégradé lors de la mise en forme. Cependant, dans la mesure où il n'a pas été possible de réaliser de mesures par CES sur ces échantillons, nous ne pouvons quantifier ce phénomène.

Les pics de $\log(E'')$ sont déplacés vers les basses températures ce qui est contraire à ce qui était attendu dans le cas d'une réticulation, puisque la mobilité des chaînes devrait diminuer entraînant une augmentation de $T\alpha$ (Phong, 2010). Le déplacement vers les basses températures est plus intense pour les échantillons pré-irradiés. Deux hypothèses peuvent rendre compte de ces résultats. D'une part, la baisse de $T\alpha(\text{PLA})$ pourrait être reliée à la compatibilisation avec la phase $\text{P}\epsilon\text{CL}$, cependant ces variations de $T\alpha$ sont également observées de façon identique, pour les mélanges PLA/TAIC et $T\alpha(\text{P}\epsilon\text{CL})$ n'est pas augmentée (résultats non présentés). D'autre part, la variation de cristallinité pourrait influencer sur $\log(E'')$ ce qui semble plausible. Le taux de TAIC et les doses d'irradiation suffisent à expliquer les résultats de caractérisations thermomécaniques vers la T_v . Cependant, le fait que la résilience du mélange post-irradié soit améliorée implique que des réactions de comptabilisation interphases aient lieu.

Le suivi de $\text{Log}(E')$ en fonction de la température est également présenté dans la Figure III.45.b. La forte diminution observée vers $60\text{ }^\circ\text{C}$ peut être reliée à $T\alpha(\text{PLA})$ mais aussi au point de fusion de la $\text{P}\epsilon\text{CL}$. Le mélange vierge ainsi que les échantillons pré-irradiés présentent également une recristallisation à froid vers $90\text{ }^\circ\text{C}$. L'échantillon post-irradié présente également une recristallisation à froid, cependant ce phénomène est retardé par rapport au mélange vierge et ne se produit que vers $120\text{ }^\circ\text{C}$, bien que cet échantillon soit le moins cristallin. De plus, seul l'échantillon post-irradié présente un plateau vers $190\text{ }^\circ\text{C}$, alors que le module des autres mélanges s'effondre. Ce résultat démontre que seul l'échantillon post-irradié est réticulé de façon globale et non limitée à de petits volumes (délimitant les granulés irradiés des échantillons pré-irradiés).

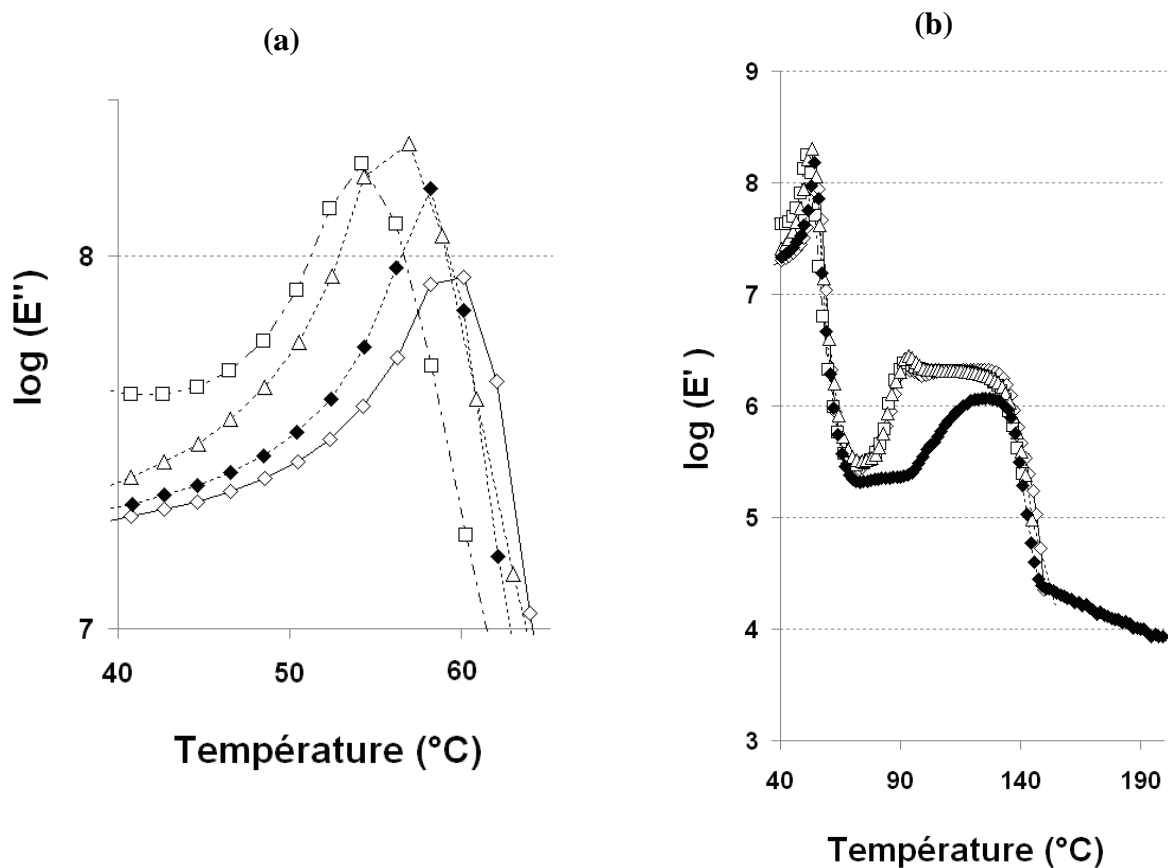


Figure III.38 : (a) $\log(E'')$ à proximité de $T_v(\text{PLA-NW})$ et (b) $\log(E')$ en fonction de la température pour les mélanges à base de monomères photo-réactifs : PLA-NW/P \square CL m/m 80/20 (\diamond); 80/20-1-25-G (Δ); 80/20-3-10-G (\square); 80/20-3-10-B (\blacklozenge)

III.2.6. Caractérisation rhéologique

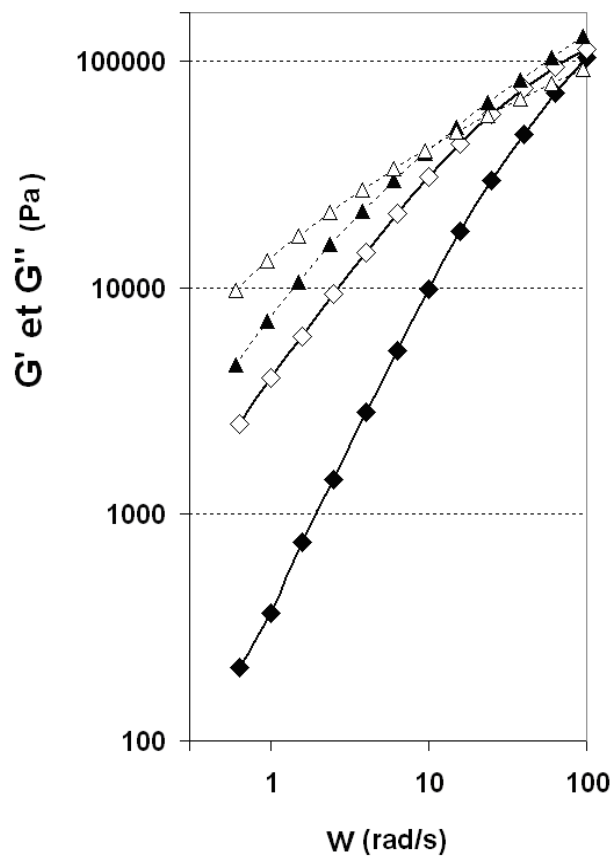
La caractérisation des échantillons pré-irradiés n'a pas été possible par rhéologie. En effet, ces échantillons ont tendance à « gonfler » lorsqu'ils sont mis en température. La présence de granulés partiellement réticulés, dispersés dans une matrice thermoplastique, peut partiellement justifier ces observations.

La Figure III.39.a décrit les modules de cisaillement dynamiques de l'échantillon post-irradié 80/20-3-10-B et les compare à ceux du mélange vierge. La proximité des courbes G' et G'' du mélange 80/20-3-10-B indique une baisse de mobilité des chaînes comparé au mélange vierge, ce qui peut être expliqué par la présence de réticulations. De même, le point de transition d'un comportement liquide ($G' > G''$) à un comportement solide ($G'' > G'$) est

observé à 10 rad/s pour le mélange 80/20-3-10-B contre 100 rad/s dans le cas du mélange vierge. Ce genre de comportement a été observé dans le cas de résines silicones en cours de réticulation (*Winter, 1997*). Par comparaison avec les résultats de la littérature, on peut dire que l'échantillon 80/20-3-10-B se situe très près du point de gel. Par ailleurs, afin de s'assurer qu'aucune réaction de réticulation ne se produit durant le test rhéologique, les taux de gels de quelques échantillons 80/20-3-10-B sont mesurés après caractérisation rhéologique et comparés à ceux des échantillons non testés. Les résultats montrent que les taux de gels sont identiques et donc qu'aucune réaction ne produit.

La Figure III.39.b compare l'évolution de la viscosité complexe du mélange post-irradié 80/20-3-10-B, à celle du mélange vierge ainsi que celui de la P ϵ CL. La viscosité du mélange 80/20-3-10-B est nettement supérieure à celle du mélange vierge ce qui peut être expliqué par la présence de réticulations. De nouveau, la comparaison aux résultats de la littérature (Figure III.49.b), obtenus sur des résines silicones, montre que cet échantillon réticulé est proche de son point de gel (*Winter, 1997*). Ces résultats sont en accord avec ceux du taux de gel et de DSC ainsi que ceux de caractérisations thermomécaniques à proximité de T_v qui montrent l'existence d'un plateau du module de conservation au delà du point de la fusion.

(a)



(b)

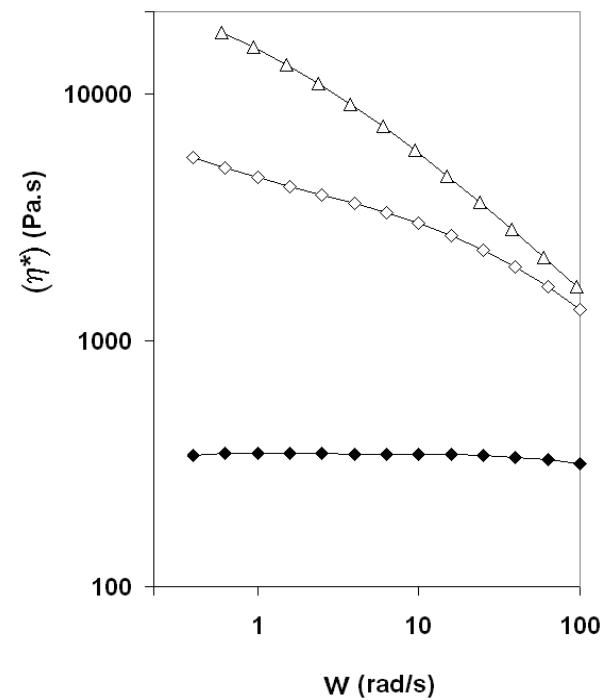


Figure III.39 : (a) Module de conservation et module de perte en fonction de la fréquence de sollicitation à 170°C, PLA-NW/PCL 80/20 G'(\diamond) et G''(\blacklozenge); 80/20-3-10-B G' (Δ) et G''(\blacktriangle) (b) Viscosité complexe à 170°C, PLA-NW/PCL (\diamond); 80/20-3-10-B (Δ); PCL (\blacklozenge)

Il n'est cependant pas possible de conclure sur la compatibilisation du mélange à l'état fondu par le TAIC. En effet, la loi d'additivité évoquée dans les mélanges non compatibilisés, ne peut être utilisée, en présence de réticulations en masse qui altèrent les viscosités.

III.2.7. Conclusion

Dans cette partie, les mélanges PLA-NW/PεCL m/m 80/20 sont additivés d'un monomère photo-réactif, avec pour objectif l'obtention de résiliences élevées et de réticulations en masse afin de limiter la perméabilité à l'eau. Les mélanges pré-irradiés (sous forme de granulés), dont la mise en forme est moins aisée que celle des granulés non modifiés, ne permettent pas d'atteindre des propriétés mécaniques significativement améliorées. L'irradiation classique d'haltères de traction (post-irradiation) donne en revanche une amélioration significative des propriétés au choc. Cette augmentation de résilience est accompagnée d'une augmentation de module d'Young et de contrainte au seuil. Les éventuelles réactions aux interfaces, pouvant justifier l'amélioration de la résilience de l'échantillon post-irradié, semblent être masquées par les réactions de réticulation en masse, quelle que soit la technique de caractérisation utilisée.

La baisse de la cristallinité des composants, observée en DSC peut être reliée aux réticulations dans les deux phases du mélange, et de façon plus intense dans la PεCL, en présence de monomères photo-réactifs. L'évaluation des taux de gels, montre que l'on atteint des degrés de réticulation élevés, suggérant la présence de réticulations en masse. Par ailleurs, les échantillons pré-irradiés présentent un degré de réticulation inférieur à celui de l'échantillon post-irradié, suggérant que des conditions de mise en forme plus dégradantes puissent altérer les taux de gels. La morphologie de l'échantillon post-irradié est identique à celle du mélange vierge. Cependant les clichés montrent que l'amélioration de la résilience de cet échantillon puisse avoir pour origine des modifications interfaciales.

Les caractérisations thermomécaniques au voisinage de T_v de l'échantillon post-irradié ont mis en évidence que tous les mélanges réactifs sont immiscibles en phase amorphe. L'intensité des pics de $\log(E'')$ diminue avec le taux de gel (réticulation) et s'élargit avec l'intensité d'irradiation, suggérant une certaine dégradation. L'absence d'augmentation de $T\alpha(P\epsilon CL)$ implique qu'aucune réaction de compatibilisation ne puisse prendre place entre les deux composants, quels que soient le type de conditionnement, les doses d'irradiation et le taux de monomère photo-réactifs. Les résultats de caractérisations rhéologiques de l'échantillon post-irradié, ont également permis de mettre en avant l'effet de la réticulation des composants. Cependant, ces résultats ne permettent pas de conclure sur la

compatibilisation du PLA-NW et de la P ϵ CL par le TAIC. C'est pourquoi, en ouverture, il serait intéressant de pouvoir compléter ces résultats par une étude en RMN du solide du mélange 80/20-3-10-B. De plus, des essais complémentaires sur des mélanges PLA/P ϵ CL/TAIC irradiés à différentes doses pourraient permettre de conclure sur ce point.

Le mélange post-irradié présente un intérêt tout particulier pour la suite de cette étude, dans la mesure où sa résilience et son module d'Young sont améliorés. Par ailleurs, les mélanges pré-irradiés ont un intérêt plus fondamental, puisque aucune référence n'a encore étudié leur tenue au vieillissement hygrothermique. Ainsi la tenue au vieillissement hygrothermique de l'ensemble des mélanges irradiés est testée dans le chapitre 4.

IV. Conclusion sur l'amélioration de la résilience du PLA

Dans ce chapitre, différentes approches d'amélioration de la résilience du PLA et de ses mélanges ont été testées. Un certain nombre de mélanges ont permis d'atteindre des propriétés intéressantes à la vue de notre cahier des charges (résilience élevée et faible perte de module d'Young) et sont retenus pour être caractérisés dans la suite de cette étude.

Les résultats obtenus montrent que, dans nos conditions de mélange et de mise en forme, une augmentation significative de la résilience du PLA peut être obtenue à l'aide de modifiants au choc commerciaux. L'identification d'un agent de modification à l'impact efficace, le BSTR150, permet d'envisager obtenir des échantillons ne cassant pas pour de faibles taux d'incorporation (5% en masse). Cependant, les modifiants à l'impact n'étant pas biodégradables, le PBS puis la P ϵ CL sont mélangés au PLA puis, dans un deuxième temps, la compatibilisation PLA/P ϵ CL est étudiée. Différentes interactions entre les constituants des mélanges non réactifs ont été observées en phase cristalline, en phase amorphe et à l'état fondu, cependant les morphologies sont caractéristiques de mélanges immiscibles. Ces résultats peuvent être reliés à une miscibilité maximale entre le PLA-U et le PBS pour les mélanges incorporant de faibles quantités de PBS. Les mélanges non réactifs retenus pour la suite de cette étude sont le mélange PLA-NW/PBS m/m 40/60 et le mélange PLA-NW/P ϵ CL w:w 80/20. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange PLA-NW/P ϵ CL, divers agents de compatibilisation ont été utilisés. Les agents de polycondensation testés, le SMGA et le PMAH, permettent d'atteindre des résiliences élevées dans nos conditions de mise en œuvre et peuvent être reliées à des variations morphologiques.

Cependant la mise en évidence de compatibilisations interfaciales n'a été possible que dans le cas du PMAH alors que, dans le cas du SMGA, la présence de réticulations en masse est suggérée. Une autre technique de compatibilisation réactive est évaluée en dispersant puis en irradiant, avant ou après mise en forme, des monomères photo-réliculants dans un mélange PLA-NW/PεCL w :w 80/20. Cette approche a un fort potentiel pour l'amélioration de la tenue à l'eau des matrices, dans la mesure où des taux de réticulation en masse élevés sont mesurés. Cependant seule la post-irradiation classique permet une amélioration significative des propriétés au choc. Comme dans le cas de l'utilisation du SMGA, les résultats ne permettent pas de conclure sur l'éventuelle compatibilisation du PLA-NW et de la PεCL par le TAIC. Cependant les observations microscopiques indiquent de possibles modifications interfaciales.

Dans les chapitres suivants, la tenue au vieillissement des principaux mélanges identifiés dans ce chapitre est étudiée. En ouverture, il paraît pourtant intéressant de compléter ces manipulations par la mesure de l'écotoxicité à court et long terme des mélanges à base de modifiants à l'impact et de leurs produits de dégradation. De plus, l'influence des réactions de réticulations sur les durées de **biodégradation** des mélanges devrait être étudiée afin de s'assurer que ces derniers répondent toujours aux normes de compostage en vigueur.

