



HAL
open science

Etude des corrélations structure-propriétés tinctoriales des fibres d'acide polylactique (PLA)

Mohammad-Bassem Bilal

► **To cite this version:**

Mohammad-Bassem Bilal. Etude des corrélations structure-propriétés tinctoriales des fibres d'acide polylactique (PLA). Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH3528 . tel-00712551

HAL Id: tel-00712551

<https://theses.hal.science/tel-00712551>

Submitted on 27 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Année 2010

Numéro d'ordre : 2010/17

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

ENSISA- LPMT

THESE

Présenté à

L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN MECANIQUE

Par

Mohammad-Bassem BILAL

ETUDE DES CORRELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES TINCTORIALES DES FIBRES D'ACIDE POLYLACTIQUE (PLA)

Soutenu le 23 septembre 2010

JURY :

Pr. Dominique DUPUIS	Université de Haute Alsace	Président
Pr. André MERLIN	Université Henri Poincaré	Rapporteur
Dr. Yves FRERE	Université de Strasbourg	Rapporteur
Mr. Francis MARTIN	Clariant	Examineur
Pr. Pierre VIALIER	Université de Haute Alsace	Directeur de thèse
Dr. Abdelaziz LALLAM	Université de Haute Alsace	Codirecteur de thèse

Je dédie ce mémoire

à Mays, ma femme, mon âme sœur
qui m'a inspiré et accompagné tout au long de ce périple

à Samir et Nadimah, mes parents
qui m'ont toujours donné la chance de réaliser les rêves

REMERCIEMENTS

Le travail exposé dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace à Mulhouse, France.

Je remercie le gouvernement syrien et l'Université d'Alep pour la bourse sans laquelle je n'aurais pas pu faire mes études en France.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur **Pierre VIALLIER-RAYNARD**, professeur à l'UHA de Mulhouse, pour son appui scientifique, mais aussi moral. La bonne humeur dont il a toujours fait preuve est un élément de motivation non négligeable.

Je remercie également Monsieur **Abdelaziz LALLAM**, maître de conférences à l'UHA de Mulhouse, pour avoir co-encadré ma thèse.

Je remercie le professeur **J.Y.DREAN**, Directeur du laboratoire de Physique et Mécanique Textile de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace, qui m'a accueillie dans son laboratoire et m'a aidé à mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier Mademoiselle **Dominique DUPUIS**, professeur à l'UHA de Mulhouse, pour avoir acceptée de présider mon jury de thèse.

Je prie Messieurs **A. MERLIN et Y. FRERE**, les rapporteurs de thèse, d'accepter l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils ont bien voulu m'accorder en rapportant ce travail.

Toute ma gratitude revient également à Monsieur **Bassel HAIDAR**, chargé de recherche CNRS à l'Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces de Mulhouse (ICSI), pour m'avoir orienté dans le domaine de physico-chimie de polymère. Son expérience, son aide et ses suggestions m'ont permis de mener à bon terme ce travail.

Je remercie Messieurs **D.A. IVANOV et G.COLOMBE**, de l'ICSI, pour nous avoir permis de réaliser les expériences de DRX.

Ce travail aurait été moins complet sans la contribution des personnes suivantes, que je tiens à remercier :

Catherine JORDAN pour ton aide et surtout pour ton envie d'en faire un maximum

Remerciements

à chaque fois que je t'ai sollicité. *Tayseer SHARABATY* de tout ton aide et ton soutien et pour nous future collaboration. *Foued KHOFI* et *Omar HARZALLAH* pour le temps que vous avez consacré à mes corrections. *Amin TULEMAT*, *Mohammad TURKAWI* et *Ziad SAFFOUR* les anciens représentants des syriens dans LPMT pour votre aide à m'adapter lors de mon arrivée en France. *Nabyl KHENOUSSE* pour tes encouragements, *Lionel SAMBHAA* pour le temps qu'on a passé en discussion, *A.W.Kaimouz* et *Abdelsalam MAELK* pour vos conseils avisés.

Que toutes les personnes qui, d'une façon ou une autre, m'ont aidé par leurs conseils, leur soutien, leur présence tout au long de cette aventure en soient ici vivement remerciées.

BILAL

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Première partie: Etude bibliographique	5
Chapitre 1 : Généralités	7
1.1 Historique	8
1.2 Source d'acide lactique	10
1.3 Composition chimique	10
1.4 Polymérisation	14
1.5 Fabrication des produits à base de PLA	18
1.6 Applications	19
1.6.1 Textiles	20
1.6.2 Applications médicales	21
1.6.3 Emballages	22
1.6.4 Autres applications	23
1.7 Propriétés physiques et chimiques du polymère d'acide polylactique ...	23
1.7.1 Effet de l'activité optique sur les propriétés de PLA	26
1.8 Compostage	27
1.9 Polémique: Le PLA est-il aussi écologique qu'il le paraît?	28
1.10 Prix du PLA	30
1.11 Tendances d'avenir	30
1.12 Teinture de PLA	31
1.12.1 Aspects pratiques de la teinture	32
a) Sélection des colorants	32
b) Préparation	33
c) Teinture	34
d) Dépouillement	35
e) Thermofixage	37
f) Solidité	37
g) Nettoyage	37
1.12.2 Teinture en CO ₂ supercritique	37
Chapitre 2 : Aspects physico-chimiques de la teinture de l'acide polylactique .	39
2.1 Introduction	40
2.2 Equilibre	40
2.3 Isotherme d'adsorption d'un colorant	40
2.3.1 L'isotherme de Nernst	41
2.3.2 L'isotherme de Langmuir	42
2.3.3 L'isotherme de Freundlich	42
2.4 La cinétique et la teinture	43

Deuxième partie: Etude Expérimentale	45
Chapitre 3 : Teinture des fibres d'acide polylactique (PLA)	47
3.1 Introduction	48
3.2 Matière première	49
3.3 Choix des colorants	49
3.4 Préparation de solution mère	50
3.5 Préparation des échantillons : Désensimage	50
3.6 Appareillage de teinture	51
3.7 Mise en place de la conduite de teinture	53
3.7.1 Etude des isothermes de sorption	53
3.7.2 Etude de la cinétique de teinture	54
3.7.3 Etude de l'effet de la température de bain sur l'épuisement des colorants	54
3.8 Détermination de la concentration du colorant fixé dans la fibre	54
3.8.1 Spectrophotométrie	55
a) Détermination la droite d'étalonnage pour chaque colorant ...	57
b) Est-ce qu'il est nécessaire d'utiliser l'acétone ?	57
3.8.2 Extractions du colorant	59
3.8.3 Mesure de la concentration du bain rémanent	61
3.8.4 Comparaison des deux méthodes	61
3.9 Résultats expérimentaux	61
3.9.1 Etude des isothermes de sorption	61
a) Résultats expérimentaux	61
L'interprétation des valeurs négatives du coefficient de détermination R^2	68
3.9.2 Etude de la cinétique de teinture	68
a) Résultats expérimentaux	69
3.9.3 Etude de l'effet de la température de bain sur l'épuisement des colorants à 2% owf	71
3.10 Conclusion	72
Chapitre 4 : Etude de la dégradation et du changement structurel du PLA après la teinture	75
4.1 Introduction	76
4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	77
4.2.1 Principe de la méthode	77
4.2.2 Mode opératoire	78
4.2.3 Résultats	80
4.3 Diffraction des rayons X	86
4.3.1 Diffraction des rayons X aux grands angles	87
a) Principe de la méthode	87
b) Préparation des échantillons	88
4.3.2 Diffraction des rayons X aux petits angles	89
a) Principe de la méthode	89
b) Préparation des échantillons	91
4.3.3 Résultats	92

4.4	Dosage des groupements acides : Etude la cinétique d'hydrolyse de PLA lors d'un traitement de teinture.....	94
	4.4.1 Introduction	94
	4.4.2 Technique expérimentale	95
	4.4.3 Résultats	95
4.5	Conclusion	97
Chapitre 5 : Etude de l'optimisation du traitement de teinture en employant une solution tampon		99
5.1	Introduction	100
5.2	Préparation des solutions tampons	100
5.3	Mise en place de la conduite de teinture avec solution tampon	101
5.4	Détermination de l'écart de couleur après teinture par mesure de réflectance	102
5.5	Détermination de la ténacité et de l'allongement de rupture et du module initial par traction	103
	5.5.1 Relaxation des échantillons	103
	a) Introduction	103
	b) Méthode de relaxation	104
	5.5.2 Comportement en mode statique : traction simple	104
	a) Mesure le titre du fil de PLA	104
	b) Traction simple	106
5.6	Résultats expérimentaux	107
	5.6.1 Détermination de la différence coloristique par mesure de réflectance	107
	5.6.2 Propriétés mécanique	108
5.7	Conclusion	110
Conclusion générale		111
Références		115

Introduction générale

Depuis au moins quatre décennies on parle de l'épuisement des ressources actuellement employées par l'homme en particulier le pétrole. Il suffit de se référer à la multitude de publications qui ont fleuri à l'époque du premier choc pétrolier pour être convaincu que ce n'est pas il y a deux ans que l'on a réfléchi à employer des matériaux "renouvelables". La technologie de pointe dans le domaine des polymères à base de produit pétrochimique a apporté de nombreux avantages à l'humanité. Toutefois, il est de plus en plus évident que l'écosystème est considérablement perturbé et endommagé à cause des matières plastiques non biodégradables utilisées pour des articles jetables. L'impact environnemental des déchets plastiques persistants est en augmentation des préoccupations mondiales, et les méthodes alternatives d'élimination sont encore limitées. L'incinération des déchets plastiques provoque d'une part une grande quantité de dioxyde de carbone contribuant au réchauffement de la planète et d'autre part des gaz toxiques contribuant encore à la pollution globale. Par ailleurs, les sites satisfaisants d'ensevelissement des déchets sont également limités. En outre, les ressources pétrolières sont limitées. Par conséquent, il y a un besoin urgent de développer des matières plastiques à base de source renouvelable sans impact sur l'environnement, en particulier aux applications d'emballage à usage unique qui ne nécessitent pas l'utilisation de composants toxiques ou nocifs dans leur fabrication et pourront permettre le compostage des produits. L'un des polymères les plus prometteurs dans cette direction est l'acide polylactique (PLA), parce qu'il est synthétisé à partir de produits agricoles et il est facilement biodégradable. Issu de ressources naturelles renouvelables chaque année, comme le maïs, le PLA a notamment l'avantage d'être intégralement biodégradable et, à ce titre, suscite depuis longtemps l'intérêt pour les applications médicales.

L'acide polylactique est un polymère de haute masse moléculaire, dont l'unité de base est $(-O-CH(CH_3)-CO-)$. Une fois que le PLA se dégrade dans la nature, il se décompose en eau et dioxyde de carbone. La teneur en dioxyde de carbone atmosphérique n'augmente pas puisqu'il a été prélevé dans l'atmosphère par les matières premières agricoles. Le recyclage du PLA dans la nature est illustré dans la figure I. Les micro-

organismes dans le sol et l'eau de mer décomposent naturellement les matériaux de PLA et par la suite les plantes peuvent consommer le composé résiduel comme aliments.

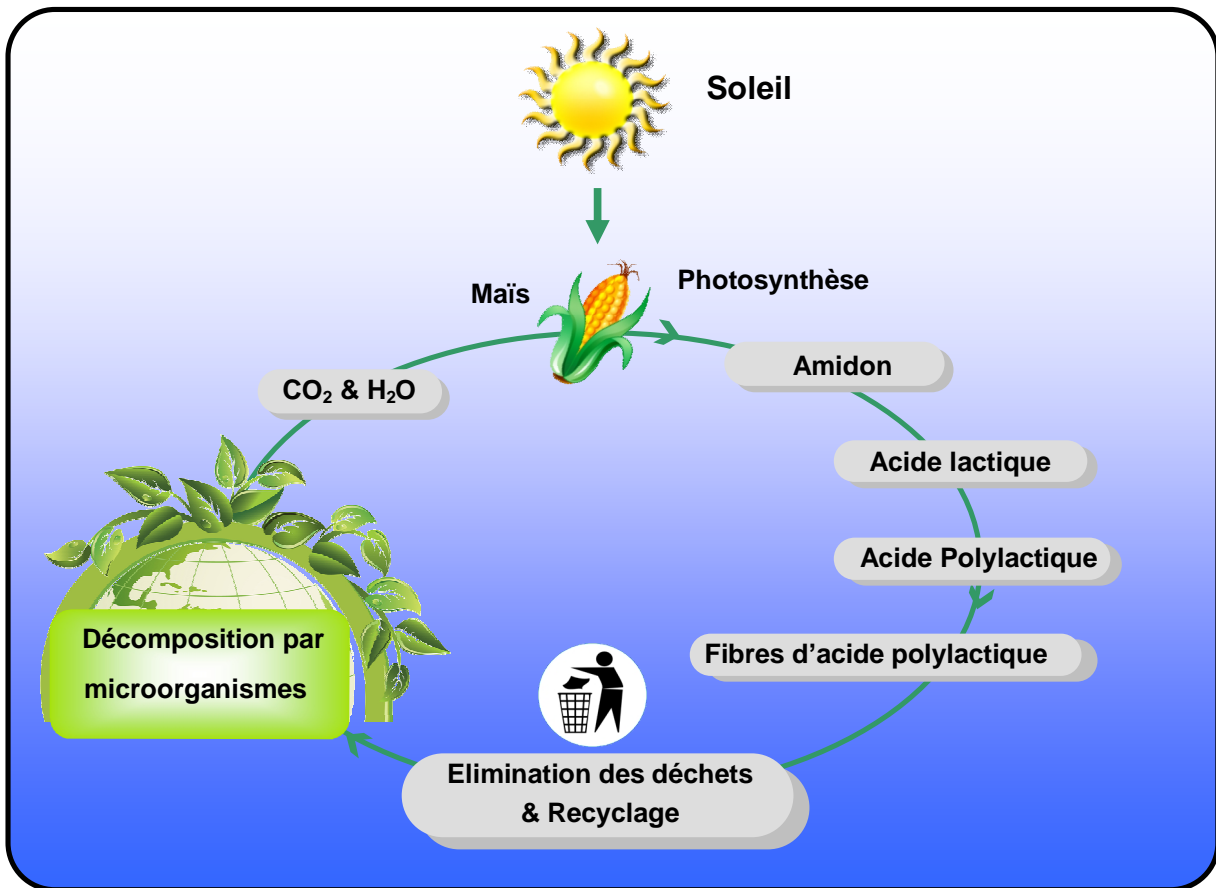


Figure I : Recyclage de polymères (PLA) acide polylactique dans la nature.

Le traitement de la fibre de l'acide polylactique rappelle, dans les grands principes, celui du polyester. Cela étant, la fibre PLA demande quelques précautions (pH, températures) si l'on veut conserver ses propriétés. Les procédés de teinture et de finissage doivent donc subir quelques adaptations. Mais le progrès est lent et si la fibre d'acide polylactique est connue depuis fort longtemps comme nous le verrons dans la bibliographie il se trouve qu'elle est loin d'avoir un succès à la hauteur des espérances des producteurs. Parmi les soucis évoqués dans la profession textile on parle de problèmes de teinture. Aussi on la trouve dans des garnissages de couette ou d'oreillers mais pas en habillement. Or cette fibre "renouvelable" a l'avantage d'être un polyester hydrophobe et pourrait en théorie se substituer au PET qui est une fibre pur dérivé de pétrole.

Le présent travail avait pour but de nous éclairer sur les problèmes posés par cette

fibre lors de son emploi en textile traditionnel. C'est dans cet esprit que s'inscrit notre contribution à l'étude du comportement tinctorial des fibres de PLA. L'originalité de ce travail concerne plus particulièrement la mise en évidence de la corrélation entre les propriétés tinctoriales et la structure des fibres de PLA.

Nous commencerons par une étude bibliographique portant sur l'acide polylactique et ses fibres, la définition, l'histoire de développement, la composition chimique, les procédés de la fabrication, les applications, les propriétés physiques et chimiques et la dégradation et l'hydrolyse, puis, une synthèse bibliographique des procédés de préparation, teinture et du traitement après la teinture.

Ensuite, un second chapitre sera consacré à clarifier les aspects physico-chimiques de la teinture de l'acide polylactique.

La seconde partie constitue une synthèse des travaux réalisés dans le but de mieux comprendre les propriétés tinctoriales du PLA et les changements structuraux lors de la teinture.

Le premier chapitre mettra en évidence le comportement tinctorial des fibres d'acide polylactique. Cette étude tinctoriale sera présentée en trois parties. La première traite de la mise en place des isothermes de fixation des colorants dispersés. La deuxième étudie la cinétique de teinture. La troisième partie s'intéresse de l'effet de la température de bain de teinture sur l'épuisement des colorants.

Le deuxième chapitre présentera l'étude du changement structurel du PLA après la teinture. Nous utiliserons différentes techniques tels que DSC, WAXS et SAXS. Ces techniques nous permettront de bien corréler toutes les changements macromoléculaires par rapport aux conditions du procédé de teinture.

Enfin, le troisième chapitre concernera une étude de l'optimisation du traitement de teinture en employant une solution tampon. Cette étude a pour but de vérifier la nécessité de contrôler le pH du bain de teinture afin de proposer une solution optimale appliquée industriellement.

Les résultats issus de toutes nos expérimentations permettront une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la teinture des fibres de PLA et par conséquent une meilleure maîtrise du processus d'ennoblissement de telles fibres.

Première partie: Etude bibliographique

Chapitre 1 : Généralités

Sommaire

1.1	Historique	8
1.2	Source d'acide lactique	10
1.3	Composition chimique	10
1.4	Polymérisation	14
1.5	Fabrication des produits à base de PLA	18
1.6	Applications	19
	1.6.1 Textiles	20
	1.6.2 Applications médicales	21
	1.6.3 Emballages	22
	1.6.4 Autres applications	23
1.7	Propriétés physiques et chimiques du polymère d'acide polylactique	23
	1.7.1 Effet de l'activité optique sur les propriétés de PLA	26
1.8	Compostage	27
1.9	Polémique: Le PLA est-il aussi écologique qu'il le paraît?	28
1.10	Prix du PLA	30
1.11	Tendance d'avenir	30
1.12	Teinture de PLA	31
	1.12.1 Aspects pratiques de la teinture	32
	a) Sélection des colorants	32
	b) Préparation	33
	c) Teinture	34
	d) Dépouillement	35
	e) Thermofixage	37
	f) Solidité	37
	g) Nettoyage	37
	1.12.2 Teinture en CO₂ supercritique	37

1.1 Historique

Depuis longtemps, l'acide polylactique a fait l'objet de nombreuses recherches. C'est le chimiste suédois Carl Wilhelm SHEELE (1742-1786) qui fut le premier à mettre en évidence l'acide lactique : il a montré qu'il s'agit d'un composé acide du lait tourné [1-5]. Sa première production commerciale remonte à l'année 1881 [2]. La transformation des saccharides en acide lactique est connue depuis des siècles dans les domaines de l'agriculture et de la conservation des aliments [5]. Braconnot, le chimiste français a constaté que l'acide lactique pourrait être fabriqué par des procédés de fermentation [4]. En 1833 et 1893 des formules pour la production du lactide ont été publiées par Gay-Lussac et Pelouze, et Bischoff et Walden respectivement. D'autres réactions pour la production du lactide ont été brevetées par « *Chemische Werke* » en France (1913), aussi bien que *Grüter et Pohl* aux Etats-Unis (1914) [6]. En 1932, *Carothers*, chercheur à Dupont de Nemours, était le premier à synthétiser un polymère à base d'acide lactique [2, 5, 7-10]. En chauffant l'acide lactique sous vide [8, 11], il pourrait produire le polylactide de faible masse moléculaire [6, 11], mais la méthode reste limitée pour un usage industriel [7]. Plus tard, Watson a publié une étude sur les applications possibles de PLA dans les revêtements et comme constituant dans les résines. Aux Etats-Unis, *Dupont* et *Ethicon Inc.* avaient employé le PLA depuis 1954 pour des applications médicales telles que la suture, les implants et les systèmes d'administration de médicaments [9]. Les sociétés japonaises *Shimadzu Corp.* et *Mitsui Toatsu Chemicals Inc.* produisent des petites quantités de produits en plastique faits à partir de PLA [6]. En 1986, le PLA a été identifié comme un produit de base pour les matériaux en plastique [7]. In 1988, *Cargill, Inc.* était l'une des premières compagnies développant intensivement les polymères d'acide polylactique [7, 8]. En effet, cette compagnie a commencé à rechercher de la technologie de production de PLA en 1987, et à produire des quantités importantes dans leur usine pilote en 1992 [6]. En 1994, elle a construit une usine de capacité de production 5000 tonnes par an de PLA [12]. En 1997, Cargill a entamé une collaboration avec *Dow Chemical Company, Inc.*. Cette collaboration avait pour but de favoriser la commercialisation du PLA ce qui aboutit au lancement de **NatureWorks™ PLA technology** en 2001 [7, 8, 12, 13]. Une usine a été récemment bâtie pour la fabrication de PLA à grande échelle à Blair, Nébraska [8]. En

1992, les deux sociétés japonaises, *Shimadzu* et *Kanebo Gohsen Ltd*, ont collaboré pour produire une fibre de PLA en s'intéressant au filage par voie fondue à l'échelle du laboratoire [14]. En 1994, la compagnie japonaise *Kanebo Gohsen* a produit des fibres de polylactide sous le nom de *Lactron®*, et également produit des non-tissés par voie fondue fabriqués à partir de PLA avec une capacité de production de 3000 tonnes/an. Ces non-tissés ont été employés pour des applications agricoles en raison de leur dégradation aisée [6]. En 1997, la compagnie française *Fiberweb S.A.* a mis des non-tissés de PLA fabriqués par voie fondue sur le marché sous la marque de *Deposa®*[6, 9]. À partir de 1998, *Cargill Inc.* et *Purac Biochem BV* produisent le polymère de PLA avec une capacité de 34.000 tonnes/an. De plus, une usine pilote produisant le PLA à partir du dextrose avec une capacité de 4000 tonnes/an a été mise en route par *Cargill Dow LLC* où le polymère *EcoPLA®* a été produit [6]. La compagnie japonaise *Kanebo* a lancé la fibre *Lactron®* de PLA servant à fabriquer des vêtements en 1998 [6]. En 2000, *Cargill Dow* a augmenté sa capacité de production du PLA (*EcoPLA®*) jusqu'à 8.000 tonnes/an. A Blair, Nébraska/États-Unis, *Cargill Dow* a commencé la production de *PLA NatureWorks™* avec une capacité de 140.000 tonnes/an en 2002 [3, 7, 12, 13, 15, 16], avec des investissements de 300 millions dollars [17] et en utilisant 1000 tonnes de maïs par jour [8]. Au début de 2003, *Cargill Dow* a introduit sur le marché la fibre *Ingeo®* de PLA fabriqué à partir d'un polymère de *NatureWorks™*. Le tableau 1.1 montre les différents producteurs industriels de PLA, avec *Neste*, *Purac*, *Galactic* en Europe [18].

Producteur	Marque commerciale
Cargill Dow LLC, Minnetonka/USA	Ingeo®
Eastern Textiles Ltd., Taipeh/Taiwan	Ingeo®
Kanebo Gohsen Ltd., Tokyo/Japan	Lactron®
Kuraray Co. Ltd., Osaka/Japan	Inconnu
Mitsui Toatsu Chemicals Inc., Tokyo/Japan	Lacea®
Shimadzu Corp., Kyoto/Japan	Lacty®
Unitika Ltd., Osaka, Tokyo/Japan	Inconnu
Innovations Technology Inc. (F.I.T.)	Inconnu
Unifi Inc., Greensboro/USA	Ingeo®

Tableau 1.1 : Producteurs de fibre de PLA et leurs noms commerciaux [6].

1.2 Source de l'acide lactique

L'acide lactique est un produit de fermentation du dextrose qui est une matière première 100% agricole, annuellement renouvelable, dérivée souvent du maïs. En général, la plupart des sucres simples obtenus à partir de sous-produits agricoles peuvent être utilisés pour cette production [2, 19]. Ces sucres incluent (1) le glucose, le maltose et le dextrose de maïs ou de l'amidon de pomme de terre ou de riz ; (2) le saccharose de la canne à sucre ou de la betterave, et (3) le lactose du lactosérum de fromage [2, 19]. Actuellement, le maïs est la source de dextrose, la meilleure marché, et la plus abondante [7]. La tendance future peut être d'employer les matières présentes dans la biomasse à base lignocellulosiques, telles que la paille de maïs, de riz et de blé, les herbes et la bagasse (les résidus des tiges à cannes à sucre dont on a extrait le jus)[12].

1.3 Composition chimique

L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque), $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$, possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères: la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature [1, 2, 13, 17, 20, 21]. La forme L(+) tourne le plan de la lumière polarisée dans le sens des aiguilles d'un montre. Inversement, la forme de D(-) tourne la lumière polarisée dans le sens trigonométrique [11]. L'isomère L(+) est produit chez l'être humain et l'animal, alors que tant le D(-)- et L(+)-énantiomères sont produits dans certains systèmes bactériens [2, 19]. L'acide lactique est produit commercialement dans la plupart des cas par fermentation, ou parfois à partir des matières premières pétrochimiques [2, 11, 19]. Aujourd'hui, la majorité des acides lactiques commercialisés sont produits par le procédé de fermentation bactérienne des saccharides (ou glucides) à l'aide de microorganismes tels que les souches optimisées ou modifiées de genre *Lactobacilles* [2, 11]. L'acide lactique synthétisé par voie chimique conduit à un mélange racémique (50% D et 50% L) [12, 13]. Par contre, le produit obtenu par le processus de fermentation contient jusqu'à 99,5% l'isomère L et 0,5% de l'isomère D [11, 12, 17], ce qui est une des raisons favorisant la production à partir de sources renouvelables plutôt que l'utilisation des produits pétrochimiques [11, 21]. L'isomère D peut toutefois être obtenue à des teneurs

différentes selon le choix des microbes dans la fermentation du dextrose [21]. La structure de l'acide lactique dans ces différentes formes isomères est représentée par la figure 1.1. Le point de fusion T_f des forme D et L est de 18°C, alors qu'il est de 53°C pour le mélange racémique [17]. L'acide lactique sous forme de cristaux incolores est très hygroscopique de sorte qu'il est généralement utilisé en solution aqueuse concentrée. Sa forte hygroscopicité complique la purification par les méthodes de recristallisation [17]. L'acide lactique forme facilement un dimère cyclique – le dilactide. Ce dernier composé n'est pas trop hygroscopique, ce qui explique bien qu'il soit adapté pour la production de monomères de haute pureté [17]. Les deux formes actives de l'acide lactique donnent trois formes stéréoisomères : le L-lactide, le D-lactide et le mésolactide [20]. La figure 1.2 explicite la structure chimique de ces trois lactides. Le méso-lactide possède des propriétés différentes du D- et du L-lactide. Le D- et le L-lactide sont actifs optiquement, mais le méso- n'est pas actif [1, 12, 13]. Le L-isomère de l'acide lactique est la matière première privilégiée pour la production de dilactide car il fournit un rendement élevé de dilactide et un polymère à haute masse moléculaire avec un haut degré de cristallinité et avec un module de Young élevé [3].

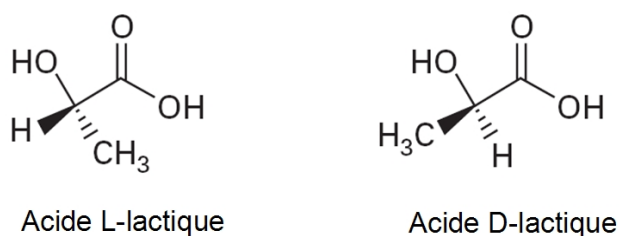


Figure 1.1 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique

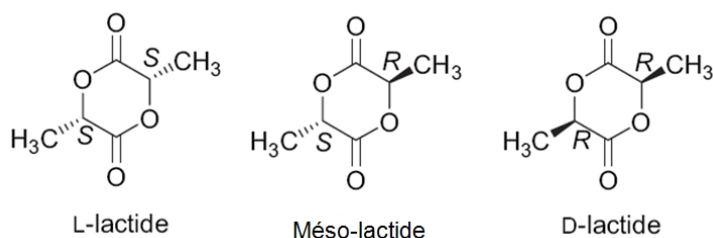


Figure 1.2 : Les trois isomères du lactide

L'acide polylactique est dérivé de la polymérisation du lactide ou de l'acide lactique. Les polymères avec une teneur élevée en L (< 2% de D [16]) peuvent être employés pour produire des produits cristallins, tandis que les polymères de L avec une teneur élevée en D (> 15%) sont amorphes [8, 16, 22]. Des études confirment que les PLAs dérivés à partir de moins de 93 % d'acide L-lactique sont strictement amorphes [19]. Ce résultat peut s'expliquer en raison de la stéréochimie des deux formes de polymère : le poly L-lactide est linéaire alors que le poly D-lactide forme des hélices. En contrôlant la pureté optique du lactide, il est possible de varier largement la masse moléculaire du polymère. Ainsi, en changeant la quantité et l'ordre des unités D-lactiques dans le squelette du polymère, les propriétés résultantes peuvent être changées [3, 8, 23, 24]. Le point de fusion pratique maximal de polylactide (L ou D) stéréochimiquement pur, est voisin de 180°C avec une enthalpie de fusion de 40-50 J/g. Une introduction des défauts stéréochimiques dans le poly (L-lactide) (c.-à-d., incorporation de méso-lactide ou D-lactide) réduit le point de fusion, le taux de cristallinité, et l'ampleur de la cristallisation du polymère résultant [19, 24] mais elle a une légère influence sur la température de transition vitreuse [24]. Etant donné que la production de polylactide contient toujours une certaine quantité d'impuretés de méso-lactide, pratiquement toutes PLAs sont composés de L et D, L-lactide copolymères [19].

En outre, la production par voie fondue d'un mélange d'un polymère de teneur en L élevée et d'autre polymère de teneur en D élevée aussi peut avoir comme conséquence un polymère stéréo-complexe scPLA (figure 1.3, 1.4). Ce polymère stéréo-complexe possède un point de fusion, proche de 210 °C, qui est 25 °C plus haute que les D ou L non mélangés [8, 19, 22, 25].

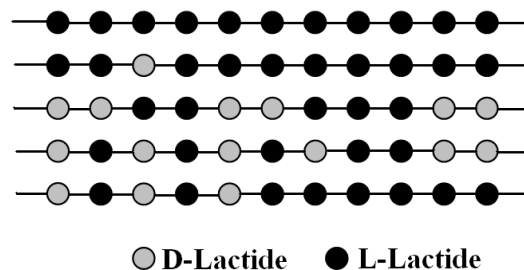


Figure 1.3 : PLA; une famille de polymères [22].

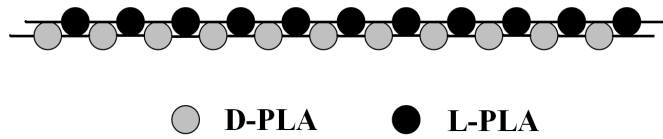


Figure 1.4 : Stéréo-complexe de PLA

Les différences configurations et conformations entre méso- et L-lactide aboutissent à des propriétés physiques différentes, telles le point de fusion, la solubilité et la volatilité relative [19]. Les cristaux de PLLA peuvent se développer dans trois modifications structurelles, caractérisées par des conformations hélices différentes et symétries de cellule, qui se développent pendant les traitements thermiques et/ou mécaniques différents [19, 26, 27]. La forme α , la plus courante, est obtenue par cristallisation de fusion ou de refroidissement, au cours du processus de filage à partir de solution avec un étirage à basse température et/ou faible rapport d'étirage à chaud [26, 27]. La forme α a un réseau orthorhombique [19, 26], avec une maille contenant deux chaînes antiparallèles [19]. La forme β est obtenue par étirage à haute température pour un haut taux d'étirage [26], ou par filage à partir de solution avec un étirage à haute température et/ou haut rapport d'étirage à chaud [19, 27]. Ainsi, les produits tirés du PLLA se composent généralement de cristaux de forme α ou de mélange de cristaux de formes α et β [26]. La forme β a un réseau orthorhombique ou rhomboédrique [19, 26]. La forme α est plus stable que la forme β , avec un point de fusion de 185 °C contre 175 °C pour la forme β [19]. Récemment, une nouvelle forme γ a été obtenue par cristallisation épitaxiale de PLLA sur hexaméthylbenzène [19, 26, 27].

Les propriétés physiques et mécaniques ainsi que la stabilité chimique d'un polymère, en général, dépendent fortement de la morphologie et de la structure cristalline [26-28]. Mais une grande partie des propriétés mécaniques dépendent de la fraction amorphe puisque, lors d'une traction réversible, seules les interfaces amorphes interviennent et les propriétés chimiques sont souvent dues aux zones amorphes. Par contre les limites de gonflement ou la solubilisation du polymère sont surtout dues aux zones cristallines.

1.4 Polymérisation

La voie de synthèse chimique peut être utilisée pour produire des quantités à grande échelle de mélange d'acide lactique racémique mais elle est économiquement non viable [19]. En conséquence, la production d'acide L-lactique par fermentation de saccharide a été progressivement universellement adoptée. Il y a deux voies d'obtention du PLA [1, 7, 9, 11, 24]:

- La **polycondensation** de l'acide lactique : cette approche nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse moléculaire est limitée à environ 20 000 [6]. L'inconvénient majeur de la polycondensation réside dans la formation d'eau durant cette polymérisation qu'il faut éliminer à température élevée (130 °C) par distillation azéotropique avec un solvant [1, 11, 19] (le diphényléther, par exemple) et pendant un temps relativement long (30-40 h) [1, 19]. Un polymère de haute masse moléculaire est seulement obtenu lorsque le taux de conversion est élevé (99 %) ce qui est comme nous venons de le dire extrêmement long. Aussi les masses moléculaires obtenues sont relativement faibles. Le polymère est utilisé tel quel ou après couplage par des diisocyanates ou époxydes [11, 24]. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation limitent également la polymérisation. Le fait de travailler en présence de solvant est un des désavantages de cette méthode directe [1]. Cette approche a été utilisée par Carothers et toujours utilisé par Mitsui Chemicals [9, 11, 18]. Puisque la voie de polycondensation est une réaction d'équilibre, les difficultés d'ôter des traces d'eau dans les dernières étapes de la polymérisation limitent la réalisation d'un polymère de haute masse moléculaire par cette approche [6, 24]. La polycondensation est la voie la moins chère mais l'utilisation d'agents de couplage pour augmenter la longueur des chaînes et les adjuvants pour éliminer l'eau augmentent le coût et la complexité au processus [19]. La masse moléculaire de ce polymère est faible en raison du ramollissement, de la présence de l'eau, les impuretés, des groupes finaux réactifs et la réaction d'équilibre. En outre, phénomène classique lors de la production de PET par polycondensation, il se forme une quantité non négligeable d'hexamère cyclique qui réduit le rendement de la réaction et doit être éliminé pour une utilisation de

PLA en filage [2]. En utilisant ce processus le résultat et le rendement seront moins bon que d'opérer par ouverture du cycle de lactide [6].

- La **polymérisation par ouverture du cycle** (POC) du lactide, (figure 1.5), permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse moléculaire s'élève à $> 100\ 000$ g/mol [1, 29]. Le procédé est breveté par *Cargill Inc.* (NatureWork LLC) en 1992 [1, 19]. Elle comprend deux étapes. La première étape consiste à la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique (octoate d'étain $\text{Sn}(\text{O}2\text{Cr})_2$). Un mélange de L-lactide, D-lactide et mésolactide (figure 1.6) est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier les lactides. En effet, les propriétés des polymères dépendent de la stéréostructure. La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octoate d'étain). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 à 40 h pour la polycondensation). Par ailleurs, cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence du solvant [1, 11]. En contrôlant le temps de séjour et les températures en combinaison avec le type de catalyseur et de concentration, il est possible de contrôler le taux et la séquence des D-et L-acide lactique dans le polymère final [11]. La capacité de contrôler de l'architecture stéréochimique permet un contrôle précis de la vitesse de cristallisation, du taux de cristallinité, des propriétés mécaniques et de la température de traitement ultérieur de la matière [19].

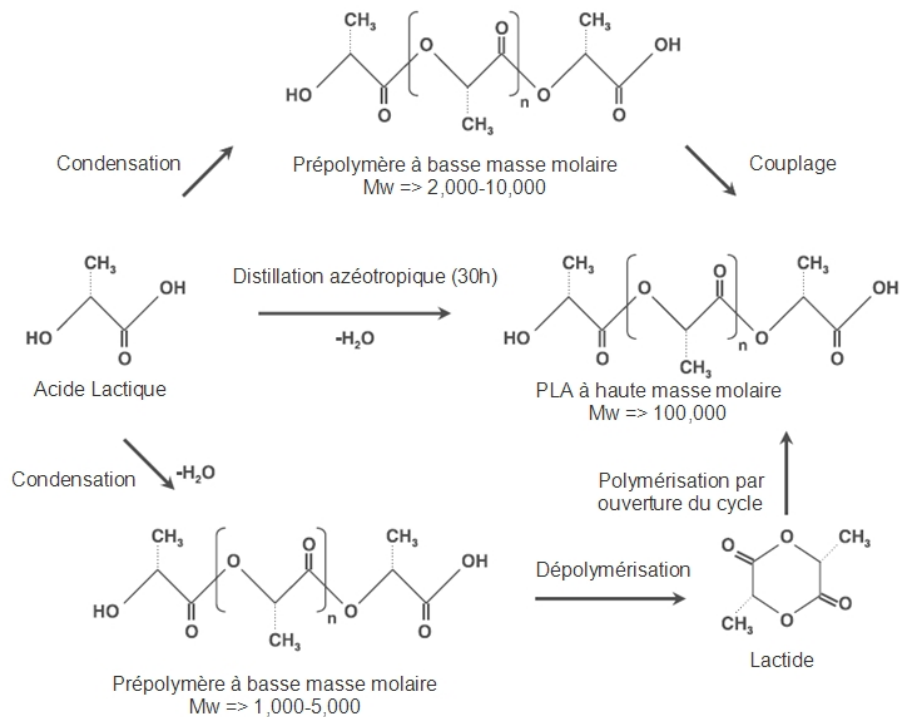


Figure 1.5 : Synthèse du PLA [11, 19]

La figure 1.6 montre un organigramme de la production du PLA à partir de l'amidon jusqu'à l'obtention du polymère. La polymérisation par ouverture du cycle permet d'avoir une vitesse élevée de polymérisation, une pureté optique élevée du polymère et une masse moléculaire relativement élevée.

Cette technique « POC » était la seule méthode de produire du PLA pur, à haute masse moléculaire jusqu'à ce que *Toatsu Mitsui Chemicals* découvrit récemment un procédé dans lequel l'acide lactique et un catalyseur sont déshydratés dans un reflux, un temps d'ébullition élevé, un solvant aprotique sous pression réduite pour obtenir le PLA à masse moléculaire moyenne supérieur à 300.000 [2, 7, 30].

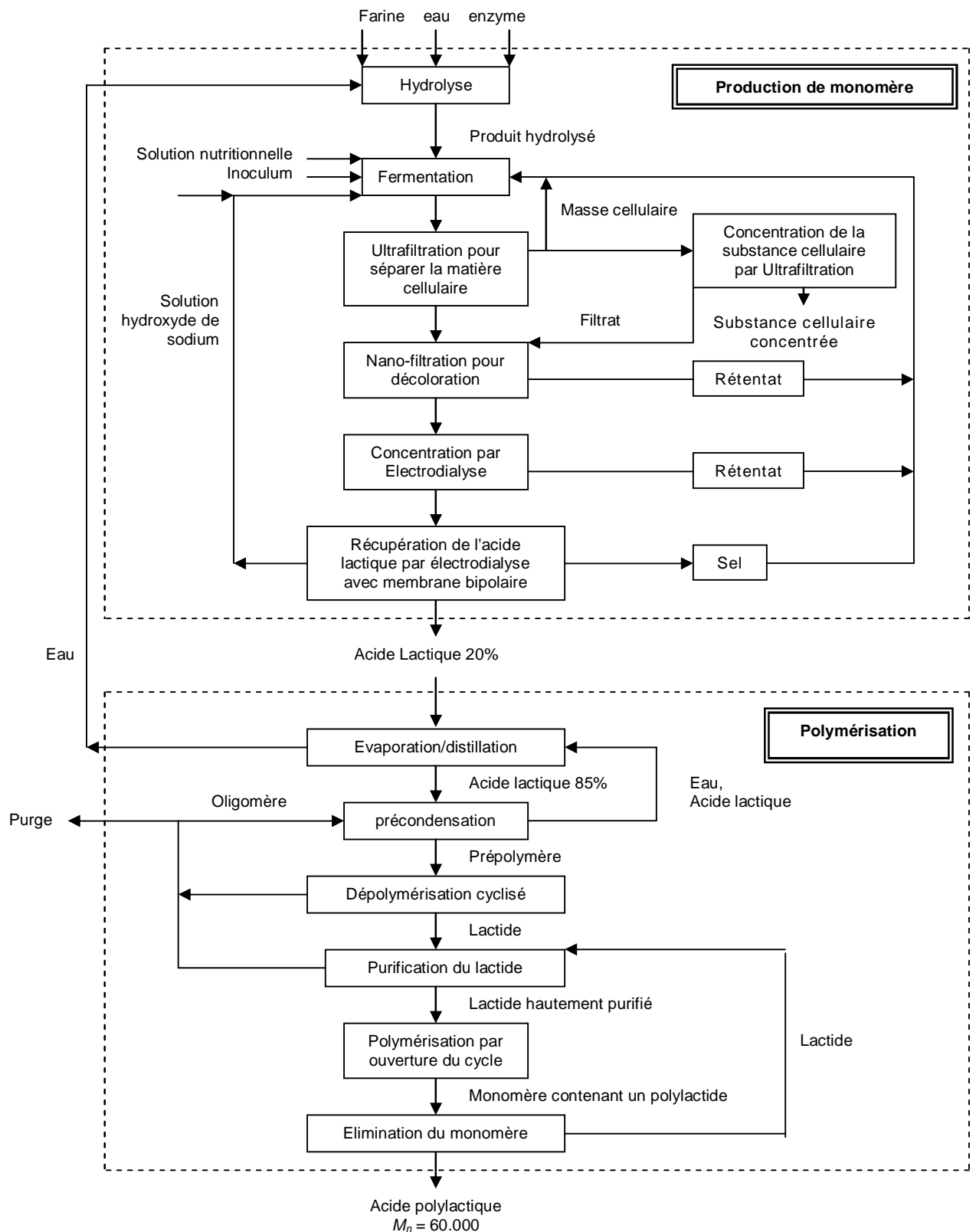


Figure 1.6 : Organigramme de la polymérisation par ouverture du cycle [6].

1.5 Fabrication des produits à base de PLA

Le PLA peut être mis en œuvre à l'aide des différentes techniques telles que le moulage par injection, le thermoformage, des films extrudés, l'extrusion-soufflage [1, 7, 19, 24, 30] et des fibres extrudés [1]. Cette mise en œuvre du PLA dans les structures textiles est compliquée et dépend des changements structurels dans le polymère au cours de la fabrication [11]. L'extrusion du polymère en monofilament et multifilament peut être réalisée par le filage par fusion et à partir de solutions par filage à sec, filage au mouillé et par le filage mixte sec-mouillé (*dry-jet-wet spinning*) [11]. Il existe des caractéristiques distinctes de chacune des fibres issues de ces processus, qui ont des différences au niveau des propriétés surtout mécaniques. En raison du comportement thermoplastique de PLA, il est possible de fondre le polymère dans des conditions raisonnables [11]. La conversion du PLA en fibre par filage par fusion a généralement plus d'avantages par rapport au filage au mouillé. C'est un processus sans solvant, une voie plus économique et plus respectueuse de l'environnement. La vitesse de production est généralement plus élevée que dans le filage à partir de solution. Cependant, le filage par fusion n'est pas toujours possible, soit parce que le polymère se dégrade pendant la fusion ou la fusion est thermiquement instable [11]. En filage à sec, les solvants sont éliminés par évaporation thermique, tandis que pendant le filage au mouillé, la coagulation du polymère est effectuée dans un autre fluide qui est compatible avec le solvant de filage, mais n'est pas en soi un solvant du polymère [11]. Ces différents procédés fournissent des fibres différentes.

Les homopolymères des PLAs ont une température de transition vitreuse et une température de fusion d'environ 55 °C et 175 °C respectivement. Ils nécessitent des températures de filage supérieures à 185 - 190 °C. A ces températures des réactions de scission de chaîne menant à une perte de la masse moléculaire, ainsi que des dégradations thermiques peuvent se produire [2]. Il a été rapporté [31] qu'à partir d'un polymère d'une masse moléculaire de 330000, les processus d'extrusion et d'étirage des fibres à chaud entraînent une chute de la masse moléculaire du PLA à environ 100000. 90% de cette perte de masse moléculaire (39–69% [11]) s'est produite lors de l'extrusion tandis que 10% pendant l'étirage à chaud [11, 31]. Cette importante dégradation thermique pendant le filage (environ 70% de perte), limite la résistance mécanique de la fibre résultante [32]. Dorgan et al. ont reporté une baisse de la masse

moléculaire moyenne entre 27% et 43% [16]. La dégradation de PLA est due à une dégradation hydrolytique de la liaison ester par les molécules d'eau et les processus de dépolymérisation [33]. Afin de minimiser la diminution de masse moléculaire pendant l'extrusion par fusion, le PLLA doit être préalablement séché. Il est connu que plus la masse moléculaire de PLLA est grand, plus la diminution de la masse moléculaire est grande au cours d'extrusion [11].

La masse moléculaire moyenne en nombre du polymère dans le cas du filage des fibres est 57000-60000 lors de leur commercialisation. Pour la production des plastiques, elle peut être variée, et peut atteindre 90000 afin de limiter la viscosité [17].

1.6 Applications

Les polymères biodégradables suscitent un énorme intérêt dans des domaines divers et importants. La diversité de ces applications est telle qu'un seul polymère peut s'avérer utile dans de nombreuses applications suite à des modifications simples de ses propriétés physico-chimiques. Dans de nombreux cas, le polymère peut être mélangé avec d'autres composants polymériques ou non-polymériques pour obtenir le comportement souhaité. L'acide polylactique offre des caractéristiques uniques de biodégradabilité, de mise en œuvre et de protection de l'environnement. Cela lui confère des applications potentielles telles que les produits plastiques, les emballages, les produits agricoles et les matériaux jetables. D'autre part, le polymère pourrait avoir un avenir prometteur pour des applications en médecine, en chirurgie et aussi en pharmaceutique car il est biorésorbable (cf. application en fils de suture).

Les nouvelles technologies permettent d'obtenir divers produits finaux à partir de l'acide lactique, comme les matériaux plastiques, les fibres, les biosolvants, et le propylèneglycol qui donne aussi l'oxyde de propylène, l'acide acrylique et l'ester d'acrylate [3].

Mais si l'acide lactique peut permettre l'obtention de polymères linéaires pour plastique et fibres, la figure 1.7 montre qu'il peut être la source d'une multitude d'autres produits, e.g de l'acide acrylique ou même de biosolvants.

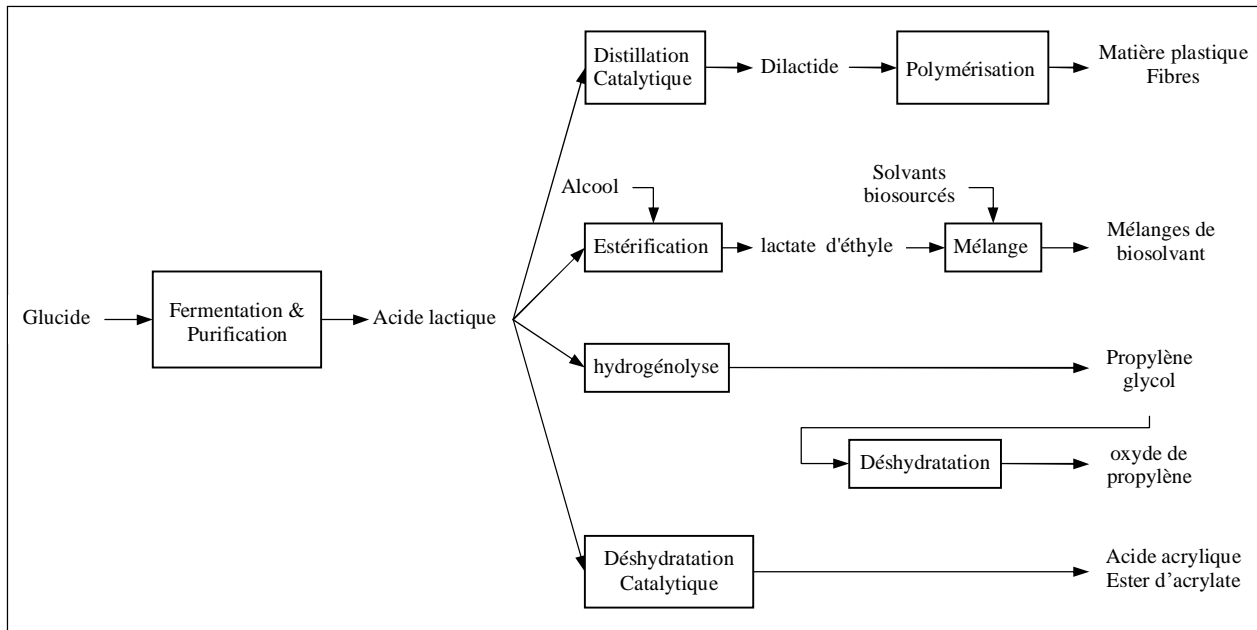


Figure 1.7 : Utilisations et produits potentielles dérivés d'acide lactique [3].

1.6.1 Applications textiles

La facilité du processus de fusion, couplée avec un spectre de propriétés uniques, a conduit à faire connaître l'emploi du fibre PLA par une grande variété de secteurs. Ces fibres s'emploient dans des structures textiles très variés par le liage, le liage thermique, le cardage, le tricotage et le tissage. La diversité des filaments obtenus sous différentes formes et morphologies avec de bonnes propriétés mécaniques a conduit à cette large gamme d'applications. Les applications principales des fibres et des non-tissés de PLA ne sont pas limitées aux vêtements et à l'ameublement comme draps, garnissage de couettes, couvertures, matelas et tapis [13]. Quelques applications potentielles commercialement intéressantes incluent les essuies-tout domestiques et industriels, les couches-culottes, les produits d'hygiène féminins, les vêtements jetables, la doublure de chaussure et les tissus résistants aux UV pour l'usage extérieur (tentes, couverture de la terre,... etc.) [4, 8, 13]. Cette fibre est en effet résistante aux ultraviolets [4], ce qui devrait également la rendre performante également pour les textiles de maison. Enfin, certains fabricants pensent l'utiliser, en la mélangeant à de la laine ou du coton, pour la lingerie ou les vêtements de sport extrême. Des vêtements ont déjà été réalisés en utilisant cette matière en 100% "fibre de maïs" ou en mélange avec de la laine, du coton ou de la viscose, aussi bien en chaîne et trame qu'en maille. On la trouve

également dans des applications diverses telles que la filtration et les géotextiles [13]. Elle présente d'après les publicités le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres artificielles [8]. De plus, elle serait résistante aux odeurs. Des textiles divers sont fabriqués à partir du biopolymère *Ingeo*[®] de *NatureWorks*TM. [1]

1.6.2 Applications médicales

L'acide polylactique est déjà devenu un matériau important dans l'industrie médicale, où il a été utilisé pendant plus de 25 ans. L'acide polylactique est un polymère biodégradable, biocompatible et biorésorbable en plus de sa résistance mécanique élevée et ses propriétés de moulage excellentes, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques [1, 19, 21, 34, 35]. Puisque le PLA est assimilé par le corps humain, il a été utilisé pour des applications importantes dans le système de libération de médicaments [1, 8, 34-41]. La plupart de ces systèmes ont été fondés sur l'érosion du polymère contenant le médicament, selon laquelle le médicament est libéré graduellement par la dégradation par hydrolyse et/ou les modifications morphologiques dans le polymère [11]. L'aspect intéressant du polymère est que la matière subit, *in vivo*, une hydrolyse de la liaison ester de la chaîne principale et conduit à la formation d'acide lactique non toxique, qui est ensuite consommé par le métabolisme des glucides dans le corps humain [32]. Ses propriétés mécaniques et sa capacité d'absorption font du polymère de PLA un candidat idéal pour des implants osseux ou de tissus mous (traumatologie faciale, fixation orthopédique, attaches, vis et broches, ligament artificiels, ophtalmologie et orthodonties), et pour des fils de sutures résorbables (chirurgie d'oeil, chirurgie de conjonction, chirurgie de poitrine et d'abdomen), implants, peau artificielle, matériel de réparation chirurgicale (réparation des vaisseaux sanguins) et l'ingénierie tissulaire (dispositifs orthopédiques [40], dispositifs ostéosynthèse [37], « scaffold » dans la médecine régénérative [42]) [1, 8, 28, 34-42]. *In vivo*, le polymère prend 10 mois à 4 ans pour se dégrader, en fonction des facteurs de microstructure comme la composition chimique, la porosité et la cristallinité qui peuvent influencer les caractéristiques mécaniques pour des utilisations spécifiques [43]. Les implants à base d'acide polylactique peuvent être utilisés pour la réparation et la régénération des tissus de guérison avec quelques avantages par rapport aux implants métalliques traditionnellement utilisés, comme par exemple, quand une fixation est

appliquée par le biais d'une vis métallique sur l'os: une fois que la croissance a eu lieu, l'implant n'est plus nécessaire, ce qui peut affaiblir l'os [38, 44].

La cristallinité élevée, la rigidité et la dégradation lente du PLA non modifié a mis des limites à son utilisation comme matériel de suture. Pour cette raison, l'acide lactique est copolymérisé avec d'autres monomères biodégradables, tels que l'acide glycolique, pour atteindre les propriétés définies avec précision qui sont requises dans le copolymère [11].

1.6.3 Emballages

Au cours de ces dernières années, l'utilisation de PLA en tant que matériau d'emballage a augmenté dans toute l'Europe, le Japon et les Etats-Unis [19]. Il est transparent [3] et économiquement acceptable [19], ce qui est important pour les applications d'emballage. Il offre une bonne durée de conservation [3, 19, 30] parce qu'il se dégrade lentement par hydrolyse dans les conditions d'emploi de nombreux emballages, ce qui peut être contrôlé en ajustant la composition et la masse moléculaire du polymère [3]. En raison du mécanisme de dégradation, le PLA convient idéalement à plusieurs applications dans les environnements où la récupération du produit n'est pas pratique, comme les films plastiques employés en agriculture. Le compostage des articles déjà utilisés de PLA est également une solution fiable. Cependant, la grande croissance prévue pour le PLA dans beaucoup d'applications ne dépend pas uniquement de la biodégradabilité du matériau. Les résines de PLA peuvent être faites sur mesure pour différents processus de fabrication, y compris le moulage par injection, l'extrusion en feuilles, le moulage par extrusion-soufflage, le thermoformage, la filmogénèse et la filature [24].

Les films et les emballages de PLA disponibles dans le commerce peuvent fournir de meilleures propriétés mécaniques que le polystyrène (PS) et ils ont des propriétés comparables à celles de polyéthylène téréphtalate (PET) [19].

Les propriétés fonctionnelles des produits *NatureWorksTM* comprennent l'amélioration des propriétés de pliage et d'opercule, la haute brillance et la transparence, l'imperméabilité à la graisse, la basse température d'opercule et l'approbation réglementaire pour le contact alimentaire [19].

Les PLA sont utilisés actuellement pour les bouteilles d'eau, les pots, les couverts jetables, les emballages alimentaires dans l'industrie des boissons, les blisters, les suremballages, les pellicules plastiques et le service de table (les gobelets, les assiettes et les ustensiles jetables) [1, 4, 19, 30, 45].

1.6.4 Autres applications

Le PLA se trouve aussi sur le marché des disques compacts (CD) dans des groupes comme *Pioneer* et *Sanyo* [1] et des produits jetables, comme les couches pour bébés, produits d'hygiène personnelles, des sacs en plastique et films, etc. [33, 39]. D'autres applications de PLA sont aussi intéressantes ; comme les applications agricoles (vêtement de protection et de couverture, les filets des légumes), le géotextile, les filtres, les cartes plastique et les matériels de pêche [17, 33, 45].

1.7 Les propriétés physiques et chimiques du polymère acide polylactique

Les caractéristiques physiques que le PLA possède, le rendent approprié à beaucoup d'applications. Le PLA est un thermoplastique transparent, d'une grande rigidité. Avec 3,5 GPa, le module d'élasticité du PLA est relativement élevé, comparé aux thermoplastiques utilisés dans l'emballage comme le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyéthylène téréphtalate (PET) [1]. Du point de vue des propriétés physiques, le PLA est souvent comparé au polystyrène [2, 24]. Bien que cela ne soit pas rigoureusement correct, les deux produits ont des similitudes. Comme le polystyrène, le PLA de catégorie standard a un haut module d'élasticité et manque de résistance à la fatigue « toughness » [24]. Les propriétés du PLA peuvent être améliorées considérablement par l'orientation, de mélange, ou la copolymérisation [24].

Le PLA est un polymère non-volatil et inodore [8]. Il est classifié comme GRAS (*Generally Recognized As Safe* = généralement reconnu inoffensif) [2, 8]. Il offre un confort et une isolation comparables à ceux des fibres naturelles, tout en étant d'un entretien aussi facile que les fibres synthétiques [8]. En revanche, son coût actuel est environ deux fois plus élevé que celui du polyester [8], par exemple.

Les fibres de PLA commercialisées ont les propriétés techniques suivantes [7, 8, 14, 24, 46, 47]:

- Finesse/longueur 1.5dtex/38mm, mais d'autres longueurs sont possibles.
- Bonne ténacité 30-35 [cN/tex].
- Elongation à la rupture : 50-60%.
- Stable vis-à-vis à beaucoup de solvants, y compris les agents de nettoyage à sec.
- Force de traction et module d'élasticité du PLA comparables à ceux du PET.
- La faible absorption d'humidité et l'important effet de mèche, offrant les avantages pour les vêtements de sport et les vêtements performants grâce à un taux de reprise en eau assez élevé pour une fibre synthétique : 0.4 - 0.6%. Il est un peu plus hydrophile que le PET.
- Excellentes frisure et rétention de frisure.
- Section ronde.
- Surface lisse, toucher proche du coton si fibre coupée.
- Faible masse volumique donnant des fibres plus légères que les autres synthétiques excepté les polyoléfines ; la masse volumique est 1.270 g/cm³ [17, 48], avec pour les régions amorphes et cristallines des masses volumiques de 1,248 et 1,290 g/cm³, respectivement [2, 17, 19].
- Point de fusion 170 °C.
- Haute résilience.
- Excellente résistance aux UV ce qui est un avantage pour les vêtements performants ainsi que pour les mobiliers de plein air et les applications d'ameublement.
- Faible inflammabilité et génération de fumée
- Résistance à l'humidité et à la graisse.
- Bonne barrière aux saveurs et aux arômes semblables au PET.
- Le faible indice de réfraction, qui fournit les caractéristiques des couleurs excellentes.
- Biodégradabilité: sa décomposition par des micro-organismes donne uniquement de l'eau et du dioxyde de carbone CO₂.

- Ces fibres provenant des ressources annuelles renouvelables sont facilement filées, offrant des avantages dans le processus de fabrication en particulier température de filage relativement basse par rapport au PET et encore plus par rapport au PA.
- Entretien facile.
- Excellent toucher, drapé et « feel ».

A noter que ce catalogue vante un peu le PLA et dans la littérature on trouve, dans ce domaine, peu d'autres publication que celles des producteurs de la fibre, qui ne peuvent pas la critiquer évidemment.

Une comparaison des caractéristiques physiques du PLA et du PET est donnée dans le tableau 1.2.

Propriété	PLA	PET
Force de rupture (g/dtex)	4.0 – 5.5	4.0 – 5.5
Elongation relative à la rupture %	20 - 35	20 – 35
Module de Young (GPa)	6.0 – 7.0	10 – 13
Masse volumique (g/cm ³)	1.27	1.40
Indice de réfraction	1.45	1.58
Température de fusion °C	175*	256*
Température de transition vitreuse °C	58*	69*
Taux de reprise d'humidité %	0.6	0.4
*Valeur approximatives		

Tableau 1.2 : Comparaison des propriétés physiques des filaments de PLA et de PET [14, 49]

Les forces de traction et l'allongement à la rupture du PLA et du PET sont identiques, ce qui implique que le PLA pourra concurrencer le PET dans les applications où ces propriétés sont très importantes. Le module de Young du PLA est d'environ la moitié de celui du PET, impliquant que le PLA est moins rigide que le PET. L'indice de réfraction du PLA est inférieur à celui du PET. Cela indique que le tissu teint en PLA aura une nuance plus foncée que celui teint en PET puisque la diffusion de la lumière par le PLA sera un peu plus faible que celle du PET mais la charge de la fibre par du TiO₂ peut corriger cet effet. La résistance thermique, et les propriétés de fixage thermique permettent également aux filaments de PLA d'être employés dans la fausse torsion pour réaliser des filaments texturés et le processus de

frisage. Par conséquent, les fibres de PLA sont utilisées aussi bien en habillement qu'en industrie. Le touché doux et soyeux du PLA pourrait être essentiel pour quelques applications exigeants ces propriétés de toucher.

Les propriétés physiques des polymères de PLA, ainsi que d'autres polymères, dépendent de leurs caractéristiques moléculaires ainsi que leurs structures telles que l'épaisseur cristalline, la cristallinité, la taille des sphérolites, la morphologie et le degré d'orientation des chaînes [19].

1.7.1 L'effet de l'activité optique sur les propriétés de PLA

La chimie fondamentale de polymère de PLA permet de contrôler certaines propriétés de la fibre qui la font adaptée à une large variété d'applications techniques de fibres textiles, notamment pour les applications de vêtements. Les propriétés du PLA à haute masse moléculaire sont déterminées par l'architecture du polymère (c.-à-d. la composition stéréochimique de la chaîne principale) et la masse moléculaire. La capacité de contrôler l'architecture stéréochimique permet un contrôle précis de la vitesse de cristallisation et du taux de cristallinité résultant, les propriétés mécaniques et les températures de transformation de la matière. En outre, le comportement de dégradation dépend fortement de la cristallinité des échantillons [17, 19]. L'introduction des défauts stéréochimiques en poly (L-lactide) (c.-à-d. l'incorporation de méso-lactide ou D-lactide) produit des imperfections dans la structure cristalline qui réduit le taux de cristallinité et le point de fusion (une réduction entre 20-50°C) [2, 19, 24, 50, 51] mais elle a peu d'effet sur la température de transition vitreuse [24, 50]. Avec environ 15% de d'incorporation de méso-lactide, le polymère résultant n'est plus cristallisable (c.-à-d. amorphe) [2, 24]. Le PLA peut être produit totalement amorphe mais la cristallinité d'un pur PLLA ne pourrait pas dépasser 60% [2, 48]. Les films de PLA contenant plus de 93% d'acide L-lactique sont semi-cristallins, tandis que ceux contenant 50-93% d'acide L-lactique sont totalement amorphes [19]. En général, une activité stéréochimique plus grande (c.à.d. une teneur en L plus grande) favorise la cristallisation [19, 51]. Les différences de cristallinité du D,L-PLA et du L-PLA ont des conséquences pratiques importantes. Le D,L-PLA est un polymère amorphe qui n'a pas de température de fusion (T_f), et une température de transition vitreuse (T_g) de 50 à 55 °C [1]. Le L-PLA est, par contre, semi-cristallin; sa température de transition vitreuse

(T_g) varie de 50 à 59 °C [1] (65–70°C [52], 57-60°C [17]), quant à sa température de fusion (T_f), elle varie de 159 à 178 °C [1] (160–170°C [52], 175-180°C [17]).

La température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_m dépendent fortement de la masse moléculaire. Les deux T_g et T_f augmentent avec la masse moléculaire et atteignent des valeurs constantes au-delà de la masse moléculaire de 20000 [11].

Le rapport d'étirage a aussi une influence considérable sur T_g , T_f et la cristallinité. La baisse des températures de processus et la hausse du rapport d'étirage, augmentent la cristallinité [11].

Tableau 1.3 donne des informations de solubilité du PLA dans différents solvants.

PLA soluble à 20°C	PLA soluble à ébullition
Dioxan	Ethylbenzène
Acétonitrile	Toluène
Chloroforme	Acétone
Chlorure de méthylène	Tétrahydrofuranne
Trichloroéthane-1-1-2	
1,4-dioxanne	
Acide dichloracétique	

Tableau 1.3 : Solubilité de PLA dans des solvants [2, 19]

1.8 Compostage

Le compostage est un procédé contrôlé de décomposition par microorganismes qui consiste à soumettre des déchets agricoles ou urbains déchiquetés à diverses manipulations mécaniques et à une fermentation en aérobie, de manière à récupérer les substances nutritives et les minéraux contenus dans les matières à composter, sans toutefois que la décomposition de ces matières ne dégage de substances polluantes ou de gaz fétides [53].

Les polymères d'acide polylactique peuvent être compostés entièrement dans des installations de compostage commercial. Sinon, avec un équipement approprié, le PLA peut être reconverti en monomère, qui sera par la suite converti en polymères [8]. Le PLA subit un processus de dégradation en deux étapes [13, 30]. Pendant la première étape, l'humidité et la chaleur dans le silo de compostage attaquent les chaînes du polymère de PLA et les cassent pour créer de petits fragments de polymère, et donner

finalement de l'acide lactique. Mais dans une seconde étape les micro-organismes présents dans le silo de compostage consomment les petits fragments de polymères et l'acide lactique comme une source d'énergie. Puisque l'acide lactique est largement répandu dans la nature, un grand nombre d'organismes d'origine naturelle métabolisent l'acide lactique. Au minimum, les champignons et les bactéries sont impliqués dans la dégradation du PLA.

La durée de compostage du PLA dépend totalement des conditions appliquées dans le silo de compostage. Les emballages en PLA se dégradent en 30 jours sous les conditions de compostage suivants ; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 65\%$, et $\text{pH} \approx 7,5$ [30], en 20 à 30 mois maximum dans la terre, et en 30 à 40 jours dans un silo standard de compostage (Les matériaux cellulosiques se dégradent dans une pile de compostage standard en 15 à 20 jours) [17]. Le tableau 1.4 montre le temps de dégradation typique de PLA à différentes températures et humidités relatives de l'air [54].

Température [°C]	Humidité relative de l'air [%]	Fragmentation initiale après	Dégradation complète après
4	100	5,3 ans	10,2 ans
25	20	2,5 ans	4,8 ans
25	80	2 ans	3,1 ans
40	80	5,1 mois	10 mois
60	20	1 mois	2,5 mois
60	80	15 jours	2 mois

Tableau 1.4 : Temps de dégradation typique de PLA à différentes températures et humidités relatives de l'air [54].

La figure 1.8 montre une courbe typique de la dégradation de PLA sous les conditions de compostage.

1.9 Polémique: Le PLA est-il aussi écologique qu'il le paraît?

Un inconvénient majeur associé au PLA apparaît pendant sa phase de biodégradation. Le polymère relâche du dioxyde de carbone et du méthane pendant ce processus [8]. Ceux-ci sont généralement identifiés comme deux gaz à effet de serre qui sont visés par les normes pour réduire leurs émissions par les commissions internationales.

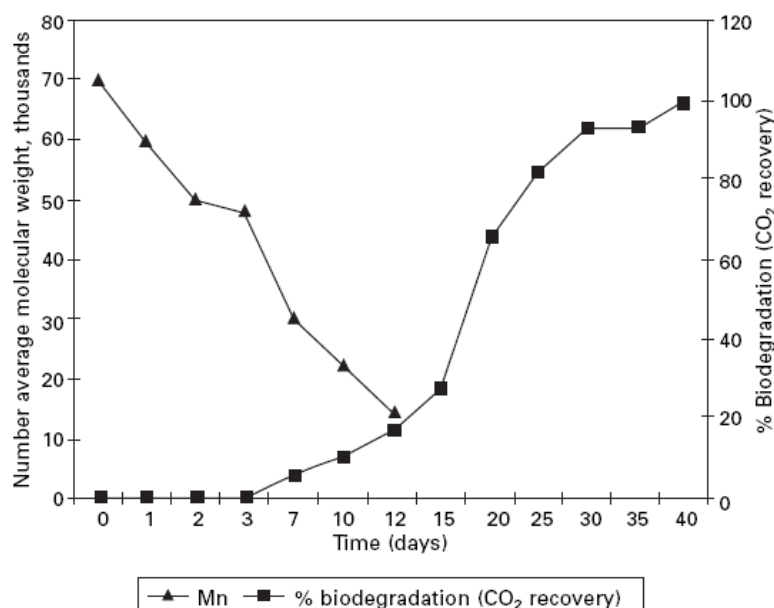


Figure 1.8 : La biodégradation de PLA dans la pile de compostage à 60°C et 95% d'humidité [24, 55].

Un autre problème réside dans le fait que les combustibles fossiles sont toujours nécessaires pour produire le PLA. Bien que les combustibles fossiles ne soient pas employés dans le polymère lui-même, ils sont nécessaires pour la mise en marche des processus concernés pour les moissons de plants et la production chimique. Mais, ce processus exige entre 20 et 50 % de ressources fossiles de moins que les plastiques réalisées à partir du pétrole [8], et la consommation d'énergie et l'émission de CO₂ dans l'atmosphère associées à la production de PLA sont environ deux fois plus élevées que celles dans le cycle de la production des fibres de polyéthylène téréphtalate [17]

En réponse à l'argument de rejet de gaz à effet de serre, les partisans de PLA font valoir que les plantes consomment le dioxyde de carbone durant leur croissance et leur vie de sorte que le dioxyde de carbone qu'ils libèrent dans l'atmosphère pendant la dégradation est réutilisé par de nouvelles plantes, menant à aucune augmentation nette des émissions dans l'atmosphère. Pour que ces plastiques se dégradent, les partisans notent également qu'ils ont besoin d'être correctement compostés et non pas simplement envoyés dans une décharge typique avec des matériaux non dégradables. Cela va nécessiter un cycle de type "recyclage", qui coutera de l'argent pour construire plus d'installations de compostage et pour sensibiliser le public.

L'outil de mesure principal pour la durabilité de l'environnement est l'analyse du cycle de vie (ACV) [12]. L'ACV est une méthode qui sert à rendre compte des impacts environnementaux associés à un produit ou à un service. Le terme « Cycle de Vie » indique que toutes les étapes de la vie d'un produit, depuis l'extraction des ressources jusqu'à leur élimination finale, sont pris en compte [12]. L'ACV démontre que les processus de production du PLA peuvent devenir à la fois indépendants de l'énergie fossile et une source de crédits de carbone [12]. D'ailleurs, les PLA sont plus éconergétiques que les polymères PP et PS, ce qui est dû au fait que le PLA ne consomme presque pas d'énergie dérivée des matières premières dans le produit lui-même [30]. L'utilisation d'ACV aidera les entreprises et les gouvernements à décider si le PLA est un matériau approprié pour des produits particuliers [8].

1.10 Le prix du PLA:

Les coûts de production élevés du PLA sont la raison principale pour laquelle sa viabilité commerciale a été limitée [7, 24]. Jusqu'à présent, la croissance du PLA a été bloquée par le prix élevé du polymère et la faible disponibilité des quantités requises pour le développement d'applications [45]. Selon *Ems Inventa Fischer GmbH & Co.* [17], les coûts des matières premières et de la production représentent 51% de coût total. Les coûts des fonds fixes, des réparations et maintenance ainsi que du travail représentent le reste.

Les progrès récents dans la fermentation bactérienne de glucose obtenu à partir de maïs [8, 11, 37] et dans la technologie de polymérisation [52] ont conduit à une réduction des coûts de fabrication de l'acide lactique. Toutefois, la baisse des prix sera tributaire du rythme de croissance des marchés de PLA [13]. Le prix de PLA était 2-4 €/kg en 1998 [56], mais il a baissé à 0.94 – 1.52 €/kg en 2006 [57] ce qui est toutefois toujours plus élevé que le PET en chips (0.6-0.75 €/kg).

1.11 La tendance d'avenir

Les polymères de PLA deviennent une alternative rentable aux produits à base pétrochimiques. L'introduction de PLA encouragera l'utilisation et l'expansion des matériaux à base agricole. De nouvelles applications de PLA seront développées grâce à sa baisse de prix ainsi qu'aux nouvelles usines qui produisent des quantités plus élevées

de PLA. Bien que le PLA soit un polymère relativement nouveau, il est déjà possible de modifier ses propriétés physiques et mécaniques en modifiant sa composition chimique, et en faisant varier ses caractéristiques moléculaires. Il est également possible de mélanger le PLA avec d'autres polymères, ce qui en fait une bonne alternative pour l'emballage en plastiques biodégradables.

Les fibres de PLA commencent à pénétrer de plus en plus les marchés traditionnellement remplies par des produits synthétiques à base de pétrole. L'origine de cette tendance est la préoccupation croissante du public concernant l'épuisement des ressources naturelles et la pollution atmosphérique qui accompagne l'emploi de dérivés de pétrole gros consommateur d'énergie. Mais ces publicités oublient que la fusion du PLA va également exiger de la chaleur mais c'est vrai un peu moins que pour le PET mais les dégagements de CO₂ au cours du processus ne doivent être très différents ! Les développements au niveau de la chimie et des procédés en aval, mèneront à de nouvelles applications et à un avenir prometteur pour les fibres de PLA à base de ressources renouvelables. Actuellement, les fibres de PLA sont produites à partir de sucre de maïs. Toutefois, comme la technologie se développe continuellement, toute culture à base d'amidon pourrait être utilisée. Les progrès agricoles permettront de meilleurs rendements au niveau des récoltes avec une économie subséquente améliorée. Des améliorations supplémentaires dans la fermentation et les procédés de polymérisation avec des économies d'échelle contribueront également à améliorer le coût de ces produits.

1.12 La teinture de PLA

Le traitement de la fibre *Ingeo* rappelle, dans les grands principes, celui du polyester. Cela étant, la fibre PLA demande quelques précautions (pH, température) si l'on veut conserver ses propriétés. Les procédés de teinture et de finissage doivent donc subir quelques adaptations. Sachant que les fils, les tissus et les vêtements à base de fibres *Ingeo* peuvent être traités sur des machines conventionnelles dans toutes les phases de la production : aucun investissement particulier n'est nécessaire en terme d'équipements.

Dans bon nombre de secteurs industriels en aval de la fabrication du polymère PLA (filage de la fibre, filature, tissage/tricotage, teinture et finissage), les procédés mis en œuvre et les produits utilisés sont comparables à ceux que l'on rencontre pour le traitement

du polyester. Les deux fibres sont disponibles sous forme de filament et de fibres coupées (filage par extrusion), les conditions de préparation au tissage et au tricotage sont similaires, les tissus peuvent être traités à chaud pour donner une stabilité dimensionnelle et sont, dans les deux cas, teints avec des colorants dispersés. Il faut toutefois reconnaître que ces deux fibres ne présentent pas les mêmes spécificités. C'est pourquoi le PLA est différencié du polyester dans la classification des fibres chimiques.

Comme pour toute nouvelle fibre, les technologies de teinture et de traitement aqueux nécessitent une attention particulière, notamment pour répondre aux exigences du secteur de l'habillement. En matière de teinture et de finition, il faut toujours prendre en compte les spécificités de la fibre. Un traitement mal adapté pourrait avoir une incidence négative sur les qualités de celle-ci. En ce qui concerne le PLA, deux aspects sont à prendre en compte [58, 59]:

- Le point de fusion à 170°C : une température élevée fait perdre des propriétés mécaniques, ce qui est déterminant pour l'utilisation finale de la fibre PLA. Normalement le thermofixage est réalisé à 125-130°C pendant 30 secondes. Les traitements subséquents ne doivent donc pas dépasser la limite de 130°C.
- La fibre PLA est très sensible et fragilisée en milieu alcalin. Particulièrement, en cas de température élevée, il y a un risque de dégradation par hydrolyse. Le pH et la température doivent être strictement contrôlés pour maintenir les propriétés mécaniques, faute de quoi, on risque de voir apparaître des dégradations par hydrolyse du polymère. Il est possible de mesurer le DP qui ne devra pas être inférieur à 40.000 (figure 1.9).

1.12.1 Aspects pratiques de la teinture

a) Sélection des colorants

La sélection des colorants est fondamentale car leur comportement est différent par rapport à ce qui se passe au cours de la teinture de PET.

En général, les différents colorants donnent des nuances plus vives, mais des rendements coloristiques plus faibles avec le PLA que avec le PET et font apparaître une variation bien plus importante dans les niveaux d'épuisement. Pour obtenir une bonne

teinture, il convient donc de bien comprendre le comportement du colorant sur un substrat de PLA.

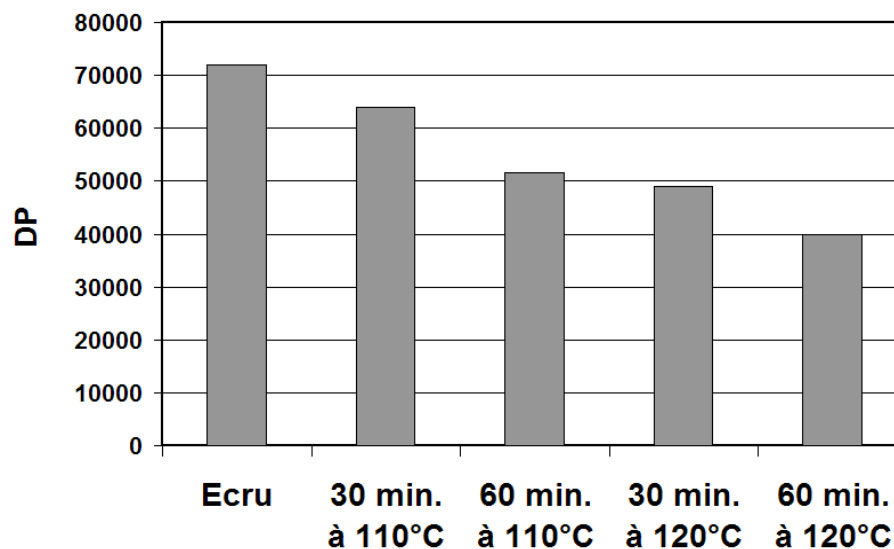


Figure 1.9 : Perte de masse moléculaire de la fibre de PLA lors de la teinture par 1.5% owf Dianix Navy CC.

Au cours des deux dernières années, la plupart des sociétés de colorants ont mis au point une gamme de colorants sélectionnés qui présentent de bonnes propriétés d'épuisement, de migration et d'unisson. DyStar a notamment publié un « Coloration Pack » [60] spécifique à la fibre *Ingeo* qui, en plus de fournir tous les détails sur les colorants sélectionnés et sur les paramètres de traitement pour les mélanges à base d'*Ingeo*, contient une banque de données facilitant la formulation des recettes.

Il faut noter que Sawada et Ueda [61] ont étudié l'utilisation du colorant de cuve pour teindre la fibre de PLA en utilisant la même méthode de la teinture de fibre cellulosique. A 100 °C, des coloris foncés ont été obtenus. Mais, ils ne parlent pas de la dégradation de la fibre et les colorants de cuve se teignent au bouillon à pH 13 !

b) Préparation

En général, la matière est suffisamment propre et ne nécessite qu'un léger lavage (figure 1.10) : ceci est cependant important pour ôter complètement toute trace d'huile d'ensimage et autres lubrifiants utilisés au cours de la fabrication du tissu, surtout si l'on veut favoriser les propriétés intrinsèques de la fibre en terme d'absorption de l'humidité.

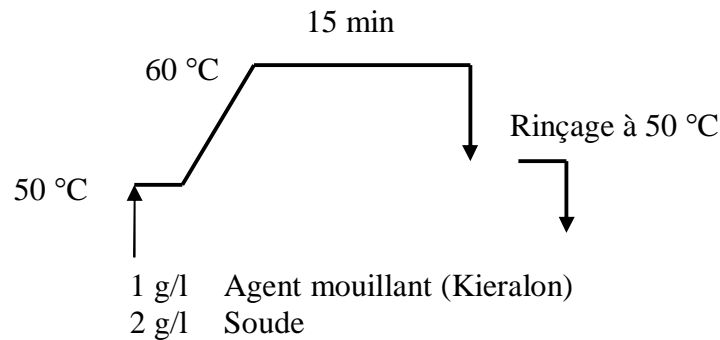


Figure 1.10 : Procédé de préparation de fibre de PLA [60]

Si l'on doit effectuer un traitement de blanchiment pour teindre des nuances claires et vives, un procédé délicat à base de carbonate de sodium et de peroxyde d'hydrogène pendant 30 minutes à 95 °C peut être la solution la plus appropriée.

Si un tissu doit être blanchi optiquement, on peut appliquer un agent de blanchiment optique à 110°C. Comme pour les colorants dispersés, seuls les agents de blanchiment optique sélectionnés pour leurs comportements spécifiques d'épuisement sont appropriés.

c) Teinture

La température normale pour la teinture est de 110°C pendant 30 minutes, mais elle peut passer à 115°C pour les couleurs foncées, afin d'augmenter l'intensité de la couleur, figure 1.11. Ces températures sont établies pour obtenir un bon rendement du colorant, sachant cependant que la durée du traitement à des températures élevées doit être limitée dans le temps afin de réduire au minimum toute perte de résistance de la fibre due à l'hydrolyse (cf. figure 1.9).

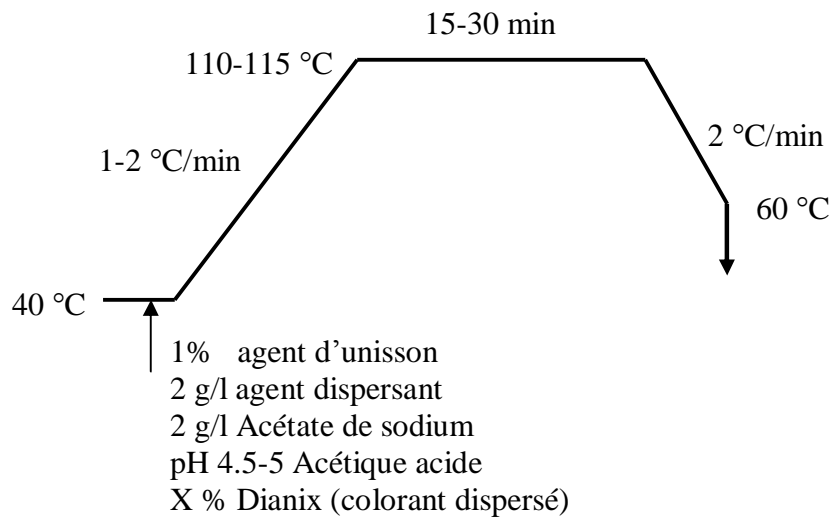


Figure 1.11 : Procédé de teinture recommandé par NatureWorks et DyStar [60].

L'expérience ne fait pas apparaître de problèmes d'uniformité de la teinture ou de la couleur, qui seront dans tous les cas évités si l'on respecte les bons usages de préparation et si l'on sélectionne soigneusement le colorant et les profils de montée en température recommandés. Toutefois, une étape intermédiaire proposée par Yang et Huda [62] pour éviter le problème de mal unisson (figure 1.12). Ils ont proposé de garder l'étoffe à 90-95°C pendant 5 minutes ce qui permet la migration et la pénétration de colorant pour atteindre l'unisson. De plus, ils ont recommandé d'utiliser une vitesse de chauffage élevée (>2 °C/min) jusqu'à 80°C, puisque aucune adsorption de colorant n'a été remarquée avant cette température, ce qui diminue aussi la durée de l'hydrolyse de fibre dans l'eau.

d) Dépouillement

Le processus de dépouillement (ou la suppression par réduction) dans l'industrie textile signifie l'élimination des colorants dispersés de la surface d'un polyester à la fin du cycle de teinture ou d'impression par traitement dans un bain de soude caustique/hydrosulfite de sodium. Le dépouillement est recommandé pour améliorer la solidité de colorant au lavage en premier temps, et pour les autres épreuves humides.

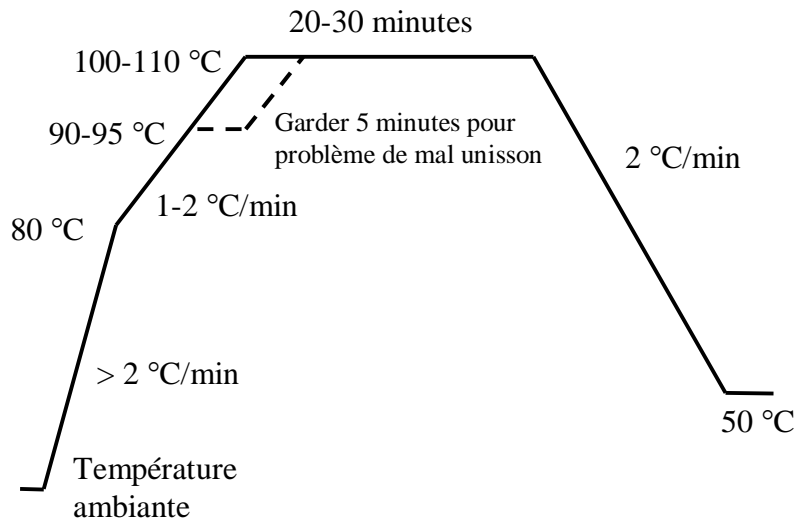


Figure 1.12 : Procédé de teinture recommandé par Yang et Huda [62].

Pour les couleurs qui nécessitent un procédé de dépouillement, un traitement à base d'alcalis avec du carbonate de sodium et de l'hydrosulfite de sodium à 60°C pour 15 minutes est recommandé par DyStar (figure 1.13). Ce traitement, selon DyStar [58, 60], n'augmente pas de manière significative la dégradation par hydrolyse ou le contrôle final de la couleur, et garantit le meilleur résultat en termes de niveaux de stabilité de la couleur. Avinc et al. [63] ont étudié les conditions idéales pour le dépouillement et ils ont trouvé que le procédé de DyStar, avec 2 g/l de carbonate de sodium, ne donne pas un changement significative de couleur et il optimise la solidité au lavage.

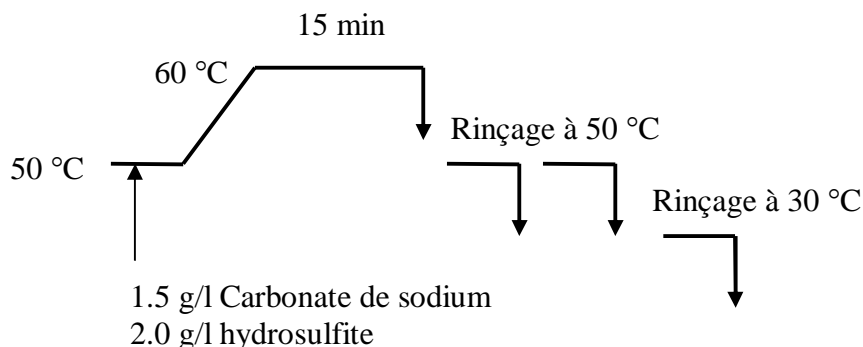


Figure 1.13 : Procédé de dépouillement recommandé par NatureWorks et DyStar [60].

Burkinshaw et Jeong ont étudié l'influence de la technique d'ultrasons sur le

dépouillement de la fibre de PLA [64-66]. L'ultrason améliore le dépouillement alcalin et le dépouillement par détergent ECE (sans azurant optique) en terme de la solidité au frottement, ce qui économise les quantités de soude et d'agent réducteur utilisées dans le dépouillement. L'ultrason offrirait la possibilité de réduire la DBO (demande biochimique en oxygène), DCO (demande chimique en oxygène), DTO (demande totale en oxygène) et la quantité de matières en suspension qui sont générés lors du dépouillement de colorant dispersés sur la fibre teinte de PLA.

e) Thermofixage

Il est écrit dans la littérature que la stabilité dimensionnelle acceptable de l'étoffe de PLA peut être atteinte après le thermofixage à 130 °C pour 30-45 s [67].

f) Solidités

Les résultats de la solidité au lavage et à la lumière tendent à être légèrement plus faibles si on les compare avec la même couleur sur le polyester standard, mais, à intensités moyennes et pâles, une sélection adéquate du colorant peut satisfaire la plupart des exigences.

Pour ce qui est des couleurs foncées et intenses, l'expérience actuelle indique que même avec un lavage à 50°C certaines des exigences les plus rigoureuses ne sont pas satisfaites, mais les résultats devraient être satisfaisants avec les tests à 40°C. Il est parfois nécessaire de trouver un compromis entre intensité de la couleur et stabilité acceptable. La conclusion est que derrière ces phrase se cache une solidité au lavage médiocre.

g) Nettoyage

L'étoffe de PLA doit être nettoyée avec des détergents à faible pH voisin de la neutralité et à froid (température 35 °C), et les détergents à pH alcalin (pH 10) et à température élevée (55 °C) doivent être évités. Ensuite, l'étoffe de PLA doit être séchée à l'air, mais si le sèche-linge est préféré, il faut sécher à basse température (i.e. 50 °C). Les hautes températures de séchage doivent être évitées (i.e. 70 °C) [68].

1.12.2 Teinture en CO₂ supercritique

On peut trouver dans la littérature que les inconvénients du procédé de teinture dans l'eau pourraient être surmontés par l'application de dioxyde de carbone supercritique (scCO₂) comme un milieu de teinture.

Une étude [69] a montré que la fibre a été complètement teinte à 50 °C mais les coloris foncés restent inaccessibles. La température de teinture ne doit pas dépasser 90 °C pour éviter des pertes énormes de propriétés mécaniques des fibres en raison d'un durcissement et froissement de tissus de PLA. Toutefois, les propriétés mécaniques des fibres ont été dégradées dans le même ordre de grandeur que celle dans le cas du processus dans l'eau.

Le dépouillement par cette technique est non recommandé, puisqu'il change la nuance et il fait apparaître une mal uni sur la fibre teinte de PLA.

Chapitre 2 : Aspects physico-chimiques de la teinture

Sommaire	
2.1	Introduction 40
2.2	Equilibre 40
2.3	Isotherme d'adsorption d'un colorant 40
2.3.1	L'isotherme de Nernst 41
2.3.2	L'isotherme de Langmuir 42
2.3.3	L'isotherme de Freundlich 42
2.4	La cinétique et la teinture 43

2.1 Introduction

L'aptitude d'une fibre à la teinture est un point essentiel de sa commercialisation : ainsi, pendant longtemps, le triacétate n'a pas été commercialisable parce qu'impossible à teindre facilement. C'est actuellement le problème du polypropylène : il n'est possible de le teindre que dans la masse, d'où son faible emploi en dehors de la moquette.

On estime l'aptitude d'une fibre à se teindre au moyen de deux paramètres :

- la saturation en colorant, qui en pratique, traduit l'intensité de la nuance.
- la cinétique de teinture qui indique les risques de mauvais unisson.

Il ne s'agit pas de données empiriques, mais de quantités calculables, liées à la chimie physique du polymère, du colorant et à la liaison polymère/colorant.

En outre on essaie toujours d'avoir des rendements de fixation des colorants élevés.

2.2 Equilibre [70]

La teinture est une réaction hétérogène et il est difficile d'être certain que l'équilibre soit atteint. Le colorant peut rester à la surface de la fibre et la solution n'est alors en équilibre qu'avec cette partie externe de la fibre.

Il est nécessaire de réaliser une série de teintures identiques pendant différentes durées qui peuvent atteindre des jours. A chaque fois, on détermine la distribution du colorant entre la fibre et le bain, et on dit que l'équilibre est atteint si aucun changement dans le système ne se produit avec l'augmentation de la durée.

Il faut néanmoins noter qu'on pourrait assister à une décomposition du substrat en contact avec l'eau pendant un temps trop long, ou encore à la formation de produits de dégradation de certains colorants.

On préfère alors réduire le temps de teinture à un minimum mais qui reste compatible avec l'établissement du vrai équilibre. Le seul facteur influençant reste la température : plus la température est élevée et plus vite l'équilibre est atteint. Mais ce paramètre influence également sur le rendement de teinture.

2.3 Isotherme d'adsorption d'un colorant [71]

L'isotherme d'adsorption du colorant par une fibre est la courbe représentant, à une température donnée, la concentration de colorant dans la fibre C_f en fonction de la

concentration dans le bain C_b lorsque l'équilibre est atteint.

Les formes des isothermes reflètent le mécanisme d'adsorption du colorant. En déterminant expérimentalement les isothermes d'adsorption, on obtient une indication sur le type d'isotherme. Pour interpréter les données expérimentales, les équations des isothermes utilisables sont basées sur l'un des trois mécanismes d'adsorption : Nernst, Langmuir et Freundlich. Leurs formes sont représentées sur la figure 2.1.

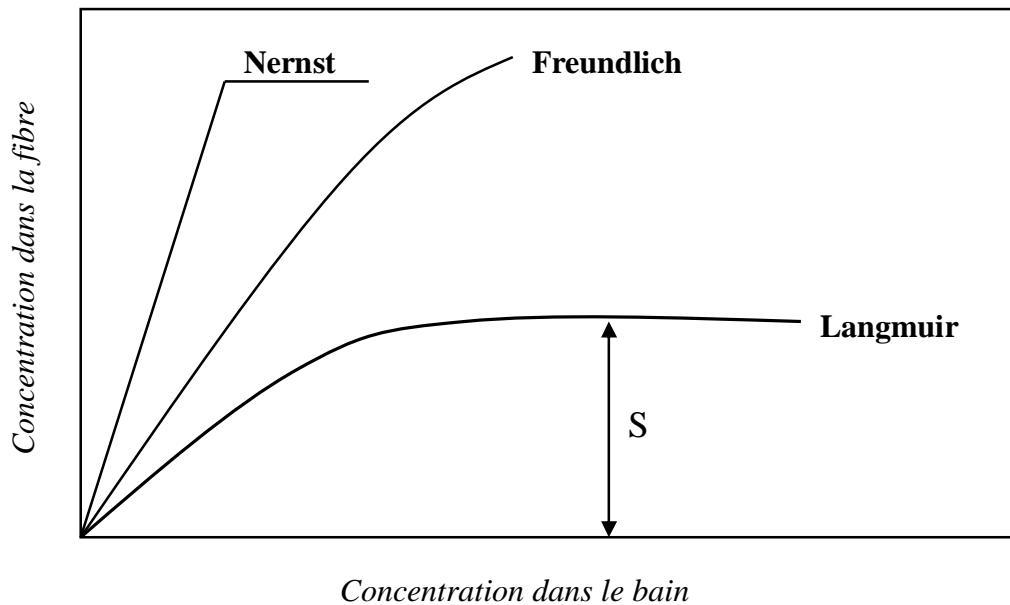


Figure 2.1 : Différents types d'isotherme d'adsorption [72]

Les isothermes théoriques sont seulement des modèles et sont basées sur des hypothèses concernant l'adsorbât et son interaction avec la matière solide.

Les trois types d'isotherme les plus courants sont :

2.3.1 L'isotherme de Nernst

Cas spécifique des colorants dispersés (ou plastosolubles) dans les fibres synthétiques. Il s'agit d'une isotherme particulière correspondant à la "dissolution" du colorant dans la fibre. Il ne s'agit pas d'une vraie solution, mais plutôt d'un "gel" ou d'un "gel solide". Son équation s'écrit [71]

$$C_f = K.C_b$$

qui traduit un mécanisme de solution du colorant dans la fibre. Le coefficient de partition K

est une mesure de l'affinité du colorant pour la fibre. Cette équation est une application de la théorie de Flory Huggins [73] et des solutions idéales pour ce qui concerne la phase aqueuse : elle s'applique lorsque les concentrations en colorant dans les deux phases sont très faibles, de l'ordre de 2% au plus.

De toutes les isothermes celle de Nernst est la plus simple à interpréter. Elle indique que la distribution du colorant entre la fibre et le bain résulte d'une simple partition du colorant entre solvants différents jusqu'à ce que la fibre devienne saturée. En d'autre terme, la fibre se comporte comme un solvant pour les colorants.

Une différence importante entre l'isotherme de Nernst et les autres est que le coefficient de partage K dans l'équation de Nernst reste constant lorsque la concentration en colorant augmente.

2.3.2 L'isotherme de Langmuir

Dans les hypothèses de Langmuir, le nombre de sites de fixation du colorant par adsorption est limité. Donc, l'adsorption des colorants va se faire sur des sites spécifiques, et lorsqu'un colorant occupe un site, ce site est saturé et incapable d'adsorber plus. Son équation s'écrit [71]:

$$C_f / (S - C_f) = K \cdot C_b$$

Cette relation est valable quand le nombre de sites disponibles pour le colorant est limité à S et que tous les sites sont identiques. Elle s'obtient en admettant qu'à l'équilibre la vitesse d'adsorption est égale à la vitesse de désorption. Quand tous les sites sont occupés, on assiste à un phénomène de saturation.

Nernst est une isotherme "entropique". Ici, outre l'entropie (on passe désordre de la solution à un phénomène inverse puisque l'adsorption a lieu sur des sites définis) il faut qu'il y ait une partie enthalpique à cette fixation : liaisons polaires ou hydrogènes.

2.3.3 L'isotherme de Freundlich

Langmuir suppose que tous les sites d'adsorption sont identiques. En pratique, il est parfaitement vraisemblable d'imaginer une fibre dans laquelle l'énergie de fixation sur les différents serait distribuée. Son équation s'écrit :

$$C_f = K.C_b^x \quad \text{avec } 0 < x < 1$$

$$\log C_f = \log K + n \log C_b$$

relation plutôt empirique qui peut être valable quand le nombre de sites n'est pas limité. La relation de Freundlich est très peu utilisée en fixation de colorants et, lorsque c'est le cas, c'est en général que le colorant peut se fixer sur la fibre par plusieurs mécanismes.

Il s'agit d'une approximation. Donc, on n'a jamais en traçant $\ln C_f$ en fonction de $\ln C_b$ une droite sur tous les domaines de concentration ; on a une portion linéaire, mais on finit avec une asymptote, on a donc des parties linéaires successives.

Souvent on a deux droites :

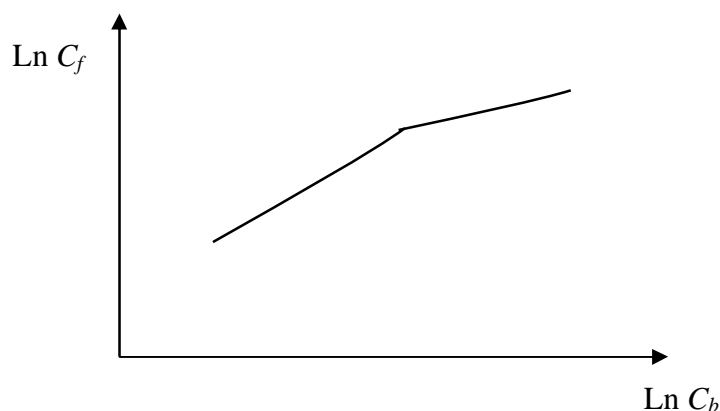


Figure 2.2 : Deux parties linéaires composent l'isotherme de Freundlich quand l'on trace $\ln C_f$ en fonction de $\ln C_b$

Etant donné que l'on travaille avec des log, on trouve toujours un morceau de droite.

2.4 La cinétique et la teinture

L'étude thermodynamique donne des informations sur l'état final, l'état d'équilibre, mais elle ne suffit pas à elle seule pour expliquer le comportement tinctorial. La cinétique permet d'observer l'évolution du système et le mécanisme du procédé de teinture. Elle étudie la vitesse de montée du colorant sur la fibre textile.

La teinture n'est pas un procédé instantané. Elle comporte trois étapes imbriquées les unes dans les autres :

1. la diffusion du colorant dans le bain de teinture vers la surface de la fibre.
2. l'adsorption du colorant à la surface de la fibre
3. la diffusion du colorant de la surface vers l'intérieur de la fibre.

L'information sur la cinétique de teinture peut être obtenue soit par la mesure de la diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre, soit par la mesure de la vitesse globale (l'épuisement en fonction du temps), ce qui concerne l'ensemble des trois étapes.

Les deux méthodes peuvent être reliées : le colorant arrive plus rapidement à la surface de la fibre qu'il ne peut diffuser à l'intérieur. On assiste à une accumulation de colorant à la surface et rapidement à un équilibre entre la couche externe de la fibre et la solution. Une adsorption supplémentaire de colorant ne peut alors se produire que si du colorant diffuse vers le centre de la fibre à partir de la couche externe. Si la concentration du colorant dans la solution est maintenue constante, la vitesse globale de teinture, qui est la vitesse mesurée à laquelle le colorant quitte le bain de teinture, peut être contrôlée par la vitesse de diffusion à l'intérieur de la fibre.

Deuxième partie: Etude Expérimentale

Chapitre 3 : Teinture des fibres d'acide polylactique (PLA)

Sommaire

3.1	Introduction	48
3.2	Matière première	49
3.3	Choix des colorants	49
3.4	Préparation de solution mère	50
3.5	Préparation des échantillons : Désensimage	50
3.6	Appareillage de teinture	51
3.7	Mise en place de la conduite de teinture	53
	3.7.1 Etude des isothermes de sorption	53
	3.7.2 Etude de la cinétique de teinture	54
	3.7.3 Etude de l'effet de la température de bain sur l'épuisement des colorants	54
3.8	Détermination de la concentration du colorant fixé dans la fibre	54
	3.8.1 Spectrophotométrie	55
	a) Détermination la droite d'étalonnage pour chaque colorant ...	57
	b) Est-ce qu'il est nécessaire d'utiliser l'acétone ?	57
	3.8.2 Extractions du colorant	59
	3.8.3 Mesure de la concentration du bain résiduel	61
	3.8.4 Comparaison des deux méthodes	61
3.9	Résultats expérimentaux	61
	3.9.1 Etude des isothermes de sorption	61
	a) Résultats expérimentaux	61
	L'interprétation des valeurs négatives du coefficient de détermination R^2	68
	3.9.2 Etude de la cinétique de teinture	69
	a) Résultats expérimentaux	69
	3.9.3 Etude de l'effet de la température de bain sur l'épuisement des colorants à 2% owf	71
3.10	Conclusion	72

3.1 Introduction

Malgré la multitude des travaux effectués étudiant le comportement tinctorial des fibres de PLA, la teinture de ce type des fibres avec des colorants dispersés reste encore énigmatique. En effet, on est souvent confronté dans la pratique à des problèmes de perte substantielle des propriétés mécaniques des fibres de PLA surtout sous des conditions sévères de teinture. D'ailleurs, les nuances claires ou foncées sur PLA nécessitent une sélection soignée du colorant, puisque l'affinité du chaque colorant n'est pas nécessairement la même avec le polyéthylène téréphtalate (PET), (figure 3.1).

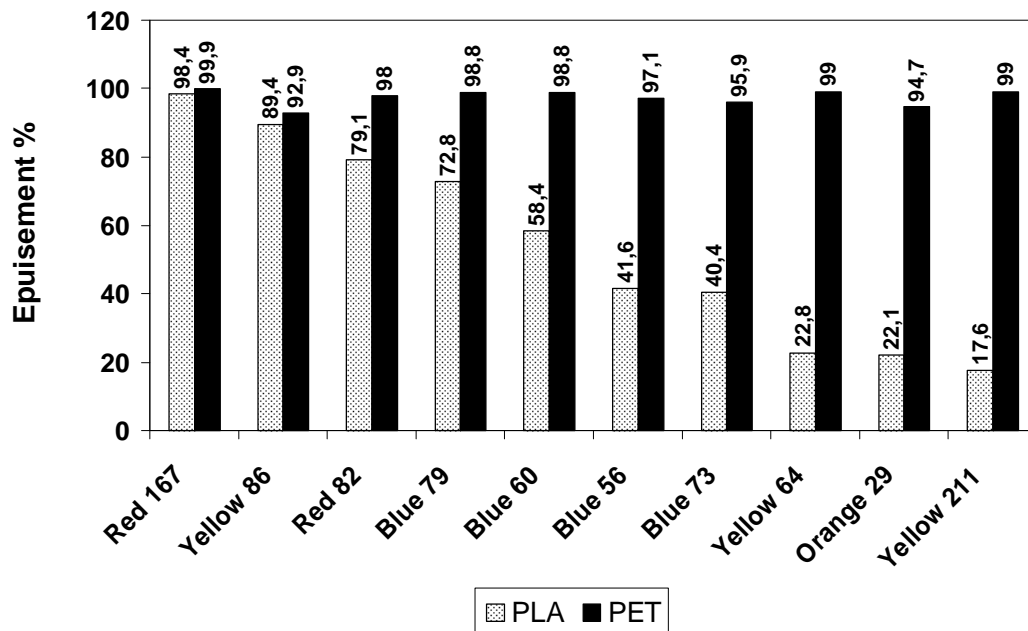


Figure 3.1 : comparaison d'épuisement des colorants dispersés sur PLA et PET (2%owf, pH 5, RB 1 :15, 90 minutes, 110°C pour PLA et 130°C pour PET). [74]

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'état d'équilibre de fixation du colorant lors de différents procédés de teinture. La matière textile doit être préalablement préparée avant la teinture. Après la description des colorants et de la machine de teinture, nous aborderons la mise en place des procédures de teinture et de rinçage. Nous procéderons ensuite au choix d'une méthode de mesure et de calcul avant de planifier nos essais. Les résultats seront alors rassemblés, interprétés et discutés.

3.2 Matière première

L'échantillon objet de l'étude est un tricot en 100 % PLA *Ingeo* de liage jersey, fabriqué par une machine circulaire simple à partir des fils de fibres discontinues. Ce tricot a été fourni par *NatureWorks LLC*. Avant de commencer toute mesure, le tricot a été conditionné à une atmosphère normale de $20^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$ pour la température et de $65\%\pm 2\%$ pour l'humidité relative.

Un emporte pièce permettant de déterminer la masse surfacique a été utilisé. Il s'agit de couper 13 disques circulaires du tissu puis de les peser. Le résultat était de 0.13 kg/m^2 pour ce tissu de PLA. Ce tissu provient directement du fabricant et n'ayant subi aucun traitement de finissage.

3.3 Choix des colorants

Le choix du colorant utilisé pour la teinture de PLA joue un rôle essentiel pour apporter des bonnes propriétés de solidité à l'article fini, Ce choix est basé sur une large gamme de critères fondamentaux. Karst et al. [75] ont étudié le comportement des colorants dispersés en examinant les paramètres de solubilité. Ils ont suggéré que les colorants doivent contenir au moins un groupe fonctionnel de phényle, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}$, $-\text{COR}$, $-\text{OR}$ ou $-\text{COOR}$ pour chaque groupe $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{NH}$, ou halogène présent dans la molécule. Les groupes R devraient être $-\text{CH}_3$ $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, ou phényle. Ces colorants paraissent avoir un épuisement moyen à bon sur le PLA. Dans une autre étude, Karst et Yang ont constaté que la plupart des colorants anthraquinoniques n'ont pas de paramètres de solubilité proche de celui de PLA, sauf s'ils contiennent des groupes fonctionnels, avec un long $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ comme une fraction de R [76]. He et al. [77] ont mis au point des colorants avec une haute affinité pour l'acide polylactique. Ils supposaient que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle améliore l'affinité du colorant aux fibres de PLA et la solidité à la lumière. Cette amélioration est limitée à une longueur donnée de la chaîne alkyle $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$. Une longueur plus importante de la chaîne alkyle a un effet inverse sur l'épuisement de la teinture. Yiqi et al. ont constaté qu'il n'y avait pas une explication claire démontrant pourquoi la température ou la classe de structure favorise l'épuisement du colorant [74].

Quatre colorants, Rouge Terasil 3BL, Rouge Samaron HBSL, Rose Samaron FRL

tissage. En effet, de trop fortes quantités de matières grasses exerceraient une influence très fâcheuse lors des opérations de teinture.

L'alcool polyvinylique (PVA) (pour éviter les conditions fortement alcalines de désencollage) et le polyester hydrodispersible sont adaptés pour l'encollage des filés de fibre *Ingeo*. Les deux peuvent être appliqués dans des conditions relativement douces concernant la solution d'encollage et les températures de séchage. En outre, les deux peuvent être désencollés dans des conditions légèrement alcalines (pH inférieurs à 7.5), et des températures relativement basses (ne dépassant généralement pas 80 °C) [79].

La sensibilité de fibres de PLA aux conditions de haute température et de traitement en alcali pose des conditions préalables lors de désensimage du PLA. Un désensimage tout à fait acceptable peut être réalisé avec des détergents non ioniques et de la soude. Le pH devrait être maintenu à un niveau de 4.5-7.0 pour minimiser les risques d'hydrolyse des fibres [80]. Les procédures recommandées par NatureWorks [81] et DyStar dans son "*Ingeo Coloration Pack*" [60] sont de traiter le PLA dans un bain alcalin contenant 1 g/l de Kieralon MFB (BASF) ou Diadavin UNJ (Bayer/Sybron) et 1 [81] ou 2 [60] g/l de carbonate de sodium (alcali). Le bain est porté à 60-70 °C pendant 15 minutes, puis il est refroidi à 50°C.

Philipps et al. [82] ont étudié l'influence de différentes conditions de préparations sur un mélange de PLA/coton. Des réductions plus ou moins importantes de la masse moléculaire, et du module initial ont été rapportées après le désensimage alcalin (20 minutes à 60°C, 2 g/l de la soude et 0.5 g/l Kieralon), alors que la réduction de la masse moléculaire n'était pas significative après le désensimage doux (15 minutes à 70°C, pH 5.3, 0.5 g/l Kieralon).

Nous effectuons le désensimage « doux » sur des échantillons de PLA, présents sous forme de tricots, pendant 20 minutes à 60°C dans un bain à pH 5 contenant 1 g/l de Kieralon TX (Ciba). Cette procédure a été effectuée dans un bécher à rapport de bain de 10 : 1 (c.-à-d. 100 ml de liquide pour 10 g de tricot), avec une agitation continue. Au bout de cette durée, les tricots sont rincés trois fois avec l'eau de robinet et séchés à la température ambiante pendant 24 heures.

3.6 Appareillage de teinture

La teinture des tricots de fibres est réalisée sur une machine de teinture de

laboratoire programmable type « AHIBA NUANCE[®] Top Speed » de Datacolor (figure 3.2). Cet appareil programmable en temps et en température, permet de teindre plusieurs échantillons à la fois (max. 12) dans les mêmes conditions. Il est en effet composé de douze biberons qui sont fixés sur un carrousel animé par deux types de mouvements : un mouvement de rotation variable et réversible et un mouvement de translation. Le chauffage est assuré par des lampes à rayonnement infrarouge de haut rendement. La température de référence qui permettra à la machine de réguler correctement est mesurée à l'aide d'une sonde de température dans un biberon de référence contenant exactement la même quantité d'eau et de matière que tous les autres biberons. Le refroidissement est assuré par circulation d'air froid par deux ventilateurs puissants. La machine de teinture AHIBA NUANCE conduit à des résultats très reproductibles grâce à un réglage précis de la température, de la vitesse de chauffage du bain et de la durée de teinture. Cette machine simule assez exactement une teinture industrielle en barque.

L'étude cinétique consiste à réaliser pendant des traitements isothermes (teinture à température constante) des prélèvements d'échantillons à des intervalles de temps donnés sans perturber la température. Nous travaillons avec une machine de teinture « LINITEST » d'Original Hanau Quarzlampen Gmph. Le bain de teinture est statique dans des pots tandis que la matière textile est dynamique : elle est contenue dans un porte-matière qui effectue un mouvement de monte-et-baisse. Les deux sont chauffés au bain marie de glycol.



Figure 3.2 : Appareils de teinture. AHIBA NUANCE à gauche et LINITEST à droit.

3.7 Mise en place de la conduite de teinture

3.7.1 Etude des isothermes de sorption

Les résultats des équilibres de partage d'un colorant entre la fibre et le bain sont souvent représentés par des isothermes de sorption dans lesquels nous représentons, la concentration fixée sur la fibre à l'équilibre en fonction de la concentration du colorant en équilibre dans le bain. Ces isothermes traduisent ainsi la variation de la concentration en colorant dans la fibre en fonction de la concentration en colorant dans le bain dans le cas où toutes les autres variables sont maintenues constantes, y compris la température.

Nous avons réalisé cette partie du travail avec les quatre colorants déjà introduits au début de ce chapitre. Nous avons choisi de travailler en premier lieu à 110°C qui est la température la plus usuelle pour la teinture des fibres de PLA puis à 100°C pour étudier l'effet de la température sur les phénomènes d'équilibre. La recette de teinture est la suivante :

- X% de colorant dispersé avec X 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 4, et 6
- 2 gouttes de Lyocol (surfactant non-ionique; Clariant)
- acide acétique pour ajuster le pH à 5
- rapport de bain (RB) : 1:20 (C'est-à-dire qu'on teint 1 gramme dans 20 ml de bain)
- masse de l'échantillon : 3 g

L'échantillon est introduit dans le bain de teinture contenant la quantité nécessaire d'acide acétique. Le pH 5 a le minimum influence sur la perte de force et d'élongation à la rupture de la fibre [83]. En outre, de nombreux colorants dispersés sont inutilisables ou instables dans des bains très acides ou basiques, donc un pH dans la gamme de 5-6 est généralement utilisé [84].

Le programme de teinture commence à 50°C. Le bain de teinture est alors porté à 110°C à raison de 2 °C/min et cette température est maintenue pendant 1 heure (Une étude préliminaire est réalisée pour vérifier qu'une heure est suffisante pour arriver à l'équilibre). Après ce temps, on refroidit le bain à 50°C à raison de 2°C/min. Lorsque, la teinture s'achève, l'échantillon est rincé à l'eau tiède à 50°C puis à l'eau froide jusqu'à l'élimination du colorant non fixé, et enfin, séché à la température ambiante. Pour vérifier leur répétabilité, les expériences ont été reproduites 2 fois.

3.7.2 Etude de la cinétique de teinture

Nous avons réalisé cette partie du travail à 90 et 100°C avec deux colorants de l'étude précédentes, à savoir, le Rouge Terasil 3BL & le Rose Samaron FRL. La température a été choisie en raison de la difficulté de prélever les échantillons et de synchroniser les biberons sous pression à des températures supérieures à 100°C pour avoir des durées de traitement répétitives. Nous préparons les bains à une valeur du pH égale à 5 comme pour les essais à l'équilibre. Dans ces bains mis dans les biberons, nous introduisons les échantillons de tricots et on chauffe à la température de teinture grâce au bain marie. On chauffe également à la même température une solution mère du colorant. Au temps $t = 0$, on introduit la quantité voulue de cette solution mère dans les biberons, de telle sorte que le rapport de bain soit égal à 1 : 20 et que l'on ait 2% owf du colorant. On ôte alors les tricots des biberons aux différents intervalles et 60 minutes pour le dernier. On garde ces bains pour mesure des concentrations. Les échantillons sont rincés, exactement comme pour les essais à l'équilibre. Le calcul de la quantité de colorant fixé sur la fibre sera expliqué plus loin dans les paragraphes suivants.

3.7.3 Etude de l'effet de la température du bain sur l'épuisement des colorants

Une étude de la corrélation du comportement tinctorial-température de bain est nécessaire pour déterminer à quelle température les colorants commencent à s'adsorber sur le tissu, et étudier l'évolution de l'épuisement avec l'augmentation de température de teinture. Nous préparons les bains comme pour les essais à l'équilibre avec 2% owf pour les quatre colorants. Les échantillons sont gardés à une température de teinture pour 30 minutes. Ces 30 minutes doivent être suffisantes pour arriver à l'équilibre industriel [46, 58, 60]. La température de teinture a été variée entre 70 et 110°C. Pour vérifier leur répétabilité, les expériences ont été reproduites 3 fois.

3.8 Détermination de la concentration du colorant fixé dans la fibre

Notre but est de tracer des isothermes de fixation pour illustrer le partage du colorant entre la fibre et le bain. Il nous faut connaître la concentration du colorant sur la fibre (C_f) et celle dans le bain (C_b) à l'état d'équilibre, c'est à dire à la fin de la teinture. Si

C_0 est la concentration initiale de colorant dans le bain, ces concentrations sont reliées entre elles par l'équation suivante:

$$C_0 = C_b + C_f \cdot RdB$$

Deux méthodes sont en théorie possibles pour arriver à retrouver les concentrations C_f et C_b et à tracer les isothermes : la première, qui paraît directe, est l'extraction du colorant fixé sur la fibre ; la seconde, qui consiste à la récupération des bains de teinture et de rinçage, emprunte une voie indirecte en passant par la quantité du colorant non fixé. Nous allons les expérimenter et les comparer avant de choisir la plus pratique.

En même temps et quelle que soit la méthode appliquée on sera toujours amené à faire une mesure spectrophotométrique d'une solution du colorant pour en déduire sa concentration. Il serait donc judicieux de faire un rappel théorique sur la spectrophotométrie avant de présenter les différentes méthodes de mesure de la concentration de colorant fixé sur la fibre.

3.8.1 Spectrophotométrie

La quantité de colorant dans un échantillon teint est déterminée par la spectrophotométrie de réflectance. Kubelka et Munch ont développé des équations en 1884 qui se rapportent directement à la concentration du colorant sur le tissu en convertissant les courbes spectrophotométriques de réflectance dans des courbes de l'absorption de la lumière. Toutefois, la fonction n'est pas linéaire par rapport à la concentration de colorant. Dans la pratique, les données sont recueillies à différentes concentration pour l'étalonnage. Les données expérimentales sont interpolées à l'aide de la courbe d'étalonnage [85].

Les valeurs de réflectance des échantillons teints sont mesurées à la longueur d'onde de réflectance minimale. Ces résultats sont utilisés pour calculer les valeurs de Kubelka-Munk, qui sont proportionnelles à la force coloristique [86], en utilisant l'équation ci-dessous:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{EQ.1})$$

Où:

R = le pourcentage de réflectance, exprimé en équivalent décimal

K = coefficient d'absorption

S = coefficient de diffusion. K et S sont évidemment fonction de λ

Pour réaliser cette mesure, nous avons utilisé un spectrophotomètre MicroFlash V4.0 de Datacolor.

Le pourcentage d'épuisement dans le bain de teinture peut être déterminé par une spectrophotométrie de transmission. Cette procédure mesure la quantité de lumière qui est transmise par la solution [87] dans la région visible et proche infrarouge [85]. Les courbes de réflectance produites par spectrophotomètre indiquent, pour une longueur d'onde donnée, l'absorbance ou la transmittance d'échantillons. Ainsi, les différences de couleurs peuvent être détectées en comparant leurs courbes spectrophotométriques associées. L'absorption de la lumière a été prouvée être proportionnelle à la concentration de molécules absorbées dans la solution par la loi de Lambert-Beer [88]. Cette loi déclare que la lumière absorbée par une solution est proportionnelle à la concentration du colorant dans la solution et elle est exprimée comme suit:

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = kc \quad (\text{EQ.2})$$

Où :

I_0 = l'intensité de la lumière incidente

I = l'intensité de la lumière transmise

k = produit du coefficient d'extinction molaire et la longueur de chemin parcouru dans la cuve de mesure.

c = la concentration de solution en gramme moles / litre

Dans l'équation 2, $I_0/I = 1/T$ où T est la transmittance de la solution. L'absorbance est une fonction logarithmique de transmission [88]. Par conséquent, l'équation 2 peut être présentée sous la forme d'équation 3 :

$$A = k.C \quad (\text{EQ.3})$$

En outre, dans l'équation 1, le coefficient d'absorption K a été démontré égal à kc , et S est supposé ne pas changé avec les teintures, ce qui n'est pas tout à fait exact sauf dans le cas exceptionnel où le colorant a le même indice optique que la fibre.

La valeur d'absorbance d'une solution de colorant peut être directement mesurée à partir des indications du spectrophotomètre. La concentration du colorant dans le bain rémanente peut alors être déterminée en utilisant l'équation 3 et, par conséquent, le pourcentage d'épuisement. Puisque les colorants dispersés ne sont que légèrement solubles

dans l'eau, les dispersions du colorant dans l'eau ne peuvent pas être uniformes et peuvent causer une absorbance erratique de la lumière. La loi de Lambert-Beer ne s'applique pas aux dispersions, tels que les colorants dispersés dans l'eau [89]. Par conséquent, un solvant tel que l'acétone, est nécessaire pour dissoudre les colorants dispersés et créer une solution [90].

Pour réaliser cette mesure d'absorption en solution, nous avons utilisé un spectrophotomètre 6715 UV/Vis. de marque JENWAY.

a) Détermination de la droite d'étalonnage pour chaque colorant

Le tableau 3.2 ainsi que les figures ci-dessous représentent les paramètres de la droite de régression de l'absorbance en fonction de C, le coefficient de corrélation à la longueur d'onde maximale et les courbes d'étalonnage pour chaque colorant examiné.

Type de colorant	Droite de régression $C = kA$	Coefficient de régression R	Longueur d'onde λ (nm)
Rouge Terasil 3BL	15,189	0,9997	533
Rouge Samaron HBSL	17,064	0,9999	459
Rose Samaron FRL	4,5983	0,9998	484
Jaune Brilliant Samaron HRL	4,1607	1	430

Tableau 3.2 : Paramètres de la droite de régression et du coefficient de corrélation de l'absorbance en fonction de la concentration pour les quatre colorants.

b) Est-il nécessaire d'utiliser l'acétone ?

L'emploi de l'acétone pour dissoudre le colorant rend les mesures longues. En outre, cette dilution entraîne une possibilité d'erreur. Nous avons cherché à savoir si la lumière transmise à travers la dispersion pouvait nous permettre d'accéder à la concentration, sachant que nous avons affaire à des dispersions très diluées. Par contre, en dispersion, les colorants forment des agrégats et les longueurs d'onde du maximum d'absorption, donc de maximum de sensibilité sont différentes en dispersion et en solution.

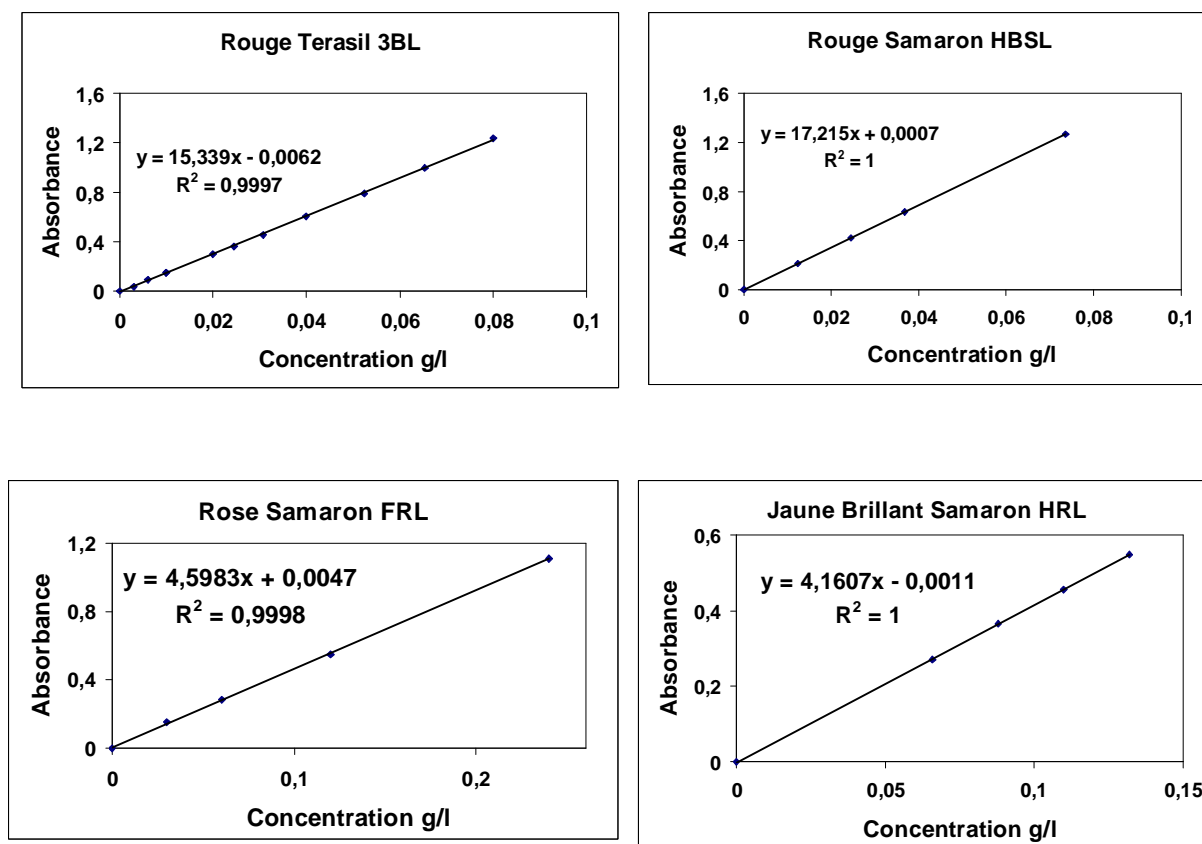


Figure 3.3 : Courbes d'étalonnage des colorants utilisés

Or, on constate qu'avec une dispersion très diluée, l'absorbance est aussi fonction linéaire de la concentration, comme une solution. Mais, pour être certain d'avoir des mesures fiables, la dispersion doit rester identique. Les mesures doivent donc être réalisées à pH donné.

Pour bien justifier l'utilisation ou non de l'acétone pour dissoudre le colorant dispersé, nous comparons quelques mesures réalisées avec des dispersions du colorant dans de l'eau à pH 5 et celles avec des solutions du colorant dans un mélange acétone-eau 50/50. Dans ces deux méthodes, les courbes d'étalonnage et les longueurs d'onde d'absorption maximale ne sont pas les mêmes (tableau 3.3).

On obtient pour les deux colorants une droite même si le colorant est en dispersion, et la loi de Lambert-Beer semble toujours valable, au contraire on voit bien toute l'incertitude apportée par l'ajout d'acétone.

	Rouge Terasil 3BL		Rouge Samaron HBSL	
	(1) dans l'eau	(2) dans le mélange acétone-eau 50/50	(1) dans l'eau	(2) dans le mélange acétone-eau 50/50
λ d'absorption maximale	533 nm	518 nm	459 nm	513 nm
Courbe d'étalonnage	$A = 15,189 * C - 0,0032$	$A = 116,37 * C$	$A = 17,064 * C + 0,0037$	$A = 107,02 * C + 0,0377$
Coefficient r^2	0,999	0,971	0,999	0,951

Tableau 3.3 : Etalonnage du colorant dispersé Rouge Terasil 3BL et Rouge Samaron HBSL

Nous prélevons, d'une part, un volume donné (4 ml) de l'ensemble des bains en fin de teinture et du rinçage, et d'autre part, la moitié de ce volume (2 ml) à laquelle nous ajoutons de l'acétone (2 ml). La concentration mesurée par le spectrophotomètre nous permet de calculer C_f . Les écarts relatifs constatés ne dépassent pas 0,02 % comme le montre les valeurs du tableau 3.4.

Hauteur de ton	Rouge Terasil 3BL		Rouge Samaron HBSL	
	Méthode (1) dans l'eau	Méthode (2) dans acétone-eau	Méthode (1) dans l'eau	Méthode (2) dans acétone-eau
1% à 110°C	$C_f = 14,02 \text{ g/kg}$	$C_f = 14,20 \text{ g/kg}$	$C_f = 13,71 \text{ g/kg}$	$C_f = 13,45 \text{ g/kg}$
2% à 110°C	$C_f = 20,48 \text{ g/kg}$	$C_f = 20,59 \text{ g/kg}$	$C_f = 19,57 \text{ g/kg}$	$C_f = 19,49 \text{ g/kg}$

Tableau 3.4 : Comparaison des résultats obtenus avec le Rouge Terasil 3BL et le Rouge Samaron HBSL dans deux solvants

Les résultats étant très proches, nous nous sommes contentés d'effectuer nos mesures directement sur les prélèvements dans l'ensemble des bains.

3.8.2 Extraction du colorant

L'extraction est une opération qui consiste à désorber le colorant de la fibre à l'aide d'un solvant adéquat. Elle se fait à la température d'ébullition du solvant ce qui favorise le gonflement de la fibre et la dissolution du colorant. La seule difficulté est de trouver le solvant le plus approprié pour bien gonfler la fibre de PLA et extraire la totalité du colorant fixé dedans sans provoquer la dissolution de la fibre.

Pour extraire les colorants, nous pouvons utiliser plusieurs type de solvants. Dans un premier temps, nous avons utilisé un mélange azéotrope pyridine-eau (PE : 94°C à 760 mmHg). Ce mélange provoque une dissolution partielle de fibre de PLA à chaud.

Malheureusement, cette solution reprecipite partiellement lorsque l'on refroidit pour mesurer l'absorbance, ce qui a perturbé la mesure spectrophotométrique. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé un mélange acétone-eau pour extraire le colorant.

L'extraction a été réalisée sur un appareil appelé « Kumagawa », figure 3.4. Le Kumagawa est un système composé d'un ballon (de capacité 250 ml) contenant 100 ml du solvant avec quelques billes de verre régulant l'ébullition du solvant. Ce ballon est surmonté d'un réfrigérant servant de colonne de refroidissement. L'ensemble (ballon + réfrigérant) est placé sur un chauffe ballon, destiné à chauffer la quantité de solvant introduite préalablement jusqu'à l'ébullition. Les gouttes ainsi obtenues sont exemptes du colorant et retombent dans une ampoule à siphon contenant l'échantillon du PLA dont on veut extraire le colorant. Le niveau du solvant augmente doucement jusqu'à ce qu'il atteigne un certain niveau et rejoint le ballon par effet de siphon. Le solvant est à ce stade chargé d'une partie du colorant extrait des fibres. Ce colorant est récupéré dans le ballon chauffé. Ce cycle poursuit jusqu'à extraction complète du colorant fixé sur la fibre. Il ne reste plus qu'à effectuer la mesure de la concentration de colorant dans le solvant pour déterminer la quantité fixée initialement dans la fibre.



Figure 3.4 : Extracteur Kumagawa

3.8.3 Mesure de la concentration du bain rémanent

Pour déterminer la quantité de colorant non-fixé, il est possible de mesurer la concentration des bains en fin de teinture, auquel on ajoute celui contenu dans les eaux de rinçage. On rassemble ces bains, de volumes connus, et on effectue une mesure de l'absorbance. Notons que le bain de teinture est à pH 5 et les bains de rinçage également. Nous avons alors réalisé l'étalonnage du spectrophotomètre avec des solutions du colorant à pH 5. La mesure de l'absorbance de l'ensemble des bains nous donne sa concentration en colorant et nous permet d'avoir la quantité de colorant non fixé par la fibre. Par soustraction avec la quantité initiale de colorant, on calcule la concentration C_f de colorant fixé sur la fibre.

3.8.4 Comparaisons des deux méthodes

Nous avons comparé les deux méthodes sur une série de mesures. Les résultats obtenus par celle de la récupération des bains donnent des écarts relatifs très faibles, par rapport à ceux obtenus avec celle des extractions comme le montre le tableau 3.5.

Hauteur de ton	Valeurs obtenues à partir des bains	Valeurs obtenues à partir des extractions	Ecart relatif %
1 %	$C_f = 14,07$ g/kg	$C_f = 14,108$ g/kg	0,27
2 %	$C_f = 20,48$ g/kg	$C_f = 20,58$ g/kg	0,4

Tableau 3.5 : Comparaison mesure du colorant fixé sur fibre par la méthode de récupération des bains avec celle de l'extraction pour le colorant Rouge Terasil 3BL teint sur du PLA à 110°C.

Puisque les résultats sont très proches, nous avons opté d'utiliser la méthode de la récupération des bains pour nos calculs dans toute la suite de l'étude, celle-ci étant plus facile à mettre en œuvre qu'une extraction au Kumagawa.

3.9 Résultats expérimentaux

3.9.1 Etude des isothermes de sorption

a) Résultats expérimentaux

Après un certain temps, qui dépend de la température du bain, de la concentration en colorant dans le bain, etc. un équilibre s'établit entre la concentration de colorant dans la fibre et la concentration de colorant dans le bain. L'allure de l'isotherme obtenue reflète la

manière dont le colorant se répartit entre deux phases : le bain et la fibre. Les figures 3.5 indiquent l'évolution déterminée pour chaque colorant, et elles sont obtenues pour une température de bain de 100 °C et de 110°C.

Une analyse de régression linéaire a été réalisée sur les isothermes pour les quatre colorants à 100 et 110 °C. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.6. Le traitement des données afin de déterminer l'isotherme correcte est illustré dans les figures 3.5 – 3.8.

Colorant	Isotherme	R ² à 100°C	R ² à 110°C
Rouge Terasil 3BL	Nernst	-0.4101 *	-0.2111 *
	Langmuir	0.8867	0.9964
	Freundlich	0.9549	0.9851
Rouge Samaron HBSL	Nernst	-0.9335 *	-1.1657 *
	Langmuir	0.9422	0.9545
	Freundlich	0.9147	0.9525
Rose Samaron FRL	Nernst	-2.635 *	-1.1052 *
	Langmuir	0.8064	0.9345
	Freundlich	0.9237	0.83
Jaune Brillant Samaron HRL	Nernst	-3.3215 *	-2.3098 *
	Langmuir	0.99	0.9392
	Freundlich	0.8494	0.9895
(*) Pour l'interprétation d'une valeur négative de R ² , consultez le paragraphe suivant.			

Tableau 3.6 : Valeurs du coefficient de détermination R² de l'étude d'isotherme d'adsorption

Généralement dans le cas des fibres synthétiques les phénomènes obtenus ne sont pas simples. Les isothermes, comme nous le montrent les figures 3.5 – 3.8, sont d'une forme particulière. En effet, pour des faibles concentrations de colorants dans le bain à l'équilibre, l'évolution de la concentration de colorant dans les fibres suit la loi de répartition de Nernst. Pour des fortes concentrations de colorants dans le bain, il semble nécessaire d'infléchir la droite de Nernst en lui rajoutant une composante supplémentaire. L'isotherme est une droite mais il ne s'agit pas d'une asymptote horizontale comme dans le cas d'une adsorption de Langmuir.

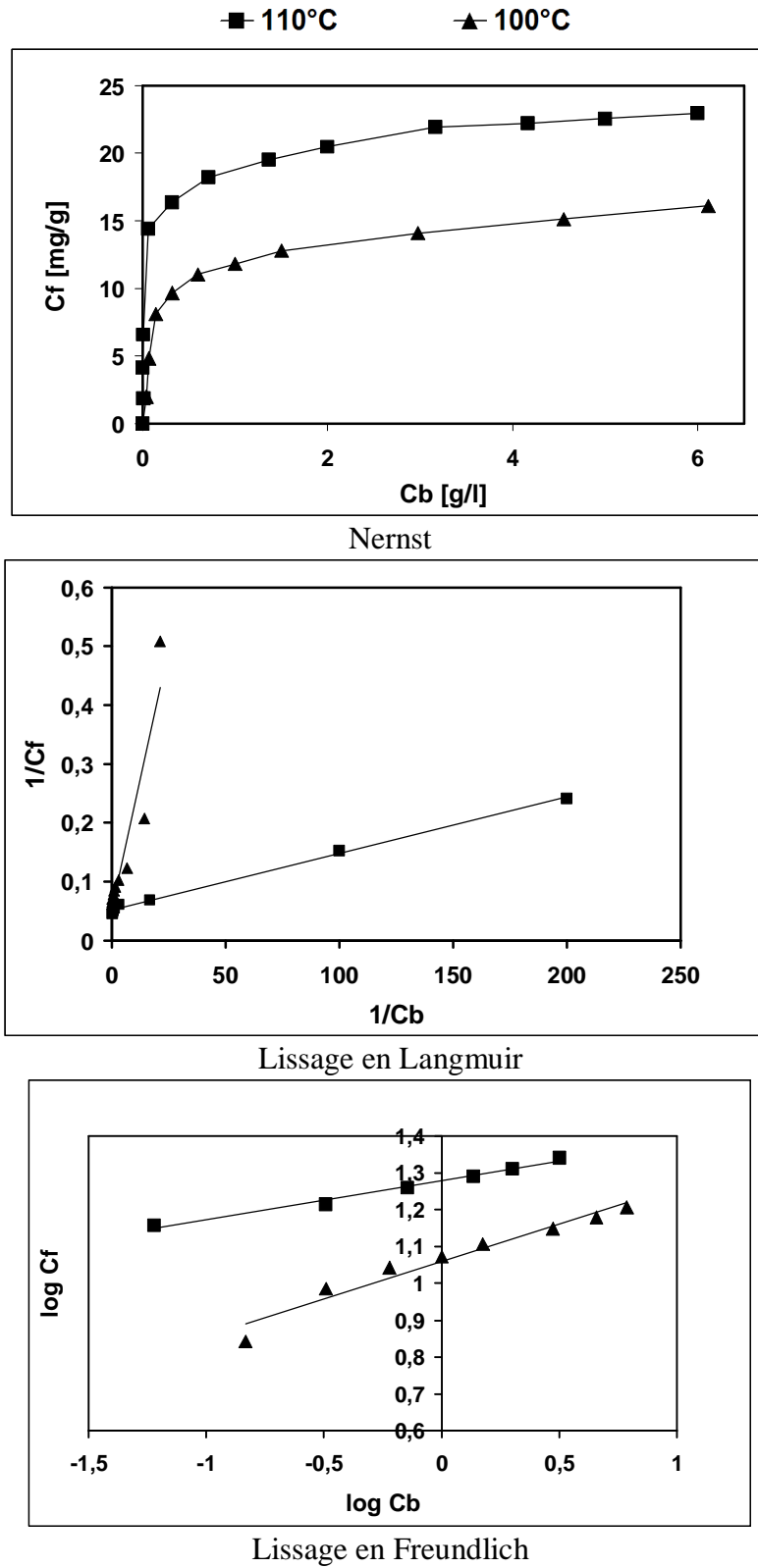


Figure 3.5 : Analyse des données pour déterminer le type d'isotherme adsorption de Rouge Terasil 3BL sur les fibres de PLA pendant la teinture à 100°C et à 110°C.

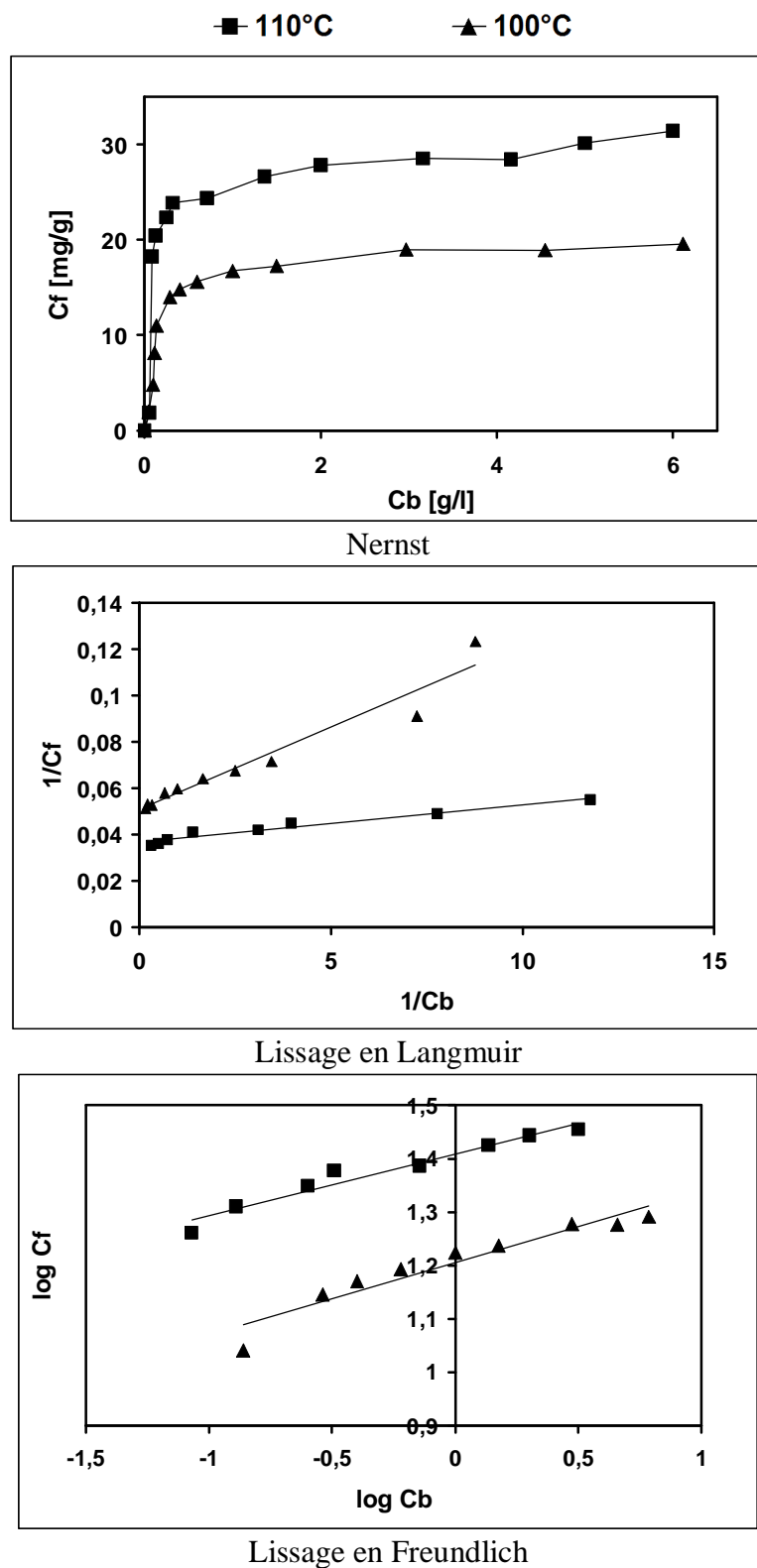


Figure 3.6 : Analyse des données pour déterminer le type d'isotherme adsorption de Rouge Samaron HBSL sur les fibres de PLA pendant la teinture à 100°C et à 110°C.

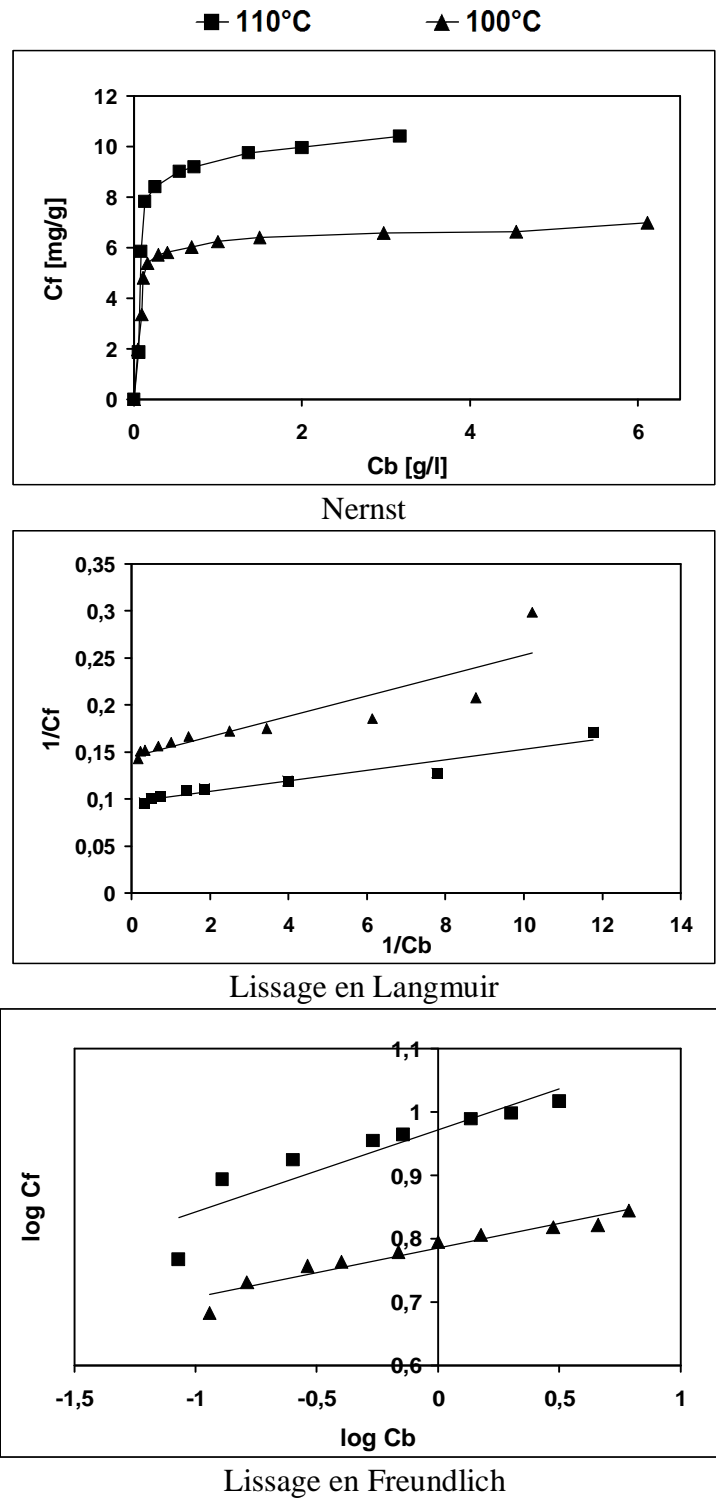


Figure 3.7 : Analyse des données pour déterminer le type d'isotherme adsorption de Rose Samaron FRL sur les fibres de PLA pendant la teinture à 100 et 110°C.

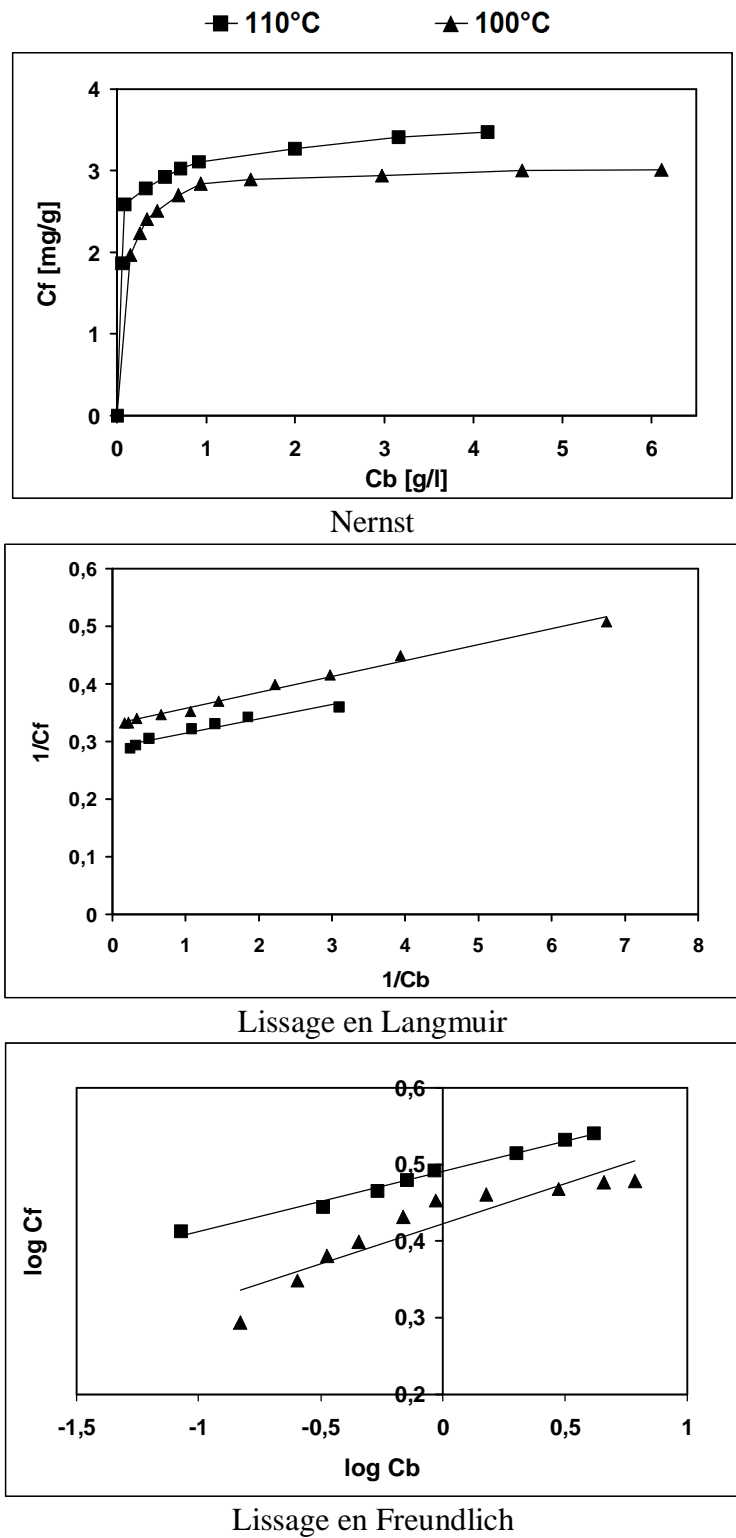


Figure 3.8 : Analyse des données pour déterminer le type d'isotherme adsorption de Jaune Brillant Samaron HRL sur les fibres de PLA pendant la teinture à 100 et 110°C.

Ces isothermes ne ressemblent absolument pas à ce que l'on observe avec le PET (figure 3.9). Nous avons essayé d'interpréter les résultats en ajustant les courbes avec des équations correspondant aux trois modèles d'isothermes les plus courantes, à savoir, Nernst, Langmuir et Freundlich. Si Nernst était bien adapté, comme c'est le cas avec le PET, la partie mise en solution dans la fibre correspondrait uniquement à la pente de premiers points. Puis, on atteint la saturation. Pour les trois colorants étudiés, la pente des premiers points de l'isotherme est plus grande à 110°C qu'à 100 °C, i.e. le coefficient de partage est plus élevé et cela correspond bien à une isotherme de fixation des colorants de Nernst. Par contre, on atteint très vite la saturation. Il faut noter que pour le Rouge Terasil 3BL et le Rouge Samaron HBSL, la saturation est sensiblement au même niveau ce qui est logique s'agissant de colorants de tailles sensiblement identiques. Le Rose Samaron FRL a une saturation plus faible, ce qui est également logique puisque le colorant est plus encombrant. Par contre, si on suppose que le colorant se "dissout" dans la fibre au sens d'une solution macromoléculaire dans les zone amorphes, il ne faut pas tenir compte lors de l'ajustement des courbes de la zone de saturation. Si l'on continue à supposer que nos isothermes sont plutôt de type Nernst, il faut encore interpréter le fait que l'asymptote, lorsqu'on l'examine de près, croît. Y aurait-il une petite adsorption en surface de la fibre ? Non, car cette croissance est plus grande à 110°C qu'à 100°C.

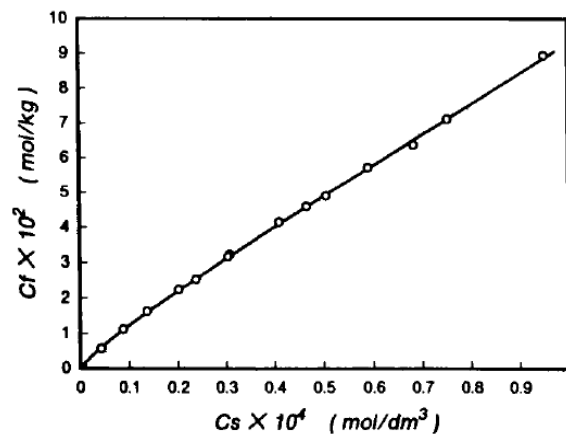


Figure 3.9 : Isotherme de sorption of Disperse Rouge 15 sur les microfibrilles de polyester à 95°C[91].

Freundlich, comme toujours, donne un bon ajustement aux points expérimentaux mais il s'agit d'un ajustement en Log. Langmuir correspond à un mécanisme d'adsorption particulier. Les colorants ont tous des groupes polaires, la fibre a des groupements ester,

donc une adsorption est toujours possible. Mathématiquement l'ajustement de nos isothermes à l'équation de Freundlich est correct. Mais, et ce point pourrait être rédhibitoire, s'il y a adsorption, la quantité adsorbée doit diminuer avec la température. Or, elle croît. Une explication possible serait que la fibre est plus gonflée dans l'eau à 110 qu'à 100°C, d'où un nombre des sites disponibles plus grand à 110 qu'à 100°C. Par contre, pourquoi l'asymptote est-elle une fausse asymptote ? Une autre explication serait l'hydrolyse des fibres de PLA lors de la teinture (cf. le chapitre suivant). Cette hydrolyse aurait lieu dans la phase amorphe au fur et à mesure où les colorants trouvent plus d'espace entre les chaînes macromoléculaires.

De telles isothermes sont classiques avec les PA ; il y a alors deux types de sites adsorbant le colorant : les NH₂ terminaux et les -NH- des -CO-NH-. Ici, il semble difficile de trouver une telle explication.

Il semble donc que, comme pour le PET classique, ce soit l'explication Nernst qui semble la plus logique. Par contre, avec le PLA, le coefficient de partage colorant-fibre/colorant-bain est beaucoup plus grand, et la saturation est rapidement obtenue. Nous reviendrons sur cette interprétation car l'interprétation qui semble le mieux convenir mathématiquement serait deux droites successives.

L'interprétation des valeurs négatives du coefficient de détermination R²

Une valeur du coefficient de détermination $R^2 < 0$ est logiquement impossible puisque R est donné par la formule suivante :

$$R = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

Le coefficient de détermination R^2 devrait être une valeur comprise entre 0 et 1, où 0 indique que la fonction droite n'est pas justifié et 1 indique que l'équation est en parfaite corrélation avec les données en entrée. D'où vient donc cette valeur négative ?

Le fonction DROITEREG() dans Microsoft Excel calcule les statistiques pour une droite par la méthode des moindres carrés, afin de calculer une droite qui s'ajuste au plus près aux données, puis renvoie une matrice décrivant cette droite. La structure de la fonction DROITEREG() est la suivante :

=DROITEREG(y_connus;x_connus;constante;statistiques)

Si l'argument " constante " est égal à FAUX, ceci signifie que l'on souhaite forcer la droite

de régression à passer par l'origine du repère, et c'est le cas de l'isotherme Nernst.

On peut traduire également ceci par l'équation $y = a + bx$ de la droite et en imposant $a = 0$ soit $y = bx$, on peut donc obtenir une grande indétermination dans la détermination de la droite. Ce calculs utilise la méthode des moindres carrés pour s'ajuster au mieux aux données.

On peut expliquer l'obtention d'une valeur négative par la formule qui sert à calculer R^2 de la façon suivante:

$$y = bx, \text{ on cherche de minimiser } E = \sum (y - bx)^2$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = -2 \sum x(y - bx) = 0 \quad \Rightarrow b = \frac{\sum xy}{\sum x^2}$$

Coefficient de régression linéaire

$$\sum (y - bx)^2 = (\sum (y - \bar{y})^2)(1 - r^2) \Rightarrow r^2 = 1 - \frac{\sum (y - bx)^2}{\sum (y - \bar{y})^2}$$

Où:

$\sum (y - bx)^2$: SSE : est la somme des carrés des écarts résiduels

$\sum (y - \bar{y})^2$: SST : est la somme des carrés des écarts de la distribution des y.

Dans le cas où l'on force la droite à passer par l'origine, SSE devient très grand, traduisant ainsi l'erreur importante dans la détermination. SSE/SST est alors plus grand que 1 et R^2 devient alors négatif.

3.9.2 Etude de la cinétique de teinture

a) Résultats expérimentaux

Dans ce qui suit, nous nous proposons d'étudier la cinétique de teinture des fibres de PLA à 90 et 100°C avec les deux colorants Rouge Terasil 3BL et Rose Samaron FRL.

D'après ces résultats, on remarque que l'équilibre approximatif a été atteint à 110°C après 60 minutes de teinture pour le Rouge Terasil 3BL, et après 20 minutes pour le Rose Samaron FRL, comme il est montré dans la figure 3.10. Les résultats impliquent qu'il faudrait environ 60 minutes de teinture à 100 °C pour atteindre le maximum d'épuisement du colorant dispersé sur le tissu de PLA. Certes, le tissu est à l'ambiante lors de son introduction dans le bain, mais, sa chaleur massique par rapport à l'eau, en outre 20 fois

plus abondante, fait que son chauffage est pratiquement instantané. Donc, le temps de teinture dans la pratique réelle devrait être inférieur ou égal à 60 minutes à 100 °C.

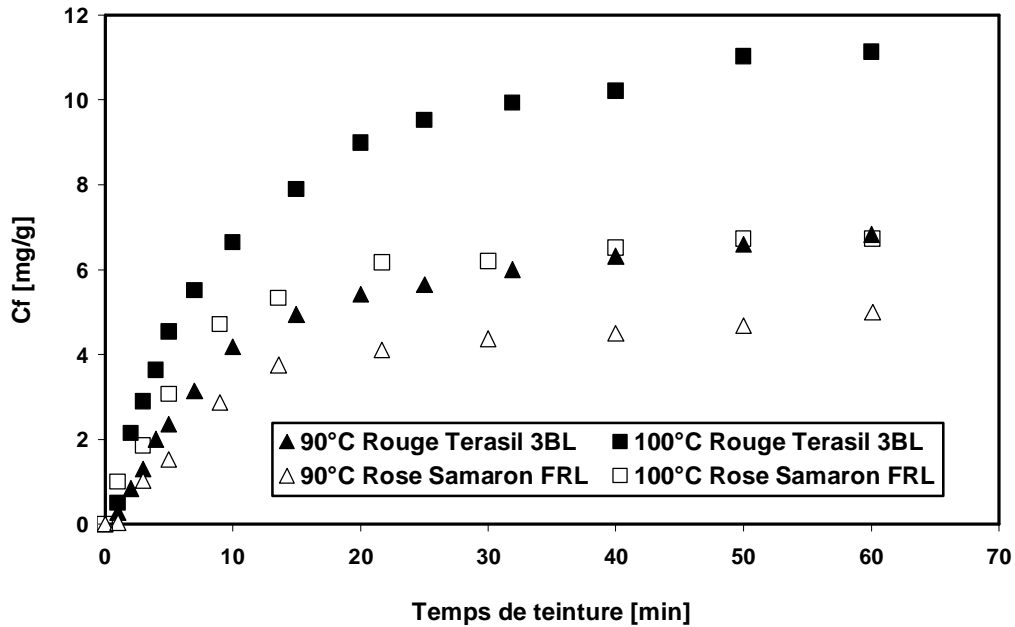


Figure 3.10 : Cinétique de teinture de colorants dispersés Rouge Terasil 3BL & Rose Samaron FRL sur fibres de PLA à 90 et 100°C

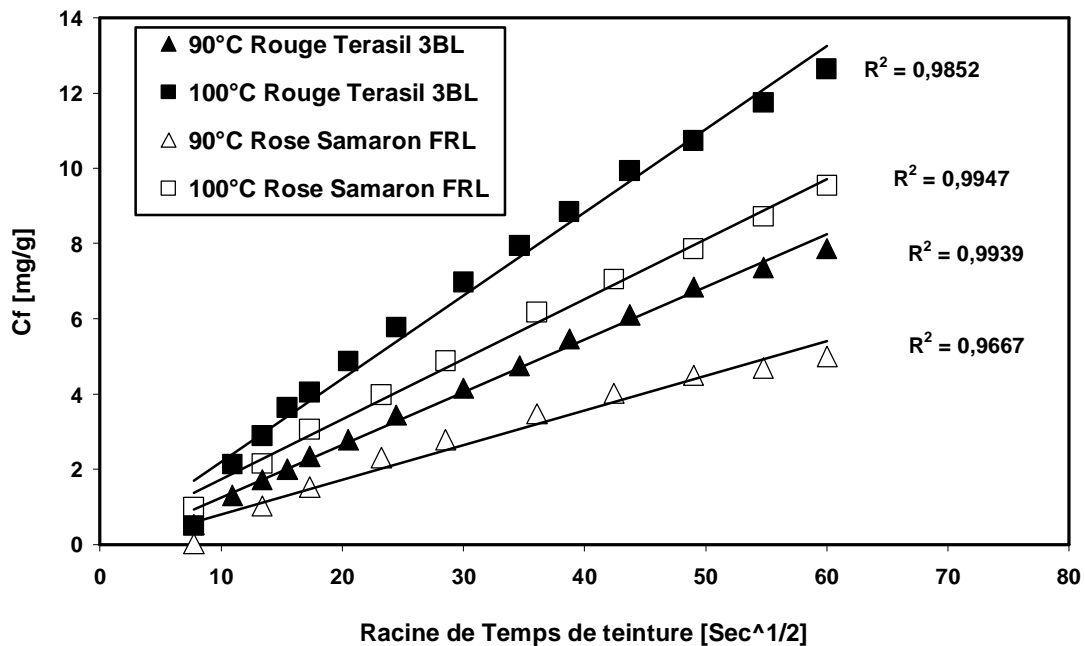


Figure 3.11 : Cinétique de teinture de colorants dispersés Rouge Terasil 3BL & Rose Samaron FRL sur fibres de PLA à 90 et 100°C

Nous avons tracé la quantité de colorant fixé sur la fibre en fonction du temps. Les courbes qui ressemblent à une loi existante sont celle qui sont représentées ci-dessus et qui indiquent l'évolution de C_f en fonction de \sqrt{t} , i.e. une loi classique de diffusion de Fick. Un tel résultat est cohérent avec les résultats obtenus avec les colorant plastosolubles sur PET, PA et acétate [70]. Mais alors, l'isotherme d'adsorption prévue par Vickerstaff est présentée dans la figure 3.12. La première partie de l'isotherme augmente très fortement et il semble y avoir un taux de répartition constant dans cette région. Il a interprété son résultat par la dissolution des particules de colorant. La dispersion peut éventuellement contenir une proportion de particules de colorant très grandes qui ne se dissout pas dans un délai raisonnable et reste donc dans le bain de teinture.

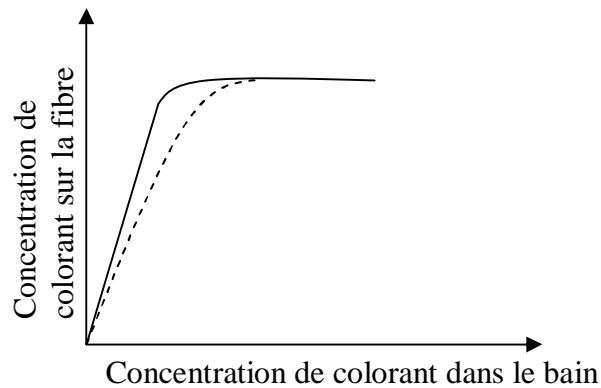


Figure 3.12 : Courbe théorique d'adsorption du colorant plastosoluble sur les fibres d'acétate de cellulose, proposée par Vickerstaff [70].

3.9.3 Etude de l'effet de la température de bain sur l'épuisement des colorants à 2% owf

L'effet de la température du bain de teinture sur l'épuisement des quatre colorants est présenté dans la figure 3.13. Cette corrélation entre le comportement tinctorial des fibres de PLA et la température de bain de teinture indique la température à laquelle les colorants commencent à s'adsorber sur la fibre, et nous permet d'étudier l'évolution de l'épuisement en augmentant la température de teinture. Aucun épuisement n'a été observé pour les quatre colorants testés à température inférieure à 70 °C, ce qui est lié au fait que le gonflement de la fibre dans l'eau est insuffisant, d'où une cinétique de diffusion nulle. La vitesse de teinture a été augmentée après 70 °C. Le Jaune Brillant Samaron HRL a tendance d'atteindre une valeur seuil de 14% à 100 °C, alors que l'épuisement des trois autres

colorants a été accru en permanence avec la température de teinture ; leur valeur d'épuisement à 110 °C ont atteint : 45 %, 75% et 91% pour le Rose Samaron FRL, le Rouge Terasil 3BL et le Rouge Samaron HBSL, respectivement. Le temps de teinture de 30 minutes est pratiquement suffisant pour atteindre l'équilibre à 110°C [58, 60]. Les valeurs d'épuisement mesurées après 60 minutes n'ont pas beaucoup changé, sauf pour le Rouge Samaron HBSL qui a montré une augmentation de 92 à 94%. Les valeurs d'épuisement des Rouge Samaron HBSL et Rouge Terasil 3BL sont compatibles avec les résultats précédemment rapportés [62], elles étaient respectivement 98,4% et 79,1% (2% owf, 15 :1 RB à 110°C). He et al., dans leur étude [77], ont limité l'amélioration d'épuisement à une longueur donnée de la chaîne alkyle $-(CH_2)_5CH_3$, après laquelle il aura un effet inverse sur l'épuisement de teinture. Par conséquent, le Rose Samaron FRL avec $-O(CH_2)_6OH$ et le Jaune Brillant Samaron HRL avec $=N(CH_2)O(CH_2)_3CH_3$ aura une valeur faible d'épuisement.

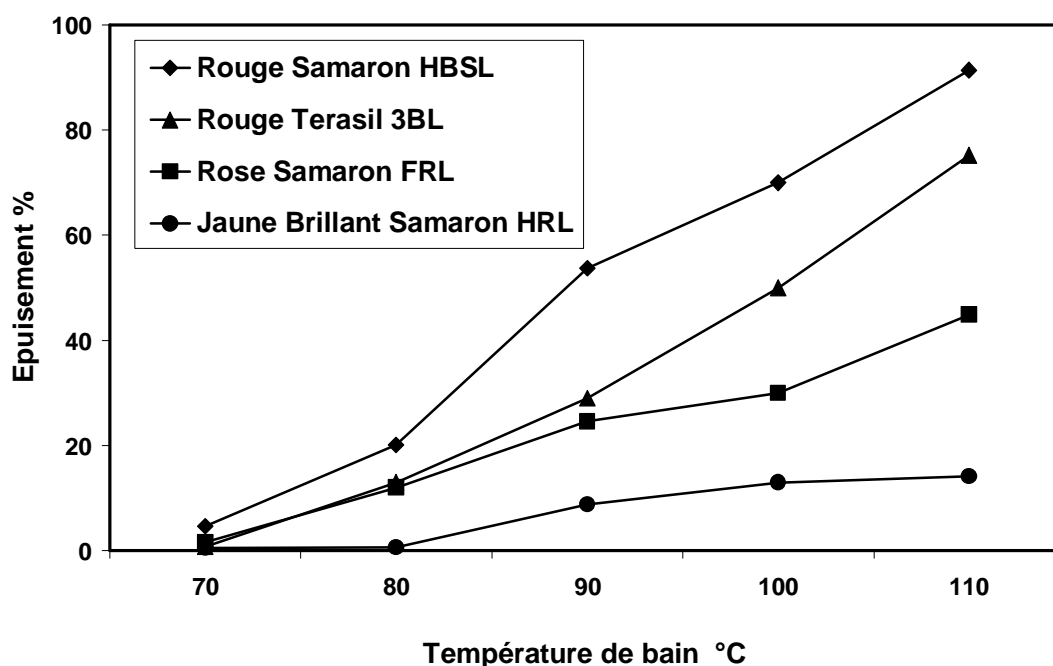


Figure 3.13 : Evolution de l'épuisement de quatre colorants à 2% owf sur fibres de PLA aux différentes températures pour 30 minutes et pH5.

3.10 Conclusion

Nous avons réalisé les isothermes de fixation à l'équilibre de quatre colorants plastosolubles différents, à 100 et 110°C. Ces isothermes sont très proches du modèle prévu par Vickerstaff, i.e. une courbe de "Nernst" suivie d'une saturation. Ce phénomène est confirmé par l'évolution de la montée du colorant avec la température : une hausse de cette température fait croître la quantité de colorant fixé. Mais, par rapport au PET, le coefficient de partage colorant-fibre/colorant-bain très élevé mais on arrive ainsi très vite à saturation. Par contre, la saturation est obtenue avec des concentrations faibles, de l'ordre de 1% de colorant ; cela nous explique une partie des problèmes observés industriellement : il est difficile d'obtenir des nuances soutenues. Cela vient-il de ce que le PLA comme nous le verrons est une fibre relativement très cristalline ?

En outre, dès que le colorant est un peu stériquement encombrant, il ne se fixe que peu dans la fibre, ce qui confirmerait le problème de la forte cristallinité.

Chapitre 4 : Etude de la dégradation et du changement structurel du PLA après la teinture

Sommaire

4.1	Introduction	76
4.2	Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	77
	4.2.1 Principe de la méthode	77
	4.2.2 Mode opératoire	78
	4.2.3 Résultats	80
4.3	Diffraction des rayons X	86
	4.3.1 Diffraction des rayons X aux grands angles	87
	a) Principe de la méthode	87
	b) Préparation des échantillons	88
	4.3.2 Diffraction des rayons X aux petits angles	89
	a) Principe de la méthode	89
	b) Préparation des échantillons	91
	4.3.3 Résultats	92
4.4	Dosage des groupements acides : Etude la cinétique d'hydrolyse de PLA lors d'un traitement de teinture.....	94
	4.4.1 Introduction	94
	4.4.2 Technique expérimentale	95
	4.4.3 Résultats	95
4.5	Conclusion	97

4.1. Introduction

La durabilité d'un polymère est normalement le but de tous les utilisateurs, afin de permettre de l'employer dans les différents domaines. Bien sûr, la tendance à l'hydrolyse est ce qui donne au PLA la biodégradabilité désirée. Ainsi, l'amélioration de la durabilité tout en maintenant de la biodégradabilité est un défi considérable.

L'influence des propriétés physiques et de la structure chimique de la matière textile sur son comportement tinctorial a été largement étudiée par les chercheurs étudiant les phénomènes de teinture. Cependant une corrélation quantitative entre la structure de la fibre et ses propriétés tinctoriales est souvent extrêmement difficile à établir.

Dans le cas du PLA où la teinture se fait non pas par réaction chimique mais plutôt par "solubilisation" du colorant dans la matière textile, les paramètres ayant une grande influence sur le déroulement de l'opération de teinture sont essentiellement liés à l'accessibilité de la fibre aux molécules du colorant. L'accessibilité d'une fibre à un colorant est compliquée à connaître, si ce n'est en étudiant la fixation de ce colorant. En effet, la teinture se pratique en milieu aqueux très chaud avec à la limite des agents de gonflement de la fibre. Par contre, il est bien connu que le colorant ne se fixe que dans la fraction amorphe. Mais la porosité réelle de la matière à l'état gonflé est toujours inconnue, et dans le cas des polyesters la technique aux dextrans est inadaptée.

Les mesures de cristallinité donnent une bonne idée des changements structuraux de polymères semi-cristallins et comment un réarrangement macromoléculaire se produit pendant le traitement thermique. Puisque le colorant n'est capable de pénétrer que la phase amorphe des fibres PLA, toute modification de la cristallinité affecterait nécessairement la teinture des fibres. Par conséquent, il est nécessaire de mesurer la cristallinité afin de comprendre les changements observés dans le taux ci-dessus.

Dans ce chapitre, nous allons passer rapidement en revue les différentes techniques et les conditions opératoires utilisées pour caractériser la morphologie de nos échantillons en acide polylactique. Ainsi une caractérisation générale de la morphologie et de la structure fine des fibres s'impose pour identifier leurs propriétés physico-chimiques qui peuvent nous permettre de mieux expliquer leur comportement tinctorial. Toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons traités dans un bain simulé, sans colorants, ceci pour connaître exactement les structures de la fibre après teinture, étant donné que les

molécules de colorant réduisent le frottement intermoléculaire entre les chaînes macromoléculaires, affectant le ré-arrangement moléculaire dans les fibres de PLA [92], ainsi que les molécules d'eau qui en rompant les liaisons permettent ce ré-arrangement.

4.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

4.2.1 Principe de la méthode

La mesure par calorimétrie différentielle (D.S.C) est une technique qui permet d'accéder au comportement thermique des polymères. On observe généralement des spectres de flux de chaleur en fonction de la température. Les transitions thermiques du matériau sont visibles et permettent d'identifier la température de fusion T_f , l'enthalpie de fusion ΔH_{fus} , la température de transition vitreuse T_g et dans certains cas la température de cristallisation T_C .

L'analyse thermique différentielle est une technique destructive car elle modifie irréversiblement la structure de l'échantillon. En effet, après la première montée en température l'échantillon ne fournira plus la même courbe et donc pas la même information. On dit que son histoire thermique est effacée. Lors d'une analyse thermique différentielle, on utilise deux capsules (référence et échantillon) pourvues d'éléments chauffants spécifiques permettant d'utiliser le principe de compensation de puissance. Le schéma de principe est représenté sur la figure 4.1.

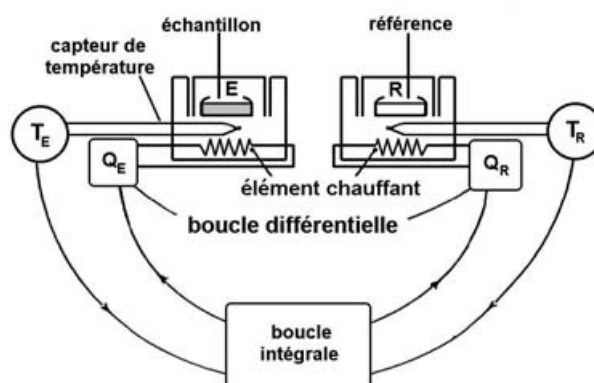


Figure 4.1 : Schéma de principe d'une DSC

L'appareil dispose d'un système de deux boucles de contrôle et de chauffe. Il existe une boucle intégrale qui permet d'assurer une montée linéaire en température à la fois de la

capsule de référence T_R et de celle de l'échantillon T_E en fonction du temps. Une autre boucle appelée différentielle permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R en compensant les effets thermiques mis en jeu lors des transitions de phases. L'appareil mesure la compensation de puissance calorifique dQ/dt en fonction de la température T . Dans les conditions normales ($P=1$ atm), on peut assimiler les variations d'énergie thermique aux variations enthalpiques ($\Delta Q=\Delta H$).

Lors d'une analyse calorimétrique, le thermogramme enregistré correspond à la variation de ΔH en fonction de la température. On observe différents phénomènes exothermiques et endothermiques qui représentent, dans le cas des polymères semi-cristallins, la chaleur de cristallisation correspondant à la phase amorphe qui cristallise, et la chaleur de fusion correspondant à la phase cristalline. On distingue également un changement de pente avant la cristallisation qui correspond à la température de transition vitreuse T_g . La figure 4.2 représente un exemple de thermogramme d'un polymère semi-cristallin initialement amorphe ou très peu cristallin. Ce thermogramme peut être compliqué par une évaporation de l'eau adsorbée, etc.

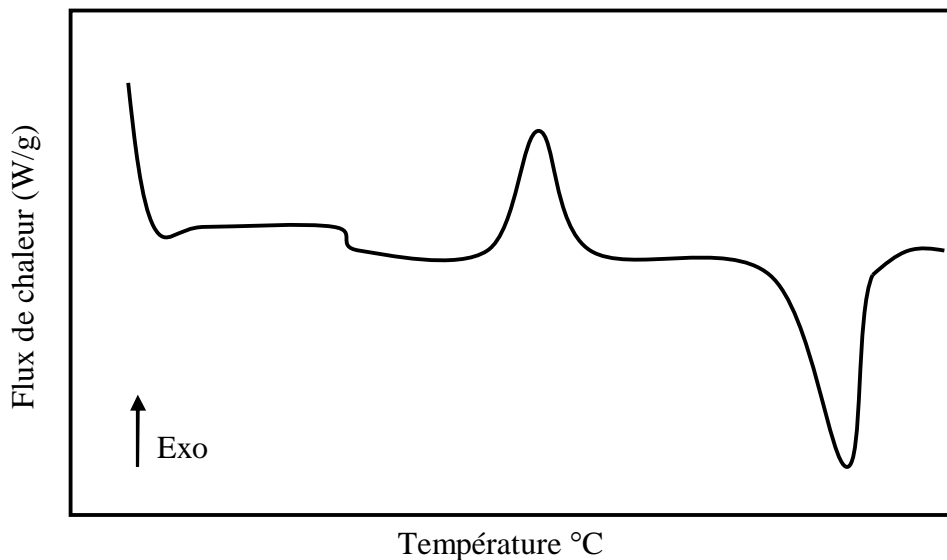


Figure 4.2 : Représentation d'un digramme DSC pour un matériau semi-cristallin

4.2.2 Mode opératoire

Les mesures DSC ont été réalisées sur un appareil DSC 2920 Modulée de TA

Instrument dont le principe de fonctionnement a été décrit précédemment. L'appareil est préalablement étalonné avec de l'indium de très grande pureté (99,99%). Après l'étalonnage, une première manipulation consiste à déterminer la ligne de base avec deux capsules vides percées chauffées dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser. Tous les essais ont été réalisés sur des fibres découpées en tronçons de petite longueur introduits dans une capsule en aluminium identique à la capsule de référence. Les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de précision Mettler-Toledo, AG-285 (précision : 0,001 mg) pour avoir une masse comprise entre 2 et 4 mg. La vitesse de chauffe est fixée à 10°C.min⁻¹ ce qui nous permet d'avoir deux pics de fusion clairement séparés [92-94]. Le refroidissement des capsules est assuré par un courant d'azote liquide dans le circuit de refroidissement. L'analyse se fait sous atmosphère inerte.

La programmation en température est définie comme suit :

- montée en température de 20°C à 200°C à une vitesse de 10 °C/min.
- refroidissement rapide pour tous les échantillons.
- remontée en température de 20°C à 200°C à une vitesse de 10 °C/min.

A partir de la première montée, on détermine l'enthalpie de fusion, la température de fusion T_f et la température de transition vitreuse T_g qui est nettement plus visible à la deuxième montée en température. L'enthalpie de recristallisation et la variation de chaleur spécifique ΔC_p sont déterminées lors de deuxième montée.

On applique la méthode des tangentes pour déterminer la température de transition vitreuse T_g . Après détermination de la ligne de base, les pics de changement d'état (fusion, cristallisation) sont intégrés sur des bornes imposées et la valeur de l'aire du pic de fusion correspond à l'enthalpie de fusion ΔH_{fus} (en J/g).

Le taux de cristallinité est calculé à partir de la relation (EQ.1)

$$c(\%) = \frac{\Delta H_{tot} - \Delta H_C}{\Delta H_{fus}^{\infty}} \cdot 100\% \quad (\text{EQ.1})$$

ΔH_{tot} est la chaleur totale (la somme de toutes les enthalpies exo et endothermiques).

ΔH_{fus}^{∞} représente l'enthalpie de fusion des lamelles 100% cristallines et de dimensions infinies. Pour l'acide polylactique, elle vaut 93 J/g [95].

ΔH_C représente l'enthalpie de cristallisation, dans le cas où $\Delta H_C = 0$ alors $\Delta H_{tot} = \Delta H_{fus}$.

4.2.3 Résultats

Les analyses sur DSC ont été effectuées sur des échantillons soumis aux mêmes traitements indiqués dans l'étude de l'effet de la température du bain sur l'épuisement. Les échantillons sont désensimés et teints dans un bain de teinture sans colorants. Pour plus de commodités, nous avons choisi de donner des codes à nos échantillons objets de cette étude : **PLA00** pour le PLA non-traité (écru), **PLA70**, **PLA80**, **PLA90**, **PLA100**, **PLA110** et **PLA130** pour les échantillons teintes à 70, 80, 90, 100, 110 et 130°C respectivement.

Les thermogrammes obtenus à partir du premier passage reflètent l'état structurel des échantillons après la teinture, figure 4.3. Suite à ces thermogrammes, on a pu déterminer que la température de transition vitreuse des polymères est située au voisinage de 60 °C et on a pu voir la double fusion aux deux températures voisines ($T_{f1}= 157-161$ °C et $T_{f2}=165-167$ °C) pour tous les échantillons à part celui traité à 130 °C.

Le phénomène de double-fusion est assez fréquent dans les fibres des polymères synthétiques et il est généralement associé aux conditions de traitement. Il a été largement étudié dans la littérature [19, 20, 34, 39, 93, 96-104], où plusieurs interprétations ont été proposées :

a) Dans un modèle de fusion-recristallisation [19, 93, 100-104], les pics à basse et à haute température de fusion sont attribués respectivement à la fusion des cristaux d'origine suivie par la fusion des cristaux formés par un processus de fusion-recristallisation pendant le chauffage [103, 105]. Ce modèle serait lié à la dégradation de la matière pouvant se produire pendant le processus de fusion-recristallisation [101], ou pendant le recuit des fibres à une température proche de celle de fusion [19, 104]. Il a été constaté qu'il y a une recristallisation au cours du balayage en DSC [98] et que la vitesse de chauffage aurait une influence notable sur ce phénomène [104].

b) Une autre explication est la présence de deux températures de fusion distinguées correspondant à deux formes cristallographiques différentes : la première est préexistante et la seconde peut-être formée ou perfectionnée pendant le chauffage de DSC [39, 97, 101, 104].

c) En outre, les cristaux de taille différente [93, 101, 102] ou de morphologie changée [34] peuvent fondre à des températures différentes. Les changements morphologiques tels que la perfection, l'épaississement lamellaire [96, 105], peuvent favoriser le taux de cristallinité. Le pic à basse température est lié à la fusion des cristaux

moins épais que les cristaux correspondant à la haute température de fusion [34].

e) La restriction d'entropie dans les unités structurales à une température proche de celle de fusion peut entraîner un effet de surfusion sur certains cristallites, qui contribue à la formation d'un pic endotherme de fusion à haute température [105], du moins plus élevée que la température de fusion théorique.

On remarque que les mesures de taux de cristallinité des fibres (aires cumulées de premier et deuxième pics) ne changent pas de manière significative pour les échantillons traités en dessous de 110 °C, cf. figure 4.5. La cristallinité augmente de 52% à 60% lorsque la température du bain de teinture atteint 130 °C, ce qui est en accord avec les travaux de Kalb et al. qui ont montré que la cristallinité du PLA ne pourrait pas dépasser 60% [106]. Par conséquent, PLA130 est censé avoir le maximum de cristallinité possible. Cette augmentation de la cristallinité a été expliquée par l'augmentation de la mobilité moléculaire due à la présence de molécules d'eau à une température élevée, entraînant l'augmentation de cristallinité et à l'hydrolyse qui en coupant les chaînes les rend plus mobiles [107-110]. Lowe et Negulescu ont signalé que la cristallinité du PLA à faible cristallinité a été doublée après un recuit à 100 °C à partir d'une cristallinité initiales de 20,6% à 44%, tandis que la cristallinité du PLA à haute cristallinité initiale et recuit dans l'eau à 70 °C a été porté à 57,3% à partir d'une cristallinité initiale de 49,9% [94]. L'augmentation apparente de la cristallinité ne peut se produire qu'au détriment de la phase amorphe des fibres PLA, ce qui peut expliquer pourquoi le PLA voit son module de flexion accru après la teinture [111]. Par ailleurs, un raccourcissement des macromolécules conduit à une probabilité plus élevée de leur mouvement en cas de chauffage, et par conséquent il peut contribuer à la formation des cristallites. Lorsque le polymère se dégrade encore, la phase cristalline commence à être touchée, entraînant ainsi une diminution drastique du point de fusion et des propriétés mécaniques, et conduit finalement à la désintégration de tout le matériel [112].

En outre, une telle augmentation de la cristallinité suggère une diminution de l'adsorption de colorant sur la fibre de PLA en raison de la diminution de sa phase amorphe dans laquelle les molécules de colorant pénètrent. Puisque le colorant est fixé uniquement dans la phase amorphe de la fibre, alors PLA110 devrait sans doute avoir une faible absorption de colorant alors qu'en réalité il montre (cf. figure 3.13 du chapitre précédent) une augmentation constante de l'épuisement de colorant avec augmentation de la

température et une absorption importante du colorant à 110 °C.

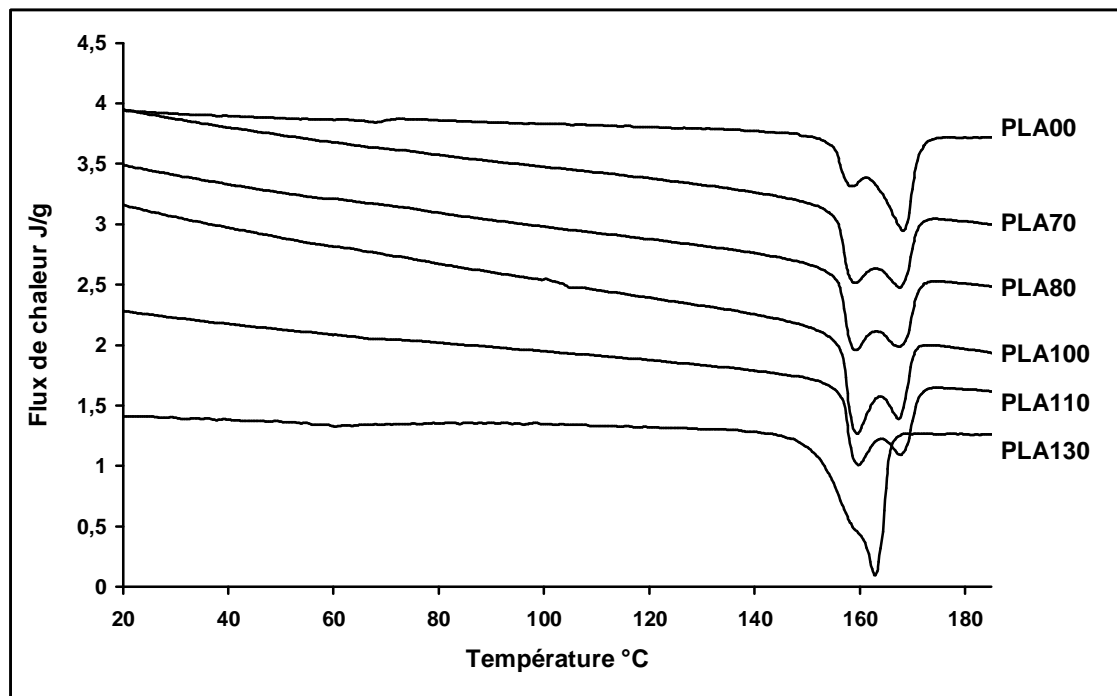


Figure 4.3 : Thermogrammes de 1^{er} passage aux différentes températures de teinture.

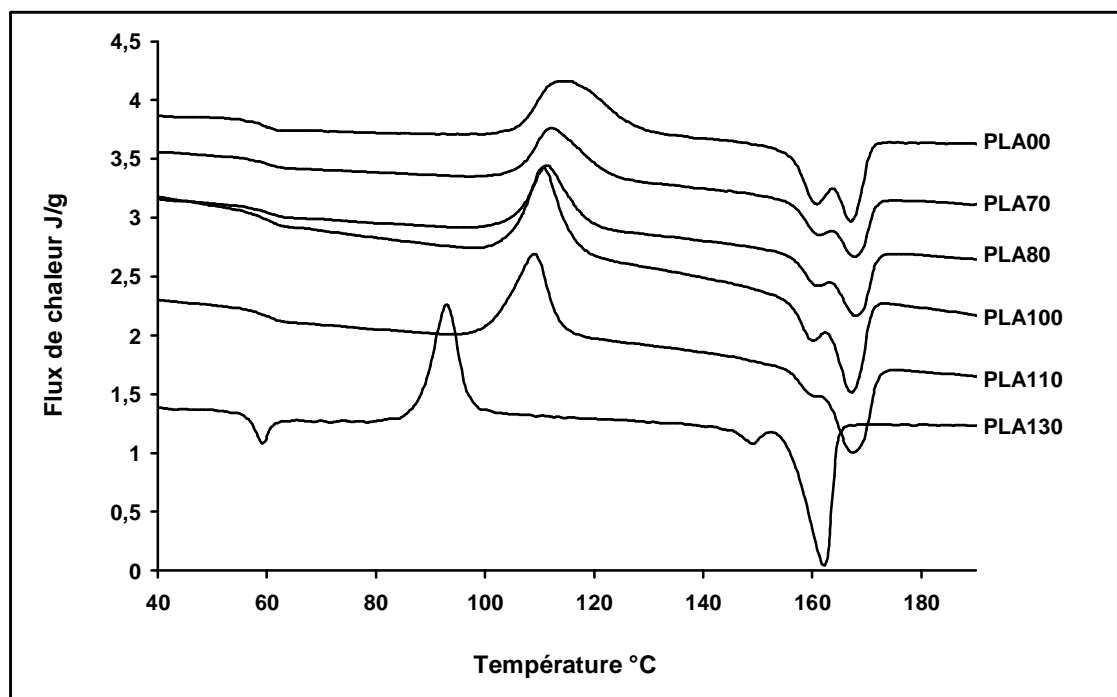


Figure 4.4 : Thermogrammes de 2^{ème} passage aux différentes températures de teinture

En réalité, la teinture est faite en même temps que le chauffage à 110°C, et il y a un course-poursuite entre la cinétique de recristallisation et la diffusion de colorant dans la fibre. Par conséquent, d'autres facteurs jouent nécessairement un rôle important dans le procédé de teinture. En fait, la dégradation thermique à haute température pendant la teinture peut provoquer certaines ruptures des chaînes macromoléculaires qui produisent des défauts inévitables dans les arrangements moléculaires et créent plus d'accessibilité de colorant dans les fibres. En outre, une température importante augmente le potentiel chimique du colorant ainsi que sa solubilité ; les petites particules de colorant pénètrent facilement dans la fibre et entre ces cristallites, bénéficiant de la mobilité de la chaîne macromoléculaire en raison du « gonflement » de PLA dans l'eau.

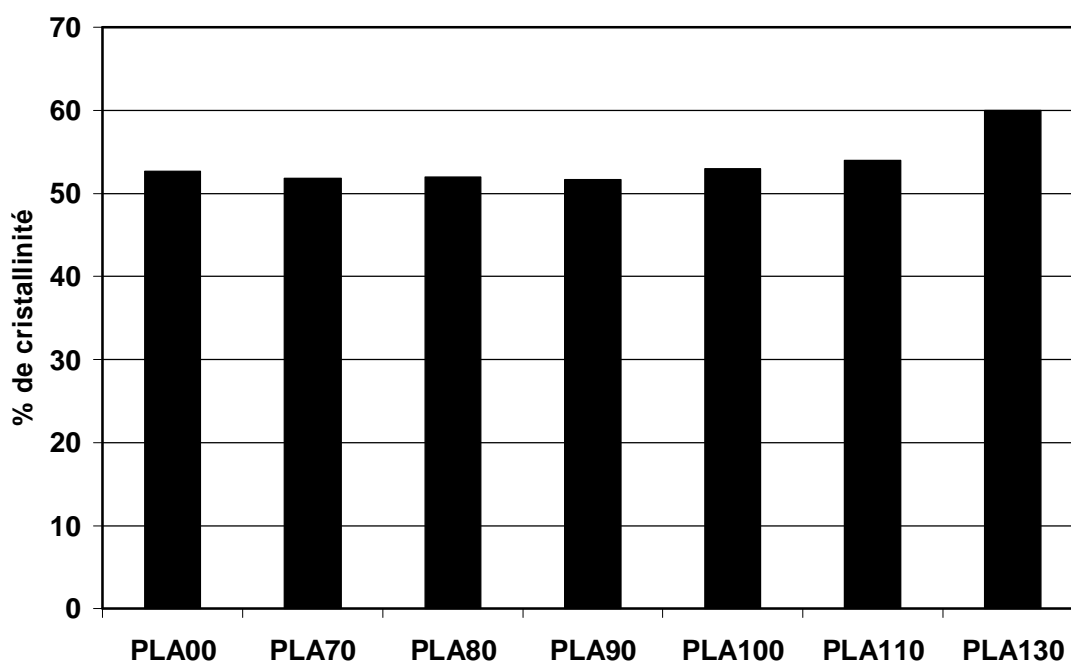


Figure 4.5 : Evolution de l'indice de cristallinité en fonction de la température de teinture

Ces résultats suggèrent que, comme pour le PET, la fixation du colorant sur les fibres de PLA se fait par un mécanisme de solubilisation du colorant dans les matrices du polymère plutôt que par une procédure d'adsorption, et cela est également confirmé par les isothermes d'adsorption de colorant en fonction de la température (figure 3.13, chapitre précédent). Dans un processus d'adsorption, la montée de colorant diminue avec la température de teinture, alors qu'elle augmente dans un procédé de solubilisation.

Le ΔC_p est associé à la température de transition vitreuse du PLA qui est située aux alentours de 60 °C. Il est généralement proportionnel à la teneur en phase amorphe de l'échantillon. Le ΔC_p a été jugé très faible pour être détecté dans le premier passage de DSC pour tous les échantillons, ce qui se traduit par la présence d'une fraction relativement élevée de la phase cristalline et une phase amorphe mobile trop faible qui n'a subi aucune cristallisation lors de ce passage. Au contraire, ΔC_p a été jugée tout à fait perceptible dans le deuxième passage comme le montre la figure 4.4, elle augmente en fonction de la température de teinture jusqu'à 110 °C et elle diminue grandement à 130 °C, comme le montre la figure 4.6. Ce résultat est très logique : avant le second passage, le polymère fondu a été refroidi rapidement et nous sommes donc repartis en chauffe avec un polymère très amorphe, qui n'a rien à voir avec le polymère initial.

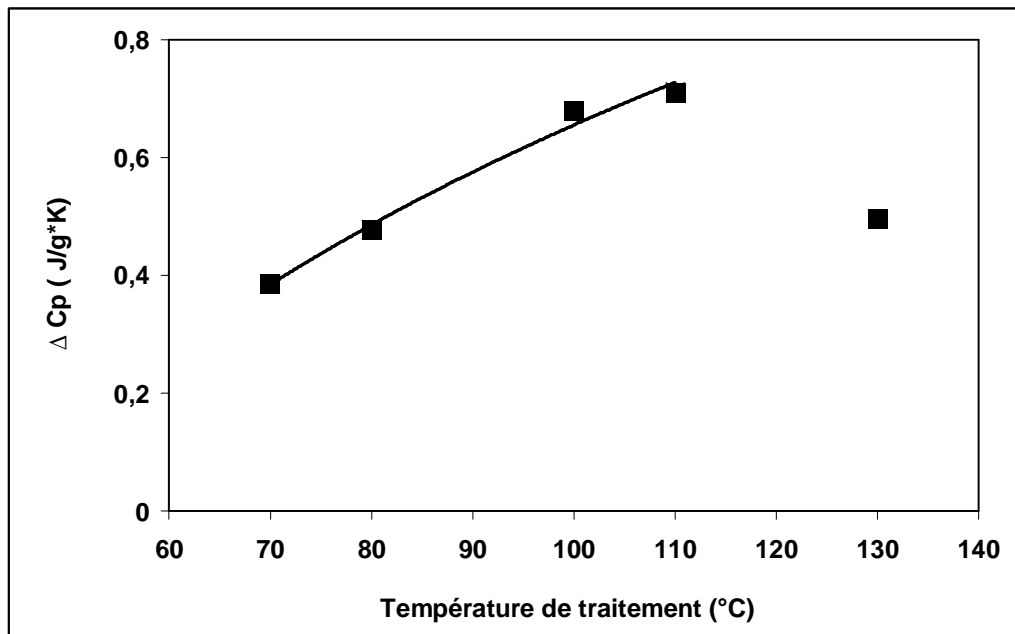


Figure 4.6 : Evolution de ΔC_p lors du deuxième passage pour les échantillons traités à différentes températures de teinture

Pouvons-nous supposer au vu de ce résultat que la fusion n'aurait pas totalement effacé l'histoire thermique de ce polymère ? Si tel était le cas, la détermination de la cristallisation par la mesure de l'aire de pic de fusion n'aurait pas de sens. Par contre, le traitement en bain de teinture blanc, s'il a modifié le polymère peut expliquer de tels écarts :

par exemple, avec l'hydrolyse, on fait le cycle de recristallisation avec des polymères de DP différents de ceux des polymères initiaux.

Le deuxième passage montre un pic exothermique du premier ordre qui est une caractéristique du processus de recristallisation qui se déroule pendant le chauffage et il est suivi par la fusion de la phase cristalline à haute température (cf. figure 4.4). La figure 4.7 montre l'influence des températures de traitement (température du bain de teinture) sur la cristallisation et la fusion. Les deux transformations exo- et endothermiques sont linéairement dépendants de la température de traitement ; l'effet des conditions de traitement augmente progressivement et sans cesse avec la température de traitement, comme probablement la dégradation du PLA. Les aires du pic de fusion et de cristallisation pour l'échantillon traité à 70 °C sont égales, alors que l'aire du pic de fusion est plus grande pour l'échantillon traité à 130 °C.

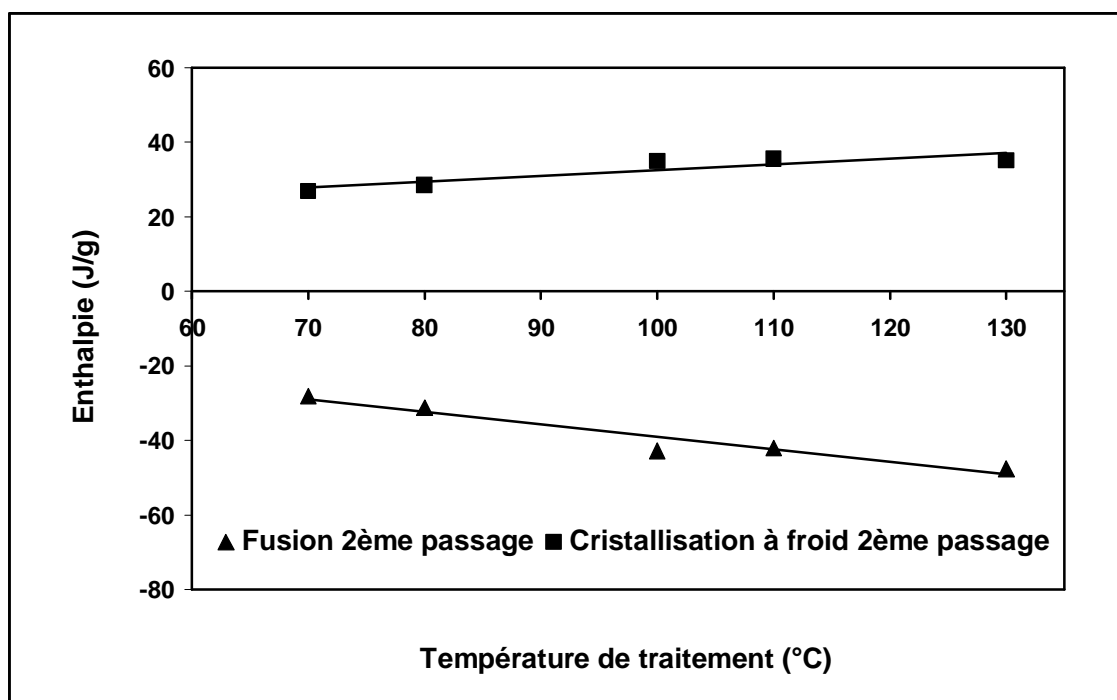


Figure 4.7 : Influence des températures de traitement lors du deuxième passage en DSC sur la cristallisation et la fusion du PLA

Le pic exothermique est assez équivalent au pic endothermique correspondant pour l'échantillon traité à 70 °C, alors que le pic exothermique est sensiblement plus petit que le pic endothermique correspondant pour l'échantillon traité à 130°C. Cette différence peut être attribuée à la forte mobilité du polymère traité à des températures supérieures à celles

du bain de teinture, ce qui correspond probablement à la forte dégradation du polymère suite à une augmentation des températures de traitement.

L'enthalpie de fusion (l'aire du pic de fusion) associée au premier passage augmente avec l'augmentation de la température de traitement de 70 à 130 °C au détriment de la chaleur associée à la deuxième fusion qui disparaît complètement lorsque la température de traitement atteint 130 °C. Ces changements de l'aire du pic correspondent probablement à la perfection ou la transformation d'une forme cristalline à l'autre. C'est ce que nous avons cherché à mieux connaître par diffraction de RX.

4.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour l'étude de la cristallinité dans un matériau donné, par exemple un polymère, et permet donc l'évaluation indirecte du taux de matière amorphe seule région accessible aux molécules de colorants. Cette technique permet d'obtenir des résultats quantitatifs sur la structure cristalline des fibres de PLA, et des résultats comparatives sur les échantillons de PLA traités aux différentes températures de teinture, ce qui nous donne une idée plus claire du changement structurel du à la teinture. Défauts des RX : on ne voit que les cristaux purs et pas les cristaux ayant beaucoup de défauts (zones dite "mésomorphes").

Étant donné que les parties cristallines du polymère sont orientées de façon aléatoire l'une par rapport à l'autre (elles sont orientées plus ou moins selon l'axe de fibre, mais elles sont aléatoires à cause de la technique de coupe en poudre), la diffusion est la même dans tous les sens, donc nous avons seulement besoin d'échantillonner une tranche dimensionnelle de la diffusion. Toutefois, seule une partie du polymère est cristalline. Il y a habituellement un grand nombre de ces domaines polycristallins regroupés formant des lamelles. L'épaisseur de ces lamelles est de l'ordre de centaines d' Ångström. Cela pose un problème que nous pouvons voir dans la loi de Bragg. Si $d = 250 \text{ \AA}$ (le cas du polyéthylène), alors pour une longueur d'onde fixe de $1,5 \text{ \AA}$, l'angle sous lequel on observe la diffusion, serait de $0,17^\circ$. Il s'agit d'un ordre de grandeur plus petit que les angles sous lesquels les pics cristallins sont observés. Par conséquent, la structure des lamelles est déterminée par la diffraction des rayons X aux petits angles, SAXS, et la partie cristalline est étudiée par la diffraction des rayons X aux grands angles, WAXS.

4.3.1 Diffraction des rayons X aux grands angles

a) Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition triperiodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h,k,l). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0,15 Å à 2,5 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

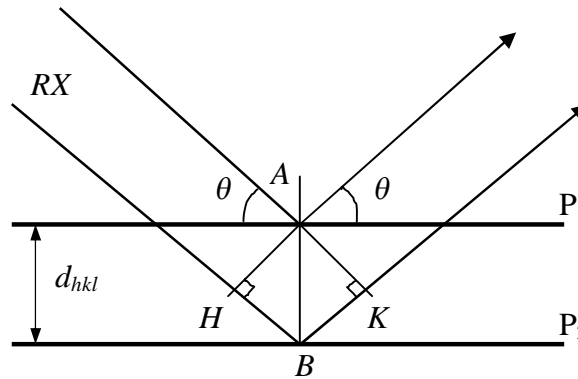


Figure 4.8 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle sera diffracté dès qu'il frappe un cristal, mais le spectre de diffraction sera formé si la différence de marche entre les rayons diffractés par 2 plans réticulaires consécutifs est un multiple entier de la longueur d'onde. Cette condition est nécessaire pour que les rayons, issus en phase de la source, restent en phase après la diffraction. La relation (limitée à l'ordre $n=1$ pour tenir compte des propriétés périodiques des familles de plans réticulaires $d_{hkl} = d_{2h2k2l} / 2 \dots$) s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin q_{hkl} = l \quad \text{avec } l \leq 2d_{hkl} \quad (\text{EQ.2})$$

avec :

l = longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d = distance de deux plans réticulaires,

q = angle d'incidence des rayons X.

Cette loi indique simplement que plus les plans d'atomes diffusants sont proches (d petit) et plus ce signal diffusé est émis à des angles grands (comptés par rapport au trajet du faisceau tombant sur l'échantillon). Quand l'angle d'incidence (θ) du faisceau de rayons X (par rapport à une famille de plans réticulaires (hkl) vérifie la relation de BRAGG, on observe une raie de diffraction qui caractérise cette famille de plans. Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayons X, on peut mesurer à partir de l'angle (θ) l'équidistance (d) et ainsi identifier la nature du cristal.

Le spectre de diffraction X va donc traduire les propriétés d'organisation du solide :

- La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille, des indices h,k,l et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et position des atomes).

Dans le cas des polymères semi-cristallins tels que les fibres textiles, le matériau est un mélange d'une phase cristalline et d'une phase non-cristalline de même composition. Le diffractogramme de rayon X peut ainsi nous informer sur le taux de cristallinité de l'échantillon une fois que nous disposons du spectre de diffraction du composé totalement amorphe et celui du composé 100% cristallisé. Or, le taux de cristallinité est plus compliqué que ça. On peut facilement arriver à un polymère 100% amorphe en faisant tomber un polymère fondu dans l'azote liquide, mais arriver au polymère 100% cristallisé n'est pas évident comme nous l'avons vu [106].

b) Préparation des échantillons

Les échantillons sont analysés avec un diffractomètre de type X'PERT de Phillips. Les mesures ont été réalisées à température ambiante de 25°C. Toutes les mesures ont été réalisées sur des fibres découpées en tronçons de petite longueur, puis déposés de façon homogène sur le support de diffractomètre sous forme de "pastille". L'échantillon est bombardé par un rayonnement monochromatique de rayons X produit grâce à une anticathode de cuivre, faisant un angle θ avec la normale à son plan. On utilise la raie $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54056$ nm). A la périphérie de la platine, un détecteur (ou compteur) tournant à une vitesse angulaire ω autour du même axe de rotation de l'échantillon recueille les rayons X diffractés et permet l'enregistrement de leur intensité I en fonction de l'angle de diffraction (2θ) ou angle de Bragg. Cet angle doit varier sur une plage suffisante pour détecter les différents plans cristallographiques.

Les rayons X diffusés interférant entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le « diffractogramme ». Les mesures ont été réalisées sous une tension de 40kV et un courant de 20 mA en variant 2θ de 5 à 37°, avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 1s/pas.

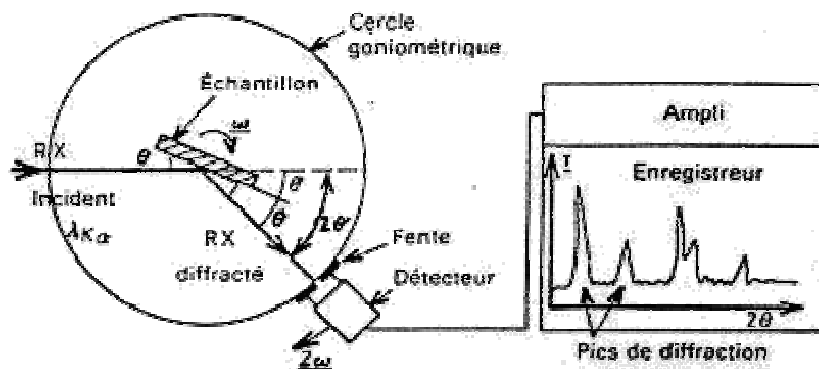


Figure 4.9 : Schéma du principe d'un diffractomètre à compteur.

4.3.2 Diffraction des rayons X aux petits angles

a) Principe de la méthode

La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) utilise le même dispositif que précédemment avec une distance entre l'échantillon et le plan film de l'ordre du mètre. Lorsque le matériau est irradié, l'interaction entre les rayons X et la matière souligne les fluctuations de densité électronique au sein des matériaux hétérogènes. Par conséquent, pour un matériau semi-cristallin, les différences d'intensité observées en SAXS sont vraisemblablement liées à la différence de densité électronique entre la phase amorphe intercrystalline et la phase cristalline [12]. Lorsque les structures qui présentent des différences de densité électronique sont orientées, les maxima d'intensité diffractés sont localisés selon les directions de référence de la sollicitation. La figure 4.10 illustre les différents clichés de diffraction associés à un matériau bi-phasique isotrope, mono-orienté et bi-orienté.

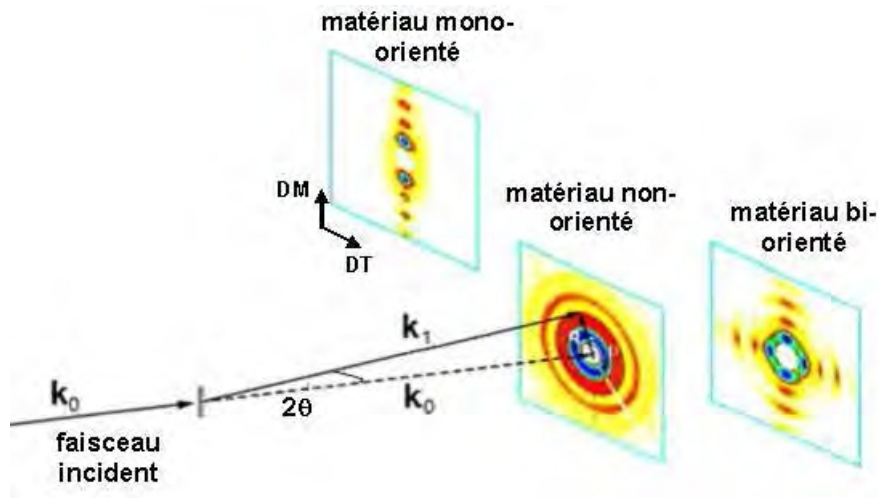


Figure 4.10 : Clichés de diffraction SAXS-2D associés à un matériau bi-phasique isotrope, mono-orienté et bi-orienté.

A partir des clichés de diffraction, on peut mettre en évidence la périodicité entre les monocristaux (ou lamelles cristallines) et la phase amorphe-intercristalline.

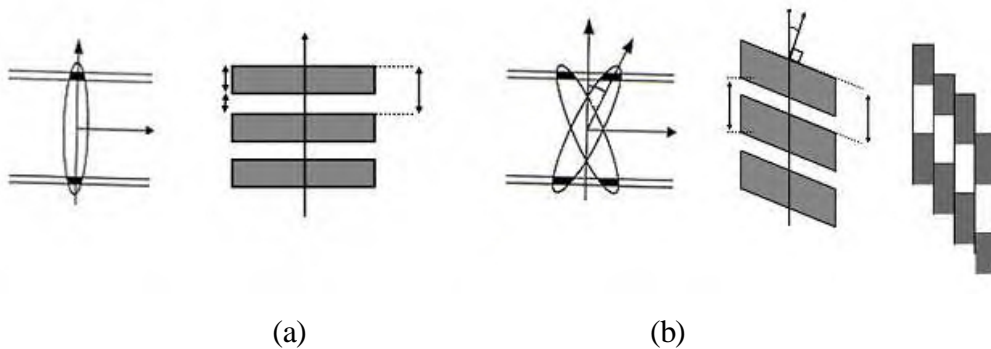


Figure 4.11 : (a) Schéma d'une structure lamellaire fortement orientée et figure SAXS à deux taches associée. (b) Schéma d'une structure lamellaire et d'une structure multi-fibrillaire[14,15] et figure de diffraction SAXS à quatre taches associées.

Tout comme en WAXS, le balayage radial des figures de diffraction SAXS permet de déterminer la position des maxima d'intensité diffractées et de calculer avec plus de précision la longue période L . Nous allons donc utiliser la combinaison des techniques WAXS et SAXS en vue de décrire plus précisément les différentes morphologies rencontrées au cours de nos divers essais de teinture.

On peut de même aller détecter un signal émis à des angles beaucoup plus faibles et qui émerge de l'échantillon pratiquement dans l'axe du faisceau incident. Ces signaux

proviennent de fait de l'organisation à des échelles beaucoup plus grandes que celles séparant les atomes et les plans atomiques consécutifs. La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Small Angle X-ray Scattering en anglais) demande un instrument particulier puisque l'intensité diffusée est collectée très près du faisceau direct qui traverse l'échantillon sans déviation. Il faut notamment un faisceau X très intense et collimaté (divergence bien inférieure au milli-radians). A des angles de diffusion si faibles, la modulation du signal X enregistré provient de l'organisation des atomes et des molécules sondée sur des échelles allant de la centaine de nanomètres au nanomètre.

De façon générale toute interface ou structuration suffisamment répétée ou contrastée mettant en jeu des domaines dans l'échantillon qui n'ont pas la même densité électronique, conduiront à l'apparition d'un signal de diffusion aux petits angles. Plus le nombre de diffuseurs est grand, plus leur contraste de densité électronique avec le fond est fort et plus leur monodispersité est grande, et plus le signal attendu est intense et modulé.

b) Préparation des échantillons

Les mesures par SAXS/WAXS ont été réalisées à l'Institut de chimie des surfaces et interfaces à Mulhouse, France. Un générateur de rayon X de type Rigaku MicroMaxTM-007 HF ($\lambda=1.54\text{\AA}$) est utilisé, il opère à 40 kV et 30 mA, et caractérisé par un foyer très brillant. Dans la configuration utilisée dans ces expériences, la taille du faisceau sur l'échantillon a été d'environ 200 μm . Les expériences ont été réalisées sous vide. Des porte-échantillons (cadres en carton) ont été conçus pour étudier la structure des échantillons dans différentes configurations. Nous avons constitué un faisceau à partir de fibres délicatement retiré du fil de PLA sans appliquer de tension ou de torsion. Les fibres ont été, ensuite, disposées parallèlement les unes à côté des autres au centre de l'ouverture d'un porte échantillon. L'opération a été réalisée sous la même tension à l'aide d'une petite pince très légère, suffisante pour éliminer les ondulations résultant des opérations de filature et de tricotage. Les données de WAXS sont collectées en transmission utilisant des plaques d'image de Fuji sensibles aux rayons X. Les données de SAXS sont enregistrées grâce au détecteur de 2D multi-fils et ont été traitées grâce au logiciel IGOR Pro.

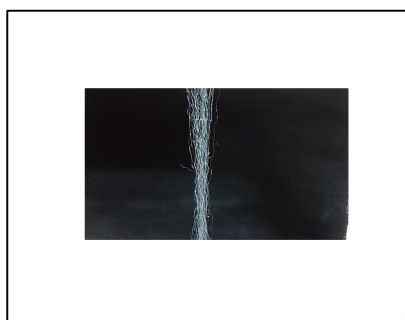


Figure 4.12 : Photo du porte-échantillon avec un faisceau de fibres

4.3.3 Résultats

Les mesures comparatives ont été réalisées sur deux échantillons, PLA00 et PLA110, pour comparer la forme cristalline dans les deux fibres, et vérifier la perfection de cristaux. Les diffractogrammes de WAXS et SAXS sont présentés dans les figures 4.13 et 4.14, respectivement. Tous les pics de diffractions sont aux angles identiques, et aucuns pics de diffraction supplémentaires ou changements de ses positions ont été visibles dans les fibres après la teinture pour tous les angles examinés. Ces résultats réfutent la présence de deux formes cristallines de morphologies distinctes qui pourraient dépendre de la température de traitement. La nature de la cristallinité de fibre ne change pas lors de la teinture et n'est pas affectée par la température de bain de teinture.

Est-ce que les pics deviennent plus fins ? Non, les pics restent identiques, ce qui veut dire qu'on n'a pas de perfectionnement de cristallites, mais on a très nettement une diminution de la phase amorphe, comme on l'observe à la diminution des "fond continu" (les deux clichés sont réalisés avec une même quantité de matériau).

Les clichés de WAXS semblent bien conformer cet accroissement de cristallinité que l'on n'avait pas clairement observé en DSC.

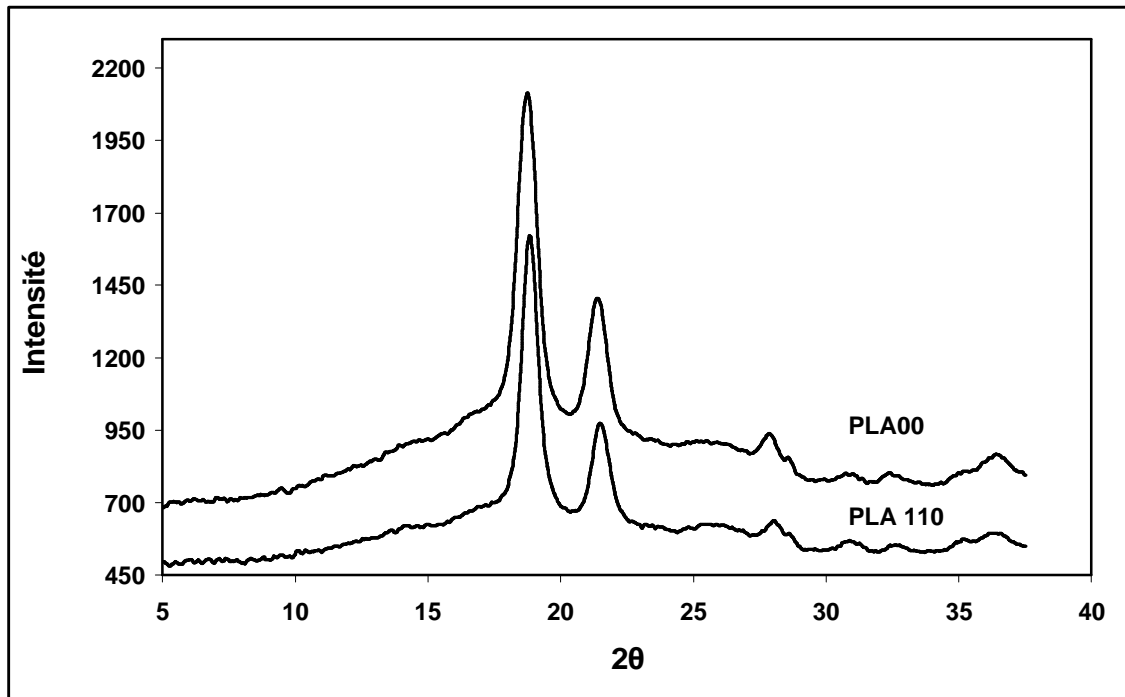


Figure 4.13 : Diffractogramme WAXS des échantillons PLA00 et PLA110°C

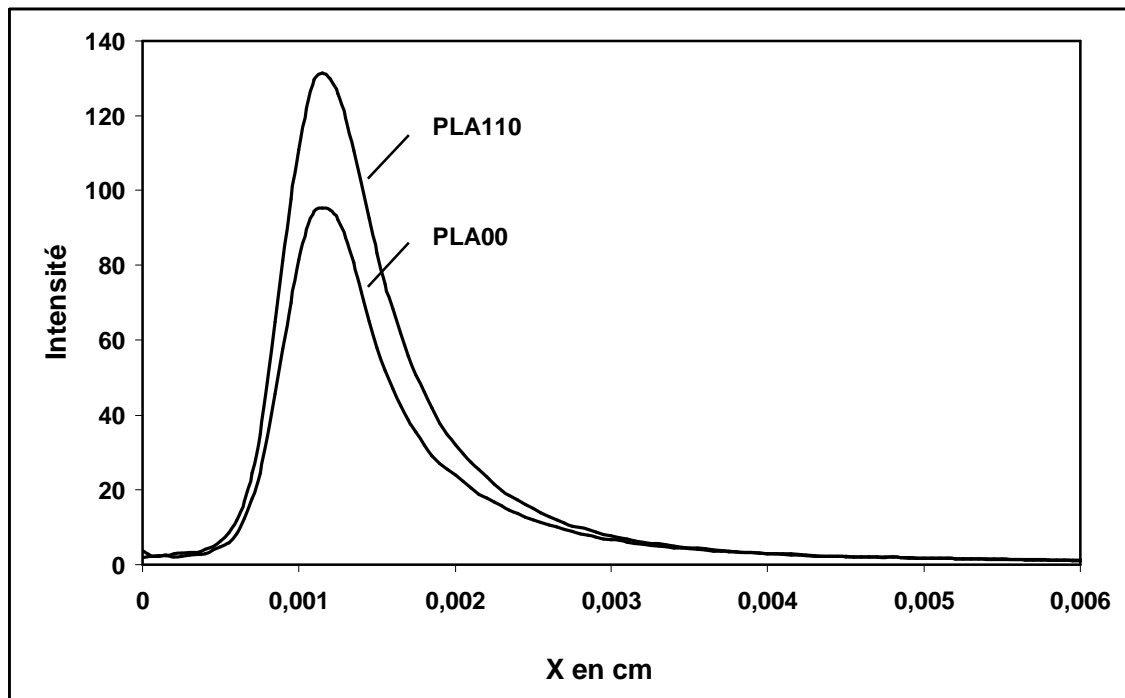


Figure 4.14 : Diffractogramme SAXS des échantillons PLA00 et PLA110°C

4.4 Dosage des groupements acides : Etude de la cinétique d'hydrolyse de PLA lors d'un traitement de teinture

4.4.1 Introduction

Au cours des essais de teinture dans le chapitre précédent, nous avons observé un phénomène inattendu : le pH du bain de teinture varie, ce qui risque d'entraîner une déstabilisation de la dispersion de colorants, (figure 4.15).

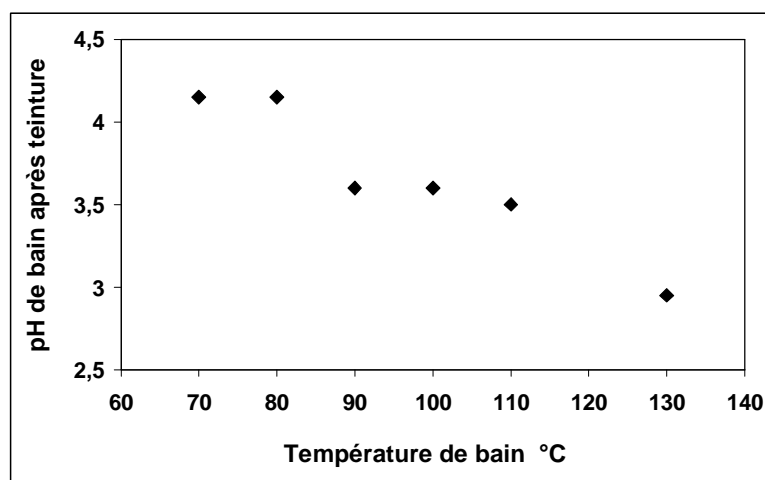


Figure 4.15 : Diminution de pH de bain d'une valeur initiale pH 5 avec l'augmentation de température de bain lors de la teinture

Le pH du bain de teinture a diminué de 5 à 3 après la teinture lorsque l'on augmente la température de bain de 70 à 130 °C. Cette diminution du pH est identique à celle observée dans le bain de teinture sans colorants qui est utilisé pour les mesures de cristallinité. Il est à noter que *Phillips et al.* ont déjà reporté une diminution comparable du pH de bain de teinture avec l'augmentation du temps de teinture [82]. Il a été amplement décrit [94, 113, 114] que le PLA se dégrade principalement par l'hydrolyse lorsque les molécules d'eau attaquent les liaisons esters le long de la chaîne de polymère donnant l'acide lactique et de ses oligomères selon la réaction présentée, la figure 4.16.

Cela crée des groupes libres d'acide carboxylique qui conduisent à une diminution de pH du bain de teinture [115] si les fragments de chaîne sont assez courts pour se dissoudre. L'objectif de cette étude est de voir comment la température ainsi que le temps affectent l'hydrolyse du PLA par dosage des groupements acides libérés lors de la teinture.

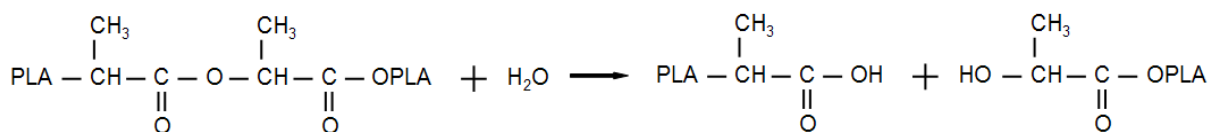


Figure 4.16 : Hydrolyse et clivage des liaisons esters dans le PLA en présence de l'eau

4.4.2 Technique expérimentale

La méthode de dosage choisie ne donne pas une valeur absolue des concentrations mais permet de comparer les échantillons entre eux. Nous réalisons un dosage acido-basique entre les groupes acides carboxyliques du PLA et de l'acide lactique libéré dans le bain et les ions OH^- de la soude.

Nous préparons des bains comme pour l'étude de la cinétique de teinture dans le chapitre précédent, c.à.d. les bains à une valeur de pH égale à 5, et sans colorant. Nous avons ensuite chauffé les biberons avec l'aide d'un bain d'éthylène glycol à une température de 110 °C qui correspond à la température à laquelle est réalisée une teinture. Au temps $t = 0$, on introduit les échantillons de 3 grammes dans les biberons sauf un qui reste sans échantillon pour surveiller le changement d'acidité, si cela avait lieu. On ôte alors les tricots des biberons à différents intervalles de temps jusque 420 minutes pour le dernier. On garde ces bains pour le dosage. Pour vérifier leur répétabilité, les expériences ont été reproduites 2 fois. Puis, nous avons dosé 10 mL de chaque biberon avec de la soude 0,01 N en présence de quelques gouttes de phénolphthaléine. On a réalisé pour chaque essai 2 dosages qui nous fournissent des moyennes enregistrées dans le tableau 4.1.

4.4.3 Résultats

Les résultats du dosage sont résumés dans le tableau 4.1. Nous avons observé que le bain témoin devient un petit peu acide dans le biberon qui n'a pas eu d'échantillon. Cette diminution d'acidité est probablement liée du reste de résine échangeuse d'ions utilisé pour déminéraliser l'eau, car l'eau déminéralisée est sur cette résine quasi basique. Le volume de soude nécessaire pour doser l'eau seule (V_0) est déduit du volume de chaque dosage.

N° biberon	Temps (min)	1 ^{er} essai		2 ^{ème} essai		Moyenne [ml]	V ₀ [ml]	Volume soudes ajoutées (ml)
		1 ^{er} dosage [ml]	2 ^{ème} dosage [ml]	1 ^{er} dosage [ml]	2 ^{ème} dosage [ml]			
1	30	2,94	2,94	2,96	2,96	2,95	-0,20	2,75
2	60	3,50	3,50	3,51	3,5	3,5025	-0,20	3,3025
3	90	3,60	3,60	3,625	3,625	3,6125	-0,20	3,4125
4	120	3,40	3,4	3,45	3,45	3,425	-0,20	3,225
5	240	3,75	3,775	3,825	3,80	3,7875	-0,20	3,5875
6	300	4,80	4,80	4,775	4,75	4,78125	-0,20	4,58125
7	420	4,50	4,55	4,50	4,50	4,5125	-0,20	4,3125

V₀= Volume de soude nécessaire pour doser juste l'eau.

Tableau 4.1 : Résultats de dosage de groupements acides dans le bain de teinture à 110°C pour différentes temps de traitement.

L'effet du temps de teinture sur la concentration de groupement acide dans le bain de teinture est présenté dans la figure 4.17. La courbe présente un point de courbure après 50 minutes où la consommation en soude se stabilise, semblant indiquer l'apparition d'une asymptote ce qui est toute à fait surprenant.

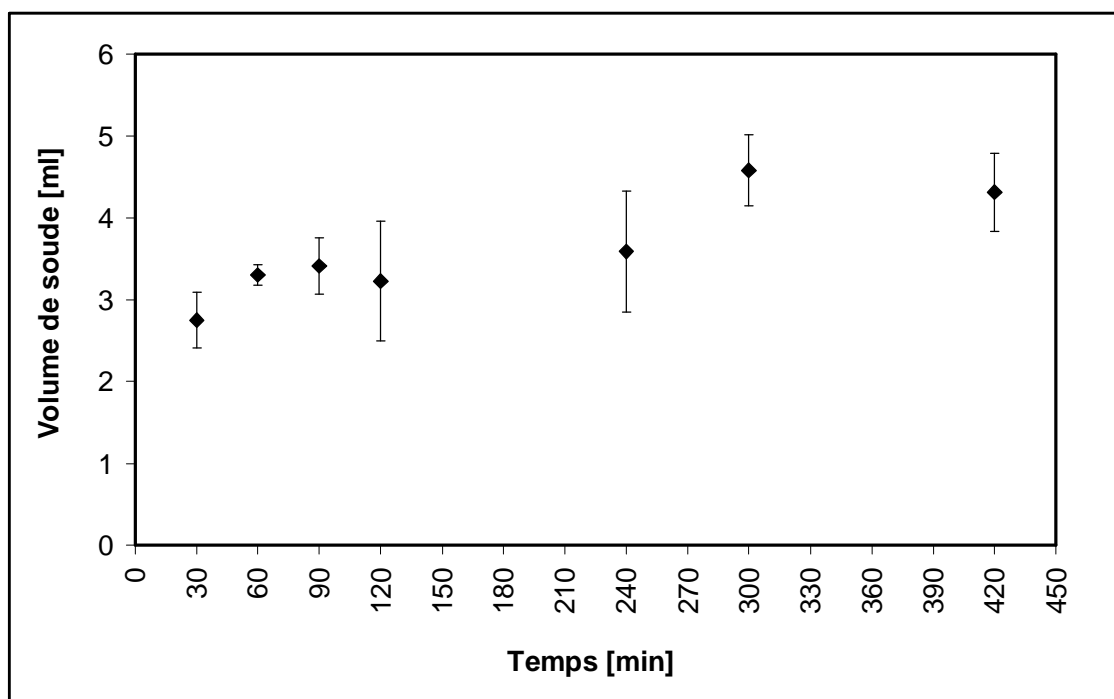


Figure 4.17 : Relation entre le volume de soude utilisée pour doser les bains récupérés et les temps de teinture à 110 °C

D'après ces résultats plus le temps de traitement est long, plus l'hydrolyse augmente. On remarque une augmentation rapide d'hydrolyse dans la première heure puis l'hydrolyse se poursuit lentement. Cette augmentation de groupements acides dans les premières 60 minutes signifie que les fibres de PLA ont été l'objet d'une dégradation assez élevée des points faibles dans les chaînes macromoléculaires de polymère, et le mécanisme d'hydrolyse n'est plus le même après une heure. En plus, des produits chimiques résiduels sur le tissu ou la dégradation lors du stockage des échantillons favorisent cette diminution de l'acidité. En général, la dégradation des polymères peut suivre deux voies principales: l'élimination de bouts de chaînes ou la scission aléatoire [116]. La dégradation par dépolymérisation ou par scission aléatoire ne donne pas sûrement des groupements acides dissous dans le bain. L'élimination des bouts des chaînes est un scénario probable et dominant. Cette dégradation joue un rôle essentiel affectant l'accessibilité des colorants entre les chaînes du polymère. En plus, la modification d'acidité de bain entraîne une déstabilisation de la dispersion de colorants et en accélère la cinétique de dégradation du PLA. Nous aurions aimé analyser si la seconde partie de la courbe d'hydrolyse correspondant à une cinétique classique d'ordre 1, malheureusement aucun matériel n'était disponible pour réaliser ces essais, car il eut fallu faire des hydrolyses sur des centaines d'heures.

4.5 Conclusion

La dégradation du PLA lors de sa teinture est très importante pour optimiser ce processus tant pour sa réalisation que pour l'obtention en fin de processus de fibres utilisable en pratique. Nous avons mis en évidence que, comme prévu, le PLA subit une forte hydrolyse lors de la teinture. Cette hydrolyse est fonction du temps, avec une cinétique qui n'est pas évidente à interpréter en raison d'une mise en solution d'acide lactique ou autres oligomères pendant les premières minutes.

En outre, le DSC semble bien montrer un accroissement de la cristallinité de 52 à 60% en faisant passer la température de teinture de 70 à 130°C. La diffraction des RX montre bien un tel accroissement de la cristallinité. Cet accroissement peut être interprété de deux façons différentes : hydrolyse préférentielle de la zone amorphe ou intégration aux cristallites de macromolécules ou fracture de macromolécule en zone amorphe ou encore plus probablement un mélange de deux.

Le dosage des bains récupérés a montré que le PLA subit une dégradation lorsque nous augmentons le temps de traitement. Nous en avons alors conclu que l'acidité qui a augmenté dans les bains pourrait en outre favoriser la dégradation, mais cela ne se produit que sur des traitements longs alors que la teinture dure au maximum une heure.

Par contre, l'existence de deux pics de fusion, proches mais distincts et dont la proportion relative évolue avec la température du traitement de teinture est également difficile à interpréter. Plusieurs interprétations sont proposées dans la littérature. En réalité, avec des petites variantes, les modèles probables sont tous plus ou moins les mêmes : fusion – recristallisation est en réalité possible s'il se forme une nouvelle structure cristalline (ou des cristaux beaucoup plus gros). Mais toutes ces explications sont "douteuses". Car en RX on ne voit qu'une forme cristalline, et on ne peut donc parler que de taille de cristaux. Il nous semble que la seule interprétation à éliminer est celle de deux formes cristallines. Il existe une dernière possibilité pour expliquer ce double pic. Il est toutefois possible que cela soit lié à la répartition de la masse molaire que malheureusement nous n'avons pas pu étudier ou lié à l'existence de deux isomères PLLA et PDLA, bien que le fabricant affirme qu'il a extrêmement peu de PDLA.

Chapitre 5 : Etude de l'optimisation du traitement de teinture en employant une solution tampon

Sommaire

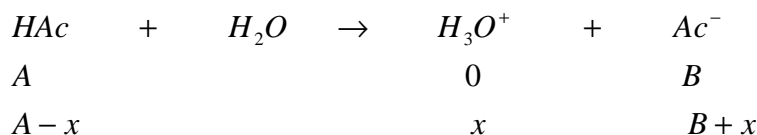
5.1	Introduction	100
5.2	Préparation des solutions tampons	100
5.3	Mise en place de la conduite de teinture avec solution tampon	101
5.4	Détermination de l'écart de couleur après teinture par mesure de réflectance	102
5.5	Détermination de la ténacité et de l'allongement de rupture et du module initial par traction	103
	5.5.1 Relaxation des échantillons	103
	a) Introduction	103
	b) Méthode de relaxation	104
	5.5.2 Comportement en mode statique : traction simple	104
	a) Mesure le titre du fil de PLA	104
	b) Traction simple	106
5.6	Résultats expérimentaux	107
	5.6.1 Détermination de la différence coloristique par mesure de réflectance	107
	5.6.2 Propriétés mécanique	108
5.7	Conclusion	110

5.1 Introduction

Au cours de la teinture des fibres de PLA avec des colorants dispersés, comme c'est aussi le cas des fibres PET, il est souvent souhaitable de maintenir le bain de teinture à pH constant ou à peu près constant en utilisant la solution tampon. En effet, le colorant est vendu sous forme de dispersion ayant un optimum de stabilité vers pH = 5. En outre, une dégradation importante des fibres de polyester a été observée lors d'un procédé de teinture HT prolongé lorsque la valeur de pH est en dehors de l'intervalle entre 4 et 8 [84]. De plus, de nombreux colorants dispersés sont inutilisables ou instables dans un milieu très acide ou basique, donc un pH entre 5 et 6 est généralement utilisé [84, 117]. Par ailleurs, la dégradation de PLA due au traitement au mouillé accompagné du changement de pH a un effet sur la hauteur de ton des fibres teintes de PLA et sur leurs propriétés mécaniques. Pour éviter ces effets secondaires, une solution tampon constituée de l'acide acétique et de l'acétate de sodium ou d'ammonium de proportions diverses est généralement utilisée en fonction de la valeur du pH désirée. DyStar a recommandé dans son « *Ingeo Coloration Pack* » d'ajouter une solution tampon au bain de la teinture avec 2 g.l-1 d'acétate de sodium, puis maintenir la valeur de pH entre 4,5 et 5 en utilisant l'acide acétique [60]. En général, on se contente d'ajouter de l'acide acétique au début de teinture. Mais nous avons vu que le pH de la solution la fait passer dans une zone où il est possible que la dispersion soit instables, ce qui pourrait expliquer le mauvais taux de fixation de certain colorants.

5.2 Préparation des solutions tampons

Nous devons préparer une solution tampon composée de l'acide acétique et de l'acétate de sodium à pH 5. L'étude théorique pour fabriquer la solution tampon nous a conduit à un taux fixe entre les deux composantes, comme suit :



La constante d'acidité s'écrit

$$K_a = 1.76 * 10^{-5} = \frac{[H_3O^+][Ac^-]}{[HAc]} = \frac{x(B+x)}{A-x}$$

On peut négliger la valeur x dans $(A-x)$ et $(B+x)$ par rapport à 10^{-5} .

$$x = [H_3O^+] = \frac{A}{B} \cdot K_a$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log\left[\frac{A}{B} \cdot K_a\right] = 5 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{A}{B} \times 1.76 \cdot 10^{-5} = 10^{-5} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{B}{A} = 1.76}$$

Donc, pour préparer une solution tampon à pH 5, plusieurs possibilités peuvent être envisagées, par exemple :

$$\text{Pour } [B]=[NaAc]= 1.76 [M/l] \quad \Leftrightarrow \quad [A]=[HAc]= 1 [M/l]$$

$$\text{Pour } [B]=[NaAc]= 2 * 1.76 [M/l] \quad \Leftrightarrow \quad [A]=[HAc]= 2 * 1 [M/l]$$

$$\text{Pour } [B]=[NaAc]= 3 * 1.76 [M/l] \quad \Leftrightarrow \quad [A]=[HAc]= 3 * 1 [M/l]$$

...

Ces solutions se différencient par leur pouvoir tampon. Mais quelle proportion de chaque produit devons-nous utiliser ?

Nous avons préparé 4 solutions tampons à pH = 5 en utilisant 0.5, 1.0, 2.0 et 3.0 g.l⁻¹ de l'acétate de sodium puis la solution est ajustée à pH 5 en ajoutant de l'acide acétique. Plus la quantité de sel produit est importante, plus la stabilité de colorant dans le bain est critique. En fait, la stabilité de la dispersion est maintenue pas la répulsion électrostatique entre les particules dispersées de colorant. Les molécules de sel diminuent cette répulsion, autrement dit, elles augmentent le potentiel chimique de colorant. Par contre, plus il y a de sel, plus l'effet tampon est marqué.

5.3 Mise en place de la conduite de teinture avec solution tampon

Les essais de teinture sont réalisés comme pour l'étude des isothermes de sorption dans le chapitre 1 de la deuxième partie « Teinture des fibres d'acide polylactique (PLA) ».

La recette de teinture est la suivante :

- 2 % de colorant dispersé. 3 colorants sont choisis : Rouge Terasil 3BL, Rouge Samaron HBSL et Rose Samaron FRL.

- 2 gouttes de Lyocol (surfactant non-ionique; Clariant)

- Le pH du bain est réglé à 5 avec les quatre solutions tampons.

- Rapport de bain (RB) : 1:20

- Masse de l'échantillon : 3 g

Pour vérifier la répétabilité des résultats, les expériences ont été reproduites 3 fois.

5.4 Détermination de l'écart de couleur après teinture par mesure de réflectance

La détermination de la différence entre les couleurs des deux échantillons est importante dans de nombreuses applications, et plus particulièrement dans la teinture des textiles, dans lequel la couleur d'un spécimen (le lot) doit être modifiée de telle sorte qu'il imite celle de l'autre (la norme). La tâche du fournisseur est de produire un lot d'une couleur peu différente de celle de la norme et mesure cet écart de couleur. La valeur de cet écart de couleur est habituellement prescrite par le client, qui est l'arbitre ultime si un lot est dans la tolérance (une passe) ou à l'extérieur (un échec). Les pénalités des mauvaises décisions de passe ou échec sont souvent graves, surtout quand elles se produisent au-delà de l'étape de la première coloration dans le laboratoire.

Les calculs et les formules de différences de couleurs font appel à un certain nombre de fonctions mathématiques qu'il n'est pas utile de les détailler ici. Il est toutefois intéressant de constater que ces écarts mesurés entre les couleurs sont très utiles quand il s'agit de comparer des couleurs de façon extrêmement précise. On fait correspondre un écart visuel de couleur à un écart de distance géométrique. Ainsi, dans l'espace CIELAB, l'écart de couleur représente le degré d'écart de couleur sans indiquer la direction dans laquelle il se trouve. La formule mathématique est la suivante

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Où :

ΔE Le ΔE est un nombre qui décrit l'écart entre deux couleurs notées dans le mode CIELAB.

ΔL^* , Δa^* , et Δb^* représentent les différences entre les coordonnées de couleurs entre les deux échantillons.

Pour la mesure de la réflectance de nos échantillons, nous utilisons le SPECTROFLASH 600 (SF 600) de DATACOLOR INTERNATIONAL. C'est un spectrophotomètre double faisceau conçu pour mesurer la couleur en mode réflectance à intervalles de 10 nanomètres sur le spectre du visible (400 - 700 nm). La source d'illumination est une lampe au Xénon pulsée, filtrée pour fournir une illumination D65

incluant une composante UV pour les mesures de blancheur. Nous utilisons une petite ouverture (9 mm). Les mesures sont effectuées avec une composante spéculaire exclue c'est-à-dire que la surface de réflectance (composant brillant) est exclue de la réflectance mesurée d'un échantillon. La réflectance moyenne est déterminée sur au moins quatre échantillons.

5.5 Détermination de la ténacité et de l'allongement de rupture et du module initial par traction

La tendance à l'hydrolyse est ce qui donne au PLA la biodégradabilité désirée. Cette hydrolyse est favorisée dans le milieu humide, et plutôt pendant la teinture. D'après plusieurs auteurs [62, 82, 83, 118, 119] les fibres de PLA présentent une diminution des propriétés mécaniques après traitement dans un milieu humide. Le PLA est aussi sensible au traitement dans un milieu très acide ou très alcalin. Les fibres de PLA perdent vers 58% de leur force à la rupture après teinture à pH neutre. Pour cette raison, une étude des propriétés mécanique après la teinture dans la solution tampon sera importante.

5.5.1 Relaxation des échantillons

a) Introduction

Au cours du filage et de l'étirage, les fibres de PLA, tout comme les autres fibres synthétiques, sont soumises à d'importantes déformations et à des chocs thermomécaniques à la suite desquels se développent et s'accumulent dans le matériau fibreux, des contraintes internes qui vont constituer des éléments d'instabilité pour la structure et les propriétés des fibres. Le polymère figé dans un état thermodynamique instable va donc évoluer dans le temps vers un meilleur équilibre. Sous l'action de la chaleur, et en particulier au dessus de T_g , il se produit une relaxation rapide des contraintes internes qui s'accompagne de changements plus ou moins importants des dimensions des échantillons et de leurs structures. Pour remédier à ce problème, tout essai ou toute mesure faisant intervenir une notion de dimension d'un tricot doit être effectué sur le tricot à l'état « relaxé ». De même pour les caractéristiques mécaniques des fibres.

L'état « relaxé » peut être défini comme étant l'état de repos d'un tricot dans lequel s'exerce le minimum de forces internes de tension : il est caractérisé par sa stabilité dans le temps. Cette élimination des forces internes du tricot et des fibres est réalisée par l'action de

différents éléments : agent mouillant, adoucissant, eau, vapeur, vibrations.

b) Méthode de relaxation

Selon la norme NF G 07-102, les éprouvettes doivent être immergées à froid dans un bain aqueux (eau permutée contenant 1 g/l d'agent mouillant et 2 g/l d'adoucissant non ionique ne présentant aucune affinité pour les textiles constituant, rapport du bain plus long que 1/25), puis la température est montée à 40°C et elle est maintenue 1 heure. Finalement, les éprouvettes sont sorties et essorées sans les déformer, ensuite elles sont introduites dans un « Tumbler » préchauffé à 70°C pendant une heure. Finalement, les éprouvettes sont sorties et laissés refroidir pour 5 minutes.

Nous considérons que les procédures de désensimage décrites dans le chapitre 3, page 50, sont suffisantes pour « relaxer » les éprouvettes. En effet, cette relaxation dépend de la tension pendant le traitement, et dans AHIBA Nuance les échantillons sont sans tension. Cette procédure est réalisée sur la machine de teinture « AHIBA NUANCE® Top Speed » de Datacolor. Les biberons contenant ces éprouvettes tournent à une fréquence de rotation de 35 tr.min⁻¹, ce qui permet d'appliquer une agitation suffisante pour relaxer les contraintes internes. Finalement, les éprouvettes sont sorties et séchées à température ambiante sans être soumises à des nouvelles contraintes.

5.5.2 Comportement en mode statique : traction simple sur fil individuel

a) Mesure de la masse linéique du fil

La masse linéique est déterminée par pesée d'une éprouvette de fil de longueur connue. La masse linéique du fil, à l'état conditionné, exprimée en tex, est égale à la masse de l'éprouvette conditionnée en gramme pour une longueur d'un kilomètre de cette éprouvette.

Le calcul du titre est donné par la formule suivante :

$$T(\text{tex}) = 1000 \times \frac{M(\text{gramme})}{L(\text{m})}$$

T représente la masse linéique en tex, M la masse de l'éprouvette en gramme et L la longueur du fil en mètre. Du tex dérive des multiples ou sous multiples comme le dtex (1 tex est égal à 10 dtex).

Nous utilisons un dévidoir de marque Zweigle KG et nous prélevons 50 m de fil

détricoté. Nous effectuons 10 essais qui nous permettent de calculer une valeur moyenne. Le titre moyen est 20,25 tex.

Etant donné la longueur assez réduite des fils extraits de nos tricots après teinture, pour déterminer la masse linéique des fils, nous appliquons la norme NF G 07-007. Cette norme préconise de calculer la masse linéique moyenne du fil en enlevant la masse totale d'une série de n fils dont les longueurs seront déterminées individuellement.

La mesure de la masse linéique pose un problème avec des fils texturés ou ondulés. Pour déterminer la longueur des fils extraits des tricots, il est nécessaire d'appliquer une tension pour éliminer l'ondulation due à l'entrelacement des fils dans de tricot.

L'idéal est d'appliquer une tension ôtant toute ondulation sans étirer le fil, mais cela n'est pas toujours possible. Selon la norme NF G 07-156, pour les filaments artificiels et synthétiques, on doit appliquer une prétension égale à $0,6 \pm 0,1$ cN/tex. Le dispositif utilisé pour la mise sous tension et la mesure de la longueur des fils est le maillemètre représenté sur la figure suivante :

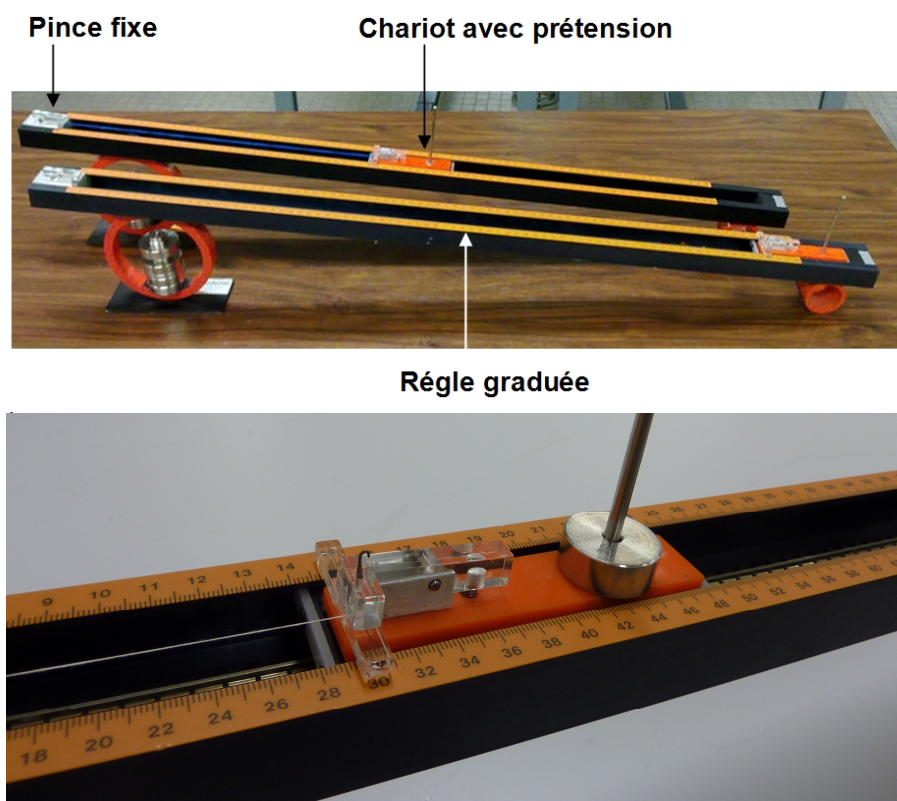


Figure 5.1 : Dispositif de mesure de longueur d'éprouvette de fil.

L'appareil est constitué d'un support guide incliné comportant une pince fixe à sa partie supérieure et une règle graduée. A l'intérieur du support, un chariot roule librement sur deux rails, comportant une pince mobile qui se déplace le long de la graduation. En plus de la masse du chariot, des charges additionnelles peuvent être engagées sur la tige du chariot. Le fil à mesurer dont les extrémités sont maintenues dans les deux pinces est soumis à une tension exercée par le poids du chariot et les charges qu'il reçoit.

La longueur du fil étant faible, il faut une balance de grande précision pour limiter les erreurs de mesure. L'éprouvette est pesée sur une balance Mettler-Toledo, AG-285 (précision: 0,0001 mg). Dix éprouvettes de fils extraites d'endroits différents de la maille sont utilisées. Les résultats sont exprimés en terme de moyenne, écart type et coefficient de variation. Il s'est trouvé que la masse linéique après la teinture a été 19,80 tex.

b) Traction simple

Un essai de traction uniaxiale permet la détermination des caractéristiques mécaniques telles que la contrainte à rupture des échantillons, la déformation à rupture ou bien encore le module d'Young des fils.

Les matériaux polymères présentent une dispersion importante au niveau de leurs propriétés mécaniques, telles que la contrainte et la déformation à rupture. Cette dispersion impose d'effectuer un nombre relativement élevé d'essais afin d'obtenir une valeur moyenne représentative de la population. L'origine de cette dispersion peut classiquement être attribuée à la distribution de défauts de diverses natures présents le long d'un fil.

Nous avons réalisé des essais de traction sur les éprouvettes traitées dans différentes solutions tampons au moyen d'un dynamomètre universel LHOMARGY DY 25 avec un capteur de 10 N dans les conditions standards (une température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative de $65 \pm 2\%$). Les essais de traction simple sur fil obéissent à une norme qui stipule que le temps de rupture doit être de $20 \text{ s} \pm 3\text{s}$ (norme NF G07-002). La longueur du fil, donc la distance entre les mâchoires est fixée à 250 mm : $l_0 = 250 \text{ mm}$. La prétension est fixée à 0,5 cN/Tex. A partir de l'essai de traction, nous avons pu suivre l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation. La pente initiale du rhéogramme obtenu permet d'accéder au module initial, dit module de Young. L'évaluation de grandeurs mécaniques représentatives d'une série de fils passe donc nécessairement par la détermination du nombre minimal d'essais à effectuer.

A partir des données obtenues lors des essais de traction, les grandeurs suivantes

ont été déterminées :

- La ténacité à rupture t_R . Cette grandeur est une contrainte nominale qui se calcule en divisant la charge à rupture F_R par la masse linéique (titre) moyenne $T_{moyenne}$ du fil :

$$t_R = \frac{F_R}{T_{moyenne}}$$

- La déformation à rupture e_R , qui s'obtient en divisant l'allongement total Δl par la longueur de jauge l_0 de la fibre :

$$e_R = \frac{\Delta l}{l_0}$$

- Le module initial M_0 qui s'obtient par la détermination de la pente initiale sur la courbe force/déformation.

$$M_o [N / tex] = \frac{t_2 - t_1}{e_2 - e_1} = \frac{(F_2 - F_1) / T_{tex}}{e_2 - e_1}$$

$$M_o [N / m^2] = \frac{t_2 - t_1}{e_2 - e_1} = \frac{(F_2 - F_1) / S_{moyenne}}{e_2 - e_1}$$

La surface moyenne de la section se calcule comme suit:

$$T_{moyenne} [tex] = 1000 \times \frac{m [gr]}{l [m]} = 1000 \times \frac{r \cdot S_{moyenne} \cdot l}{l} = 1000 \times r [gr/m^3] \times S_{moyenne} [m^2]$$

Nous prenons $r_{PLA \text{ NatureWorks}} = 1,25 [g/cm^3]$ [7] et le titre $T_{moyenne} = 20 \text{ tex}$

$$S_{moyenne} = \frac{20 [tex]}{1,25 \cdot 10^9} = 16 \cdot 10^{-9} [m^2]$$

5.6 Résultats expérimentaux

5.6.1 Détermination de la différence coloristique par mesure de réflectance

La figure 5.2 présente l'effet des différentes solutions tampons sur les hauteurs de ton de trois colorants sur les fibres de PLA. Le pH de bain est mesuré après la teinture et il est toujours stable (pH = 5). Nous ne constatons aucune différence dans la hauteur de ton

des trois colorants sur les fibres de PLA, à l'exception de Rouge Terasil 3BL qui a montré une petite variation à 3 [g/l] de NaAc. Cela peut être dû à la sensibilité du colorant à la variation de la concentration de sels dans le bain de teinture, et peut-être plus probablement, dû au changement de la stabilité de dispersion. Toutefois, cette variation de la hauteur de ton est moins de 2 unités ΔE CIELAB qui est tolérée commercialement [120]. Yang & Huda [83] ont signalé que le Rouge Terasil 2BL est sensiblement affecté par la variation de pH au cours du procédé de teinture. La valeur de K/S est augmentée de 27 à 34 quand la valeur du pH passe de 4 à 8. Cependant, ils n'ont pas reporté la valeur de ΔE correspondant.

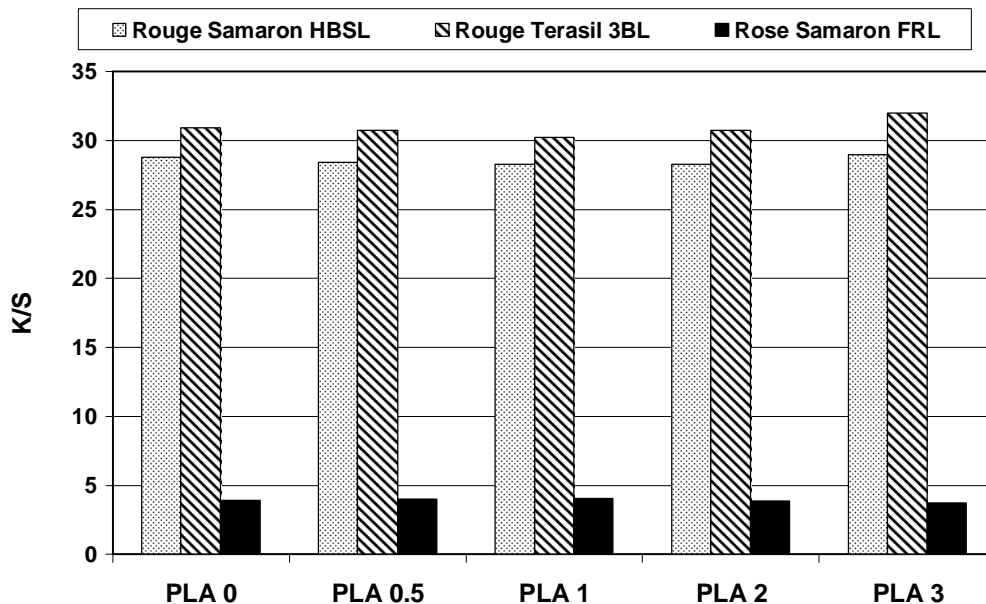


Figure 5.2 : L'effet de pouvoir tampon de 4 solutions tampons sur le rendement coloristique K/S de trois colorants sur les fibres de PLA

Ces résultats signifient que l'utilisation d'une solution tampon n'a pas apporté un avantage important puisque le rendement coloristique obtenu n'a pas été remarquablement modifié : en effet, la dispersion de colorant est relativement stable et la baisse de pH due à l'hydrolyse du PLA ne l'a pas cassée, d'autant que pendant la teinture le bain est fortement agité.

5.6.2 Propriétés mécaniques

La figure 5.3 présente l'influence de la teinture en utilisant des différentes solutions tampons sur les propriétés mécaniques de fil de PLA. Tous les échantillons montrent la

même perte de la ténacité et d'allongement à rupture alors que le module initial montre un pic à PLA 1. Nous ne pouvons pas confirmer la signification de ce pic, car l'échelle de la courbe a été insuffisante pour mesurer précisément la pente, même si le nombre minimal des essais a été respecté.

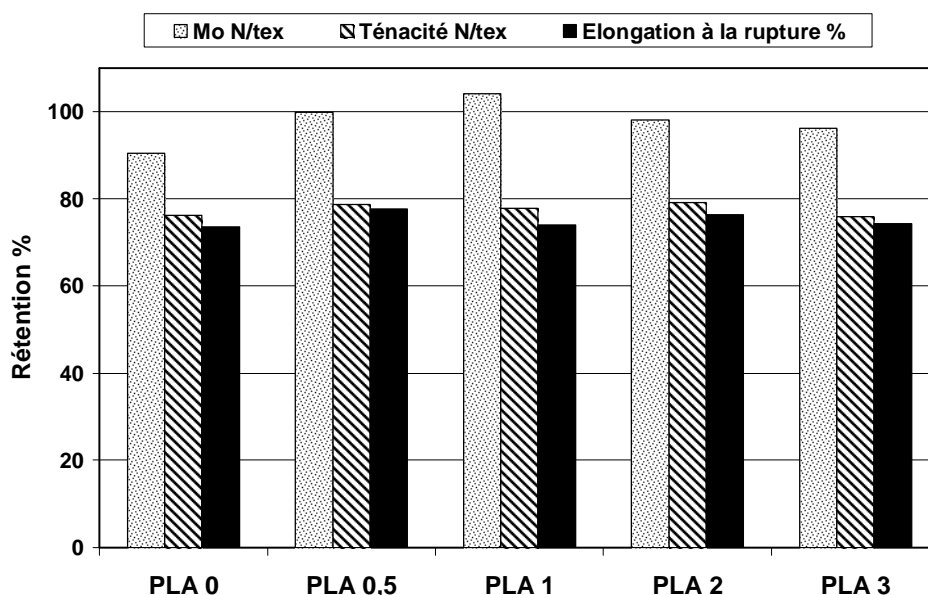


Figure 5.3 : L'effet de pouvoir tampon de 4 solutions tampons sur le l'allongement à rupture et la ténacité à rupture et le module initial pour les fils de PLA

Ces résultats sont en accord dans une certaine mesure avec les résultats de Yang et Huda[83]. Ils ont rapporté 20,2% des pertes de déformation à rupture et 40% des pertes de la résistance à la traction après teinture à 110 °C. La différence entre les deux résultats peut être dû à la référence pris en compte dans la comparaison, la relaxation des éprouvettes et les éprouvettes écrit eux-mêmes.

En outre, nous observons des différences peu significatives de propriétés mécaniques entre les échantillons traités au bain de teinture tamponné et ceux traités dans un bain acidifié par HAc. Ces résultats signifient que la dégradation de PLA par l'hydrolyse dans le bain de teinture et l'effet catalyseur de la haute température est dominante alors que la diminution de pH de bain dû à l'hydrolyse de PLA n'a pas d'influence importante sur la perte de propriétés mécaniques.

5.7 Conclusion

Une dégradation du PLA a été observée après la teinture à haute température. Cette dégradation a été accompagnée d'une diminution de pH de bain de teinture. Il est reporté par différents auteurs que la diminution de pH provoque une variation de la hauteur de ton des fibres teintes et de pertes de propriétés mécaniques. Nous avons utilisé des solutions tampons à pouvoir tampon varié pour contrôler le pH du bain. La mesure de la hauteur de ton après la teinture a montré une tolérance acceptable pour les échantillons teints sans solution tampon. Les mesures des propriétés mécaniques ont montré des différences insignifiantes entre les échantillons traités dans le bain tamponnée et ceux traités sans solution tampon. Ces résultats signifient que l'utilisation de la solution tampon pour régler le problème de la baisse de pH lors de la teinture n'est pas justifiée, et elle augmentera inutilement le prix du produit final.

Conclusion générale

L'introduction sur le marché de fibres textiles issues de matières végétales, donc facilement renouvelables, et en outre biodégradables a suscité un énorme espoir chez les utilisateurs, d'autant que cet événement a fait l'objet d'une intense campagne de communication. On a donc lu partout que le PLA allait remplacer le PET dans ses différentes applications. Mais l'ennoblisseur a très vite découvert que ces fibres posaient des problèmes. Il faut noter tout de suite que les défenseurs de l'environnement ont également clairement expliqué que détourner les céréales de leur utilisation alimentaire pour faire des polymères semblait aberrant, sans compter que la culture du maïs, avec sa consommation d'eau, de pesticides et de carburant pour les machines agricoles n'était pas peut-être la voie idéale pour faire des fibres « renouvelables ». Mais le PLA existe et sa commercialisation pose problème. Tout d'abord, beaucoup de colorants ont un épuisement faible dans le PLA alors que ces mêmes colorants sont très bien fixés par le PET. Mais, le problème fait que sur PLA on ne sait produire avec des solidités au lavage suffisantes ni noir ni bleu marine, ni rouge (ce qui fait beaucoup !). Mais, pour qu'ils aient une bonne durée de vie sans boulochage, il semble que l'on doive laver ces vêtements à moins de 40°C, ce qui pose des problèmes d'efficacité de nettoyage.

Nous avons essayé de comprendre ce qui causait ces problèmes.

Tout d'abord, nous avons teint les fibres avec une série de colorants et nous avons bien vérifié ce que la littérature dit, i.e. le PLA se sature très vite en colorant. S'agissant d'une isotherme type Nernst avec saturation, le processus est évidemment réversible. Pour le PET, la T_g en milieu aqueux fait qu'il commence à gonfler vers 70 °C et la diffusion du colorant dispersé prend une cinétique avec une valeur mesurable à partir de 100 °C et pour teindre dans un délai raisonnable, il faut le porter à 120-130 °C. Tel n'est pas le cas avec le PLA qui se teint très bien à 100 °C et même à 90 °C. Dans ces conditions, Nernst et la diffusion rapide à des températures qui correspondent à des températures de lavage font que le colorant ne peut être solide au lavage. Alors, on pourrait jouer sur la cinétique de diffusion en prenant des colorants de plus grande taille ; hélas, ilsaturent très vite la fibre, interdisant des nuances soutenues.

Par contre, un point très particulier qui diffère du PET, est que ce que nous

appelons « asymptote » n'en est pas une : il y a une fixation lente du colorant, que nous n'avons pas expliqué.

Pour comprendre cette saturation facilement obtenue nous avons voulu connaître la cristallinité des fibres commercialisées. Pour ce faire nous avons donc travaillé en DSC et WAXS. La cristallinité des fibres teintes ou thermofixées est de l'ordre de 60%, ce qui est certes plus qu'un PET classique, mais c'est une valeur classique en PA. Ce sont donc les paramètres thermodynamiques du colorant qui sont en cause. Certes les colorants plastosolubles sont les seuls qui teignent les fibres de PLA mais ils ont été mis au point pour des fibres avec des parties lipophiles abondantes. Ainsi, sur polyamide, ils ont également de faibles solidités aux épreuves humides : la fibre gonfle dans l'eau également et les interactions dites « hydrophobes » y sont également réduites.

Mais, cette étude a également fait apparaître un point important de la « durabilité » de ces fibres : le PLA est un polymère qui s'hydrolyse très facilement dès qu'il est traité en milieu aqueux chaud, on observe un abaissement de pH du bain de traitement. Nous avons même pensé que cet abaissement de pH aurait pu déstabiliser la dispersion du colorant pendant la teinture, d'où des essais en milieu tamponné, comme cela est parfois indiqué dans la littérature. Si cette hydrolyse ne joue pas sur la teinture, elle ne peut que jouer sur le DP de la fibre. Or, au cours d'essai que nous n'avons pas exploité car les mesures correspondantes sont peu scientifiques, nous avons observé que après plusieurs traitements aqueux chauds, l'étoffe « bouloche » facilement à l'abrasion, ce qui traduit une chute de DP.

En réalité, le PLA pêche par là où il semble avantageux : il est biodégradable car il s'hydrolyse facilement dans la nature en acide lactique, mais il s'hydrolyse également lors de tout traitement aqueux. Et la lessive, pour couronner le tout, est alcaline.

D'abord, au cours de la première teinture ou du premier traitement de stabilisation de la structure, la cristallinité passe de 52 à 60%, ce qui est classique avec une fibre synthétique. Mais, la diffraction des RX aux petites angles ne montre pas de croissance de la taille des cristallites : l'accroissement serait-il du en partie à l'hydrolyse de la phase amorphe, ce qui permettrait de libérer des chaînes leur permettant de s'incorporer à des cristallites préexistants ?

La conclusion de notre étude est que, si l'on veut teinture le PLA, il faut s'inventer une famille de colorants. Mais cette fibre souffrira toujours de son problème d'hydrolyse

lors d'un traitement aqueux chaud. On pourrait envisager alors un teinture à sec par un colorant sublimable. Hélas, toutes les molécules disponibles actuellement ont des tensions de vapeur suffisantes vers 180-200°C. Or voit donc bien que le problème reste entier.

Références

1. Wyart, D. (2007) *Les polymères biodégradables*. ©Techniques de l'Ingénieur AM 3 579 1-21.
2. Garlotta, D., *A literature review of poly(lactic acid)*. Journal of Polymers and the Environment, 2001. **9**(2): p. 63-84.
3. Datta, R. and M. Henry, *Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2006. **81**: p. 1119-1129.
4. Chahal, S.P. and J.N. Starr, *Lactic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
5. Kamm, B., P.R. Gruber, and M. Kamm, *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition*. 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.: Weinheim.
6. Linnemann, B., M.S. Harwoko, and T. Gries, *Poly lactide fibers (PLA)*. Cemical Fibers International, 2003. **53**(6): p. 426-433.
7. Gruber, P. and M. O'Brien, *Poly lactides "NatureWorks™ PLA"*, in *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, Y. Doi and A. Steinbüchel, Editors. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH. p. 235–250.
8. Balkcom, M., B. Welt, and K. Berger, *Notes from the Packaging Laboratory: Polylactic Acid -- An Exciting New Packaging Material*. This document is ABE339, one of a series of the Agricultural and Biological Engineering Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. First published December 2002. Please visit the EDIS Web site at <http://edis.ifas.ufl.edu>, 2002.
9. Fliieger, M., M. Kantorová, A. Prell, T. Řezanka, and J. Votruba, *Biodegradable Plastics from Renewable Sources*. Folia Microbiol., 2003. **48**(1): p. 27-44.
10. Twarowska-Schmidt, K., *Evaluation of the Suitability of Some Biodegradable Polymers for the Forming of Fibres*. FIBRES& TEXTILES in Eastern Europe, 2004. **12**(2 (46)).
11. Gupta, B., N. Revagade, and J. Hilborn, *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. Progress in Polymer Science, 2007. **32**: p. 455-482.
12. Vink, E.T.H., K.R.R. bago, D.A. Glassner, and P.R. Gruber, *Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production*. Polymer Degradation and Stability, 2003. **80**: p. 403–419.
13. Vink, E.T.H., K.R. Ra bago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad, and P.R. Gruber, *The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: an Update of the Future*. Macromolecular Bioscience; Initiated by the 1st International Conference on Bio-based Polymers (ICBP 2003), November 12–14 2003, Saitama, Japan, 2004. **4**: p. 551–564.
14. Matsui, M. and Y. Kondo, *A Biodegradable Fiber made of Poly-Lactic Acid*. Chemical Fibers International, 1996. **46**: p. 318-319.

15. Lunt, J. and A. Shafer, *Polylactic acid polymers from corn. Applications in the textiles*. Journal of Industrial Textiles, 2000. **29**: p. 191-205.
16. Dorgan John R. and C.J. A., *Physical Properties and Fiber Morphology of Poly(lactic acid) Obtained from Continuous Two-Step Melt Spinning*. Journal of Polymers and the Environment, 2001. **9**.
17. Perepelkin, K.E., *Chemistry and technology of chemical fibres; Polylactide fibres: Fabrication, Properties, Use, Prospects. A review*. Fibre Chemistry, 2002. **34**(2): p. 85-100.
18. Quentin, J.-P., *Polycondensation des polyesters saturés*. Techniques de l'Ingénieur, 2004 p. J 5 850 p 1-12.
19. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An Overview of Polylactides as Packaging Materials*. Macromolecular Bioscience, 2004. **4**: p. 835–864.
20. Blackburn, R.S., X. Zhao, D.W. Farrington, and L. Johnson, *Effect of d-isomer concentration on the coloration properties of poly(lactic acid)*. Dyes & Pigments, 2006. **70**(3): p. 251-258.
21. Aou, K., S. Kang, and S.L. Hsu, *Morphological Study on Thermal Shrinkage and Dimensional Stability Associated with Oriented Poly(lactic acid)*. Macromolecules, 2005. **38**: p. 7730-7735.
22. Lunt, J. and J. Bone, *Properties and Dyeability of Fibers and Fabrics Produced from Polylactide (PLA) Polymers*. AATCC Review, 2001. **1**(9).
23. Dorgan John R., Lehermeier Hans J, Palade L iviu-lulian, and Cicero lohn, *Polylactides: Properties and Prospects of an Environmentally Benign Plastic from Renewable Resources*. Macromol. Symp., 2001. **175**: p. 55-66.
24. Drumright, R.E., P.R. Gruber, and D.E. Henton, *Polylactic Acid Technology*. Advanced Material, 2000. **12**(23): p. 1841-1846.
25. Fan, Y., H. Nishida, Y. Shirai, Y. Tokiwa, and T. Endo, *Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex*. Polymer Degradation and Stability (2004), 2004. **86**: p. 197-208.
26. Takahashi, K., D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, and S.-H. Hyon, *Crystal transformation from the a- to the b-form upon tensile drawing of poly(L-lactic acid)*. Polymer, 2004. **45**: p. 4969–4976.
27. Lorenzo, M.L.D., *Crystallization behavior of poly(L-lactic acid)*. European Polymer Journal, 2005. **41**: p. 569–575.
28. Iwata, T. and Y. Doi, *Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(L-lactic acid) Single Crystals*. Macromolecules 1998, 1998. **31**: p. 2461-2467.
29. Ray, S.S. and M. Okamoto*, *Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites*. Macromol. Rapid Commun., 2003. **24**(14).
30. Auras, R., G. Kale, and S.P. Singh, *Comparison of the Degradability of Poly(lactide) Packages in Composting and Ambient Exposure Conditions*. Packaging Technology and Science, 2007. **20**: p. 49–70.
31. Fambri, L., A. Pegoretti, R. Fenner, S.D. Incardona, and C. Migliaresi, *Biodegradable fibres of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning*. POLYMER, 1997. **38**: p. 79-85.
32. Gupta B., R.N., Anjum N., Atthoff B., Hilborn J., *Preparation of Poly(lactic acid) Fiber by Dry-Jet-Wet-Spinning. I. Influence of Draw Ratio on Fiber Properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **100**: p. 1239-1246.

33. Schmack, G., B. Tañdler, G. Optiz, R. Vogel, H. Komber, L. Haüssler, D. Voigt, S. Weinmann, M. Heinemann, and H.-G. Fritz, *High-Speed Melt Spinning of Various Grades of Polylactides*. Journal of Applied Polymer Science, 2004. **91**: p. 800–806.
34. Zhang, G., J. Zhang, S. Wang, and D. Shen, *Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Polylactide and Poly(methyl methacrylate)*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2003. **41**: p. 23-30.
35. Ouchi, T. and Y. Ohya, *Design of Lactide Copolymers as Biomaterials*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004. **42**: p. 453-462.
36. Sheth, M., R.A. Kumar, V. Dave', R.A. Gross, and S.P. Mccarthy, *Biodegradable Polymer Blends of Poly (lactic acid) and Poly (ethylene glycol)*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **66**: p. 1495-1505.
37. Park, C.H., E.Y. Hong, and Y.K. Kang, *Effects of Spinning Speed and Heat Treatment on the Mechanical Properties and Biodegradability of Poly(lactic acid) Fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**: p. 3099-3104.
38. Sarasua J.R. , A. Lopez Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, *Crystallinity and Mechanical Properties of Optically Pure Polylactides and Their Blends*. POLYM. ENG. SCI., 2005. **45**: p. 745–753.
39. Mezghani, K. and J.E. Spruiell, *High Speed Melt Spinning of Poly(L-lactic acid) Filaments*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1998. **36**: p. 1005–1012.
40. Mano, J.F. and Y. Wang, *Role of thermal history on the thermal behavior of poly(l-lactic acid) studied by dsc and optical microscopy*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2005. **80**: p. 171–175.
41. Yamane H. and S. K., *Effect of the addition of poly(D-lactic acid) on the thermal property of poly(L-lactic acid)*. Polymer, 2003. **44**: p. 2569–2575.
42. Sawada, K., H. Urakawa, and M. Ueda, *Modification of Polylactic Acid Fiber with Enzymatic Treatment*. Textile Research Journal, 2007. **77**(11): p. 901-905.
43. Vainionpää, S., P. Rokkanen, and P. Törmälä, *Surgical applications of biodegradable polymers in human tissues*. Progress in Polymer Science, 1989. **14**: p. 616-79.
44. Chien-Chung, C., C. Ju-Yu, T. How, H. Haw-Ming, and L. Sheng-Yang, *Preparation and characterization of biodegradable PLApolymeric blends*. Biomaterials, 2003. **24**: p. 1167–1173.
45. Hagen, R., *New process to reduce cost price of polylactide*. Chemical Fibers International, 2000. **50**(December): p. 540-541.
46. Farrington, D., *Ingeo ,La teinture en pratique*. INDUSTRIE TEXTILE 2005. **NUMB 1369**: p. 37-39.
47. Sfar, K. and J.F. Monnet, *Les Textiles du Future, l'innovation au coeur de la monde*. 2004, Clichy, France www.la-federation.com: La Fédération-Expertise Textile. 231.
48. Karst, D. and Y. Yang, *Effect of Arrangement of L-Lactide and D-Lactide in Poly[(L-lactide)-co-(D-lactide)] on its Resistance to Hydrolysis Studied by Molecular Modeling*. Macromol. Chem. Phys., 2008. **209**: p. 168-174.
49. Suesat, J. and D. Phillips. *It May Be Eco-Friendly but is an Ingeo/Cellulose Blend Strong Enough to Withstand Wet Processing?* in *Ecotextiles04 Conference*. 2004. Manchester, UK.

50. Urayama, H., T. Kanamori, and Y. Kimura, *Microstructure and Thermomechanical Properties of Glassy Polylactides with Different Optical Purity of the Lactate Units*. *Macromol. Mater. Eng.*, 2001. **286**: p. 705-713.
51. Lehermeier, H.J., J.R. Dorgan, and J.D. Way, *Gas permeation properties of poly(lactic acid)*. *Journal of Membrane Science*, 2001. **190**: p. 243–251.
52. Scandola, M., M. Baiardo, G. Frisoni, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, and E. Wintermantel, *Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-lactic acid)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **90**: p. 1731–1738.
53. www.granddictionnaire.com. 24 mars 2010, Office québécois de la langue française.
54. Bosiers, L. and S. Engelmann, *Thermoformed Packaging Made of PLA*. *Kunststoffe plast europe*, 2003: p. 48–51.
55. Blackburn, Farrington, Lunt, and Davies, *Poly(lactic acid) fibers*, in *Biodegradable and sustainable fibers*, R. Blackburn, Editor. 2005, Woodhead Publishing Limited. p. 191-220.
56. Mohanty, A.K., M. Misra, and G. Hinrichsen, *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. *Macromol. Mater. Eng.* 276, 2000. **1**: p. 1–24.
57. Blackburn, R.S., *Sustainable textiles: Definitions, research and development*, in *Green Solutions and Sustainability in Textiles & Fashion Conference*. 2006: Leeds, UK.
58. Farrington, D., *Practical Dyeing Aspects of Ingeo™ Fibre*. *International Dyer*, 2004. **Vol. 189**(10): p. p22-24.
59. Roland, F. and K. Y. Shao, *Teinture du PLA en coloris foncés*. *L'Industrie Textile*, 2007. **Mai-Juin N° 1385**: p. 67-69.
60. DyStar, *Ingeo Coloration Pack*. 2004.
61. Sawada, K. and M. Ueda, *Optimization of dyeing poly(lactic acid) fibers with vat dyes*. *Dyes and Pigments*, 2007. **74**: p. 81-84.
62. Yang, Y. and S. Huda, *Dyeing Conditions and Their Effects on Mechanical Properties of Polylactide Fabric*. *AATCC REVIEW*, 2003. **3**(8): p. 56-61.
63. Avinc, O., J. Bone, H. Owens, D. Phillips, and M. Wilding, *Preferred alkaline reduction-clearing conditions for use with dyed Ingeo poly(lactic acid) fibres*. *Coloration Technology*, 2006. **122**(3): p. 157–161.
64. Burkinshaw, S.M. and D.S. Jeong, *The clearing of poly(lactic acid) fibres dyed with disperse dyes using ultrasound: Part 1 - colorimetric analysis*. *Dyes and Pigments*, 2007.
65. Burkinshaw, S.M. and D.S. Jeong, *The clearing of poly(lactic acid) fibres dyed with disperse dyes using ultrasound: Part 2 - fastness*. *Dyes and Pigments*, 2008. **77**: p. 180-190.
66. Burkinshaw, S.M. and D.S. Jeong, *The clearing of poly(lactic acid) fibres dyed with disperse dyes using ultrasound: Part 3*. *Dyes and Pigments*, 2008. **77**: p. 387-394.
67. Phillips, D., J. Suesat, M. Wilding, D. Farrington, S. Sandukas, J. Boned, and S. Dervand, *Effect of heat setting on dimensional stability and dyeing properties of poly(lactic acid) fibres*. *Coloration Technology*, 2003. **119**(3): p. 128-133.
68. Karst, D., M. Hain, and Y. Yang, *Mechanical Properties of Polylactide After Repeated Cleanings*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. **108**: p. 2150-2155.

69. Bach, E., D. Knittel, and E. Schollmeyer, *Dyeing poly(lactic acid) fibres in supercritical carbon dioxide*. *Coloration Technology*, 2006. **122**: p. 252-258.
70. Vickerstaff, T., *The Physical Chemistry of Dyeing*. 1950, NEW YORK: Interscience Publishers Inc.
71. Zollinger, H., *Color Chemistry*. 2003: VHCA, Verlag Helvetica Chimica Acta AG, Zürich (Switzerland) & WILEY-VCH GmbH & Co. KgaA, Weinheim (Germany).
72. Johnson, A., *The theory of coloration of textiles*. Second ed. 1995, Bradford: Society of Dyers and Colourists.
73. Flory, J.P., *Principles of Polymer Chemistry* 1953, Ithaca: Cornell University Press.
74. Yang, Y. and S. Huda, *Comparison of Disperse Dye Exhaustion, Color Yield, and Colorfastness Between Polylactide and Poly(ethylene terephthalate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. **90**(12): p. 3285–3290.
75. Karst, D. and Y. Yang, *An Explanation and Prediction of Disperse Dye Exhaustion on PLA*. *Proceedings of the Annual International Conference & Exhibition of AATCC*, 2004: p. 184-188.
76. Karst, D. and Y. Yang, *Using the Solubility Parameter to Explain Disperse Dye Sorption on Polylactide*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **96**: p. 416–422.
77. He, L., S.F. Zhang, B.T. Tang, L.L. Wang, and J.Z. Yang, *Dyes with high affinity for polylactide*. *Chinese Chemical Letters*, 2007. **18**: p. 1151-1153.
78. Ingamells, W., *Colour for textiles*. 1993, Bradford, West Yorkshire BD1 2JB, England: Society of Dyers and Colourists.
79. NatureWorks_LL.C. *Weaving Ingeo™ Fiber Fabrics*. Fact Sheets by Application, Ingeo™ Fibers Applications Fact Sheets, Fabric, Technical Bulletin 220904 <http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-resources/ingeo-biopolymer-fact-sheets.aspx> [cited 2010 03 Avril].
80. NatureWorks_LL.C. *Dyeing & Finishing Knitted Goods from Filament Yarns*. Fact Sheets by Application, Ingeo™ Fibers Applications Fact Sheets, Dyeing & Finishing, Technical Bulletin 150904 <http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-resources/ingeo-biopolymer-fact-sheets.aspx> [cited 2010 03 Avril].
81. NatureWorks_LL.C. *Ingeo™ Fibre Apparel Product Guidelines - Dyeing and Finishing*. Fact Sheets by Application, Ingeo™ Fibers Applications Fact Sheets, Dyeing & Finishing, Technical Bulletin 60904_3 <http://www.natureworkslc.com/product-and-applications/ingeo-biopolymer/technical-resources/ingeo-biopolymer-fact-sheets.aspx> [cited 2010 03 Avril].
82. Phillips, D., J. Suesat, M. Wilding, D. Farrington, S. Sandukas, J. Boned, and S. Dervand, *Influence of different preparation and dyeing processes on the physical strength of the Ingeo fibre component in Ingeo fibre/cotton blend. part I: Scouring followed by dyeing with disperse and reactive dyes*. *Coloration Technology*, 2004. **120**: p. 35-40.
83. Yang, Y. and S. Huda, *The Balance between Dyeing and Physical Properties of PLA*. *Proceedings of the Annual International Conference & Exhibition of the American Association of Textile Chemists & Colorists*, 2002: p. 196.

84. *Colour Index*. 1970: Society of Dyers and Colorists.
85. Best, R., *Coloring by numbers*. Textile Horizons, 1986. **6**(8): p. 28-30.
86. Baumann, W., B.-T. Groebel, M. Kraver, H.-P. Oesch, R. Brossman, N. Kleinemeier, and A.T. Leaver, *Determination of relative colour strength and residual colour difference by means of reflectance measurements. Part 1 - Determination of relative colour strength*. J.S.D.C., 1987. **103**: p. 100-105.
87. Berns, R.S., *Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology*. 3ed ed. 2000, New York: John Wiley and Sons.
88. Duff, D.G. and R.S. Sinclair, *Giles Laboratory Course in Dyeing*. 1989: The Society of Dyers and Colourists.
89. Scheyer, L.E. and A. Chiweshe, *Application and Performance of Disperse Dyes on Polylactic Acid (PLA) Fabric.*, in *AATCC International Conference & Exhibition*. 1999, American Association of Textile Chemists and Colourists: Charlottes, NC. p. 298-305.
90. Battle, D.R., *The measurement of colour*, in *Colour Physics for Industry*, R. McDonald, Editor. 1997, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England.
91. Nakamura, T., S. Ohwaki, and T. Shibusawa, *Dyeing Properties of Polyester Microfibers*. Textile Research Journal, 1995. **65**: p. 113.
92. Mogi, K., H. Kubokawa, and T. Hatakeyama, *Effect of Dyeing on Melting Behavior of Poly(lactic acid) Fabric*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. **70**: p. 867–875.
93. Bommu, R.R., T. Nakamura, K. Ishii, H. Kubokawa, K. Mogi, and Y. Kamiishi. *Effect of heat-setting on dyeability and structure property of poly(lactic acid) fibers*. in *AATCC*. 2001. Greenville, S.C.
94. Lowe, N.E. and L.I. Negulescu. *Thermal Behavior of Poly(lactic acid) Related to the Application of Disperse Dyes*. in *AATCC*. 2000. North Carolina, U.S.A.: American Association of Textile Chemists and Colorists.
95. Lowe N. E. and N.I. I. *Thermal Behavior of Poly(lactic acid) Related to the Application of Disperse Dyes*. in *Proceedings of the Annual International Conference & Exhibition of the American Association of Textile Chemists & Colorists; Sept. 17-20, 2000, p55, 9p*. 2000.
96. Okuzaki, H., I. Kubota, and T. Kunugi, *Mechanical Properties and Structure of the Zone-Drawn Poly(L-lactic acid) Fibers*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1999. **37**: p. 991–996.
97. Solarski, S., M. Ferreira, and E. Devaux, *Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry*. Polymer, 2005. **46**: p. 11187-11192.
98. Yasuniwa, M., S. Tsubakihara, K. Ohoshita, and S.i. Tokudome, *X-Ray Studies on the Double Melting Behavior of Poly(butylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2001. **39**: p. 2005-2015.
99. Pal, S.K., Y.C. Mehta, and R.S. Gandhi, *Effects of Heat Setting on Tensile and Dye Sorption Characteristics of Anionic Modified PET-A Comparison With Normal PET*. Textile Research Journal, 1989. **59**: p. 734-738.
100. Lorenzo, M.L.D., *Calorimetric Analysis of the Multiple Melting Behavior of Poly(L-lactic acid)*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**: p. 3145–3151.

101. Wang, Y. and J.F. Mano, *Influence of melting conditions on the thermal behaviour of poly(L-lactic acid)*. European Polymer Journal, 2005. **41**: p. 2335–2342.
102. Reddy, N., D. Nama, and Y. Yang, *Poly(lactic acid)/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93** p. 233-241.
103. Yasuniwa, M., S. Tsubakihara, Y. Sugimoto, and C. Nakafuku, *Thermal Analysis of the Double-Melting Behavior of Poly(L-lactic acid)*. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004. **42**: p. 25–32.
104. Sarasua, J.-R., R.E. Prud'homme, M. Wisniewski, A.L. Borgne, and N. Spassky, *Crystallization and Melting Behavior of Polylactides*. Macromolecules 1998, 1998. **31**: p. 3895-3905.
105. Pal, S.K., Y.C. Mehta, and R.S. Gandhi, *Effects of Heat Setting on Tensile and Dye Sorption Characteristics of Anionic Modified PET-A Comparison With Normal PET*. Textile Research Journal, 1989. **59**: p. 734.
106. Kalb, B. and A.J. Pennings, *General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid)*. Polymer, 1980. **21**(6): p. 607-612.
107. Li, S.M., H. Garreau, and M. Vert, *Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-(α -hydroxy acids) in aqueous media*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1990. **1**(3): p. 198–206.
108. Migliaresi, C., L. Fambri, and D. Cohn, *A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid)*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 1994. **5**(6): p. 591-606.
109. Duek, E.A.R., C.A.C. Zavaglia, and W.D. Belangero, *In vitro study of poly(lactic acid) pin degradation*. Polymer, 1999. **40**: p. 6465-6473.
110. Tsuji, H. and Y. Ikada, *Properties and morphology of poly(L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphate-buffered solution* Polymer Degradation and Stability, 2000. **67**(1): p. 179-189.
111. Scheyer L. E. and C. A., *Application and Performance of Disperse Dyes on Poly(lactic Acid (PLA) Fabric*. Book of Papers, AATCC International Conference & Exhibition, 1999: p. 298.
112. Mark, H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2004, John Wiley & Sons, Inc. p. 267.
113. Henton, D.E., P. Gruber, J. Lunt, and J. Randall, *Poly(lactic Acid) Technology*, in *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal, Editors. 2005, Taylor & Francis Group.
114. Tsuji, H., *Polylactides*, in *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, Y. Doi and A. Steinbüchel, Editors. 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH.
115. Burkersroda, F.V., L. Schedl, and A. G.Opferich, *Why degradable polymers undergo surface erosion or bulk erosion*. Biomaterials, 2002. **23**: p. 4221–4231.
116. Pielichowski, K. and J. Njuguna, *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. 2005: Rapra Technology Limited.
117. Park, J. and J. Shore, *Fiber Types and Dyeing Processes*. Practical Dyeing. Vol. 2. 2004: Society of Dyers and Colourists.

Références

118. Scheyer, L.E. and A. Chiweshe, *Application and Performance of Disperse Dyes on Polylactic Acid (PLA) Fabric*. AATCC Review, 2001: p. 44-48.
119. Phillips, D., J. Suesat, M. Wilding, D. Farrington, S. Sandukas, J. Boned, and S. Dervand, *Influence of different preparation and dyeing processes on the physical strength of the Ingeo fibre component in Ingeo fibre/cotton blend. part2: Bleaching followed by dyeing with disperse and reactive dyes*. Coloration Technology, 2004. **120**: p. 41-45.
120. McDonald, R., *Colour Physics for Industry*. 1997: Society of Dyers and Colourists.

Résumé

Les fibres d'acide polylactique (PLA), issues de ressources agricoles renouvelables, ont suscité à leur apparition un grand intérêt car il s'agit de fibres ayant les avantages des fibres synthétiques. Or très vite des inconvénients sont apparus en particulier lors de leur teinture : elles se saturent très facilement conduisant à des nuances pastel et les solidités aux lavages des teintures sont médiocres. Nous avons vérifié que la cristallinité des fibres de PLA est du même ordre de grandeur que celle du polyester classique (55- au pire 60%). Par contre les traitements aqueux type teinture font croître cette cristallinité, peut-être par hydrolyse des zones amorphes. Mais la teinture est très rapide, ce qui signifierait que les zones amorphes sont à peine orientées ce qui est confirmé par RX (un fond continu vraiment plat) et de ce fait elles ne retiennent pas le colorant.

Les isothermes d'adsorption montrent également qu'il n'y a pas d'adsorption mais « solution » puisqu'elles sont de type Nernst et que la fixation de colorant décroît avec la croissance de la température. En plus, à chaque traitement aqueux de la fibre est hydrolysée ce qui entraîne une perte de colorant et une réduction lente des propriétés mécaniques de la fibre. Ce dernier phénomène étant relativement long d'où nous avons formulé une hypothèse que l'hydrolyse des bouts de chaîne serait plus rapide que celle des milieux de chaîne.

Mots-clés: Teinture de l'acide polylactique, dégradation du polymère, hydrolyse du polymère, changement structural, SAXS, WAXS, DSC, solution tampon.

Abstract

The fibers of poly (lactic acid) (PLA), derived from annually renewable agricultural resources, had a great potential when they were first introduced into the market as they have the advantages of synthetic fibers, as well as they are biodegradable. Some current challenges and limitations associated with these new fibers have constrained their popularity, especially when they were dyed. They easily become saturated leading to pastel shades and their washfastness is poor. We verified that the crystallinity of PLA fibers is comparable to that of conventional polyester (55 - 60% at worst). However, this crystallinity has increased during the wet treatment, especially dyeing, which may be due to the hydrolysis of amorphous regions. Rapid stricke of the dye means that the amorphous regions are barely oriented (hence X-ray background intensity is really flat) and they do not retain the dye molecules.

The adsorption isotherms also show that there is no adsorption but it is a "solution" as they are of the Nernst type and the dye fixation decreases with increasing temperature. But each wet treatment leads to a fiber hydrolysis which causes a loss of dye and a slow loss of mechanical properties of the fiber. The latter phenomenon is relatively long leading to a hypothesis that the hydrolysis by side-group elimination would be faster than the degradation of weak points in the macromolecular polymer chains.

Keywords: Poly (lactic acid), dyeing, degradation, polymer hydrolysis, structural change, SAXS, WAXS, DSC, buffer solution.