



HAL
open science

Extrusion assistée par CO₂ supercritique appliquée au moussage d'un biopolymère, le poly(acide lactique), seul ou en mélange à de l'amidon : étude expérimentale et modélisation

Margot Chauvet

► To cite this version:

Margot Chauvet. Extrusion assistée par CO₂ supercritique appliquée au moussage d'un biopolymère, le poly(acide lactique), seul ou en mélange à de l'amidon : étude expérimentale et modélisation. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2017. Français. NNT : 2017EMAC0008 . tel-01804908

HAL Id: tel-01804908

<https://theses.hal.science/tel-01804908>

Submitted on 1 Jun 2018

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Margot CHAUVET

le 8 Novembre 2017

Extrusion assistée par CO₂ supercritique appliquée
au moussage d'un biopolymère, le poly(acide
lactique), seul ou en mélange à de l'amidon : étude
expérimentale et modélisation

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGeP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302 IMT Mines Albi

Directeur de Thèse :

Jacques FAGES

Membres du jury :

Mihaela MIHAI, Agent de recherches, Conseil National de Recherches du Canada, (*Rapporteur*)

Yves GROHENS, Professeur, Université de Bretagne Sud, (*Rapporteur*)

Anne BERGERET, Professeur, IMT Mines Alès, (*Présidente*)

Martial SAUCEAU, Maître assistant, IMT Mines Albi, (*Co-directeur*)

Fabien BAILLON, Maître assistant, IMT Mines Albi, (*Co-directeur*)

Jacques FAGES, Professeur, IMT Mines Albi, (*Directeur*)



Cette thèse a bénéficié d'une participation financière de la région Occitanie.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du centre RAPSODEE de l'école des Mines d'Albi-Carmaux. Je tiens à remercier l'école des Mines d'Albi-Carmaux et le directeur du centre, Ange Nzihou, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je souhaite également remercier la région Occitanie pour avoir participé au financement et au bon déroulement de cette thèse.

J'adresse mes remerciements aux membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie Mme Mihaela Mihai et M. Yves Grohens, qui ont eu l'amabilité d'être les rapporteurs de cette thèse. Merci pour vos rapports très complets et les discussions enrichissantes que nous avons pu avoir. Je tiens à remercier tout particulièrement Mme Anne Bergeret d'avoir présidé ce jury et pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche lors d'une précédente expérience professionnelle.

Mes remerciements les plus sincères sont adressés à mon équipe de thèse : Jacques Fages, Martial Sauceau et Fabien Baillon. Merci pour votre bonne humeur, vos conseils, vos connaissances scientifiques, votre patience et implication (surtout lorsqu'il s'agit de corriger mes fautes d'orthographe) et pour votre disponibilité. Merci aussi pour votre complémentarité, à chacun sa spécialité. Merci Jacques pour ta réactivité lorsque j'envoyais un document, par contre on va se passer de tes talents de chanteur. Merci Martial pour ta disponibilité, ton aide et tes conseils sur toute la partie expérimentale. Merci à Fabien d'avoir rejoint cette équipe en cours de route. Je ne te remercierai jamais assez pour ton aide sur la partie modélisation, j'ai failli laisser tomber plusieurs fois ! En écrivant ces mots je ne peux m'empêcher de penser aux nano-tubes de Narbonne et à l'eudargit.

Ces trois années de thèse n'auraient pu aboutir sans l'aide du personnel de RAPSODEE. Je remercie Laurent pour sa bonne humeur constante et pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter sur des sujets divers et variés ! Merci à Sylvie pour toutes les DSC réalisées et toutes les discussions enrichissantes que l'on a pu avoir. Merci à Christine avec qui j'ai passé beaucoup de temps à faire des photos MEB. On aura finalement réussi à avoir de jolies photos. Je pense également à Séverine et Philippe pour leur joie de vivre et gentillesse, c'était un plaisir de vous croiser tous les jours.

Je tiens également à remercier les enseignants-chercheurs avec qui j'ai pu partager un café ou encadrer des TD : Fabienne, Patricia, Jean-Jacques, Rachel, Romain. Un grand merci aussi au secrétariat du centre, Anne-Marie, Valérie et Chrystel, merci pour votre efficacité et votre gentillesse.

Je ne peux pas ne pas remercier mes collègues de bureau (et il y en a eu beaucoup), des pauses cafés (ou goûter, n'est-ce pas Hugo, Lori et Roger ?) et de sorties : les doctorants et post-doctorants. Le temps est passé plus vite à vos côtés. Hugo, Bruna, Marwa, Fanny, Léonard, Lucia, Marion, Lori, Roger, Haithem, Ludovic, Damien, Chaima, Paulo, Elias, Andrea, Graciela, Jacqueline, Briec, Lina, Bhanca, Ana Paula... merci pour tous les bons moments passés ensemble. Hugo, cette thèse c'est un peu la notre, merci pour ce moment.

Remerciements

Enfin, je souhaite remercier ma famille et mes amis (Estelle, c'est bientôt à toi, courage!) pour leur soutien et leurs encouragements. Merci de m'avoir poussée dans cette voie. J'ai une pensée émue pour mon grand-père qui nous a quitté avant l'aboutissement de ce travail, je sais qu'il aurait été fier. Last but not least, Rémi merci pour tout, merci de m'avoir soutenu pendant ces trois ans.

Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
<i>Table des matières</i>	v
<i>Nomenclature</i>	ix
<hr/>	
Introduction générale	1
1 État de l'art	5
1.1 Les biopolymères	6
1.1.1 Qu'est ce qu'un polymère?	6
1.1.2 Les principales propriétés des polymères	7
1.1.3 Un biopolymère : une appellation pour trois définitions	9
1.1.4 Les applications possibles des biopolymères	11
1.1.5 Les biopolymères utilisés dans cette étude	13
1.1.6 Conclusion : les biopolymères, les matières de demain	18
1.2 L'extrusion assistée par CO ₂ supercritique	19
1.2.1 L'extrusion : un procédé continu de mise en forme	19
1.2.2 Les fluides supercritiques : des solvants verts	22
1.2.3 Le couplage du procédé d'extrusion et du CO ₂ supercritique	27
1.2.4 Conclusion : un procédé propre qui élargit son champ d'application	31
1.3 L'extrusion-moussage des biopolymères à l'aide du CO ₂	31
1.3.1 L'extrusion-moussage du PLA : un des biopolymères les plus étudiés	31
1.3.2 L'extrusion-moussage d'autres biopolymères selon le secteur d'activité	36
1.3.3 Conclusion : une alternative avantageuse pour de nombreuses applications	41
1.4 Modélisation de la nucléation et de la croissance des bulles lors du moussage	43
1.4.1 La nucléation de bulles	43
1.4.2 La croissance des bulles	44
1.4.3 Modélisation du moussage en batch	44
1.4.4 Modélisation du moussage en continu	52
1.5 Conclusion et contexte	54
2 Matériels et méthodes	55
2.1 Matières premières	56
2.1.1 Le poly(acide lactique), PLA	56
2.1.2 L'amidon	56
2.1.3 Les mélanges PLA / amidon	56
2.2 Le procédé d'extrusion	58
2.2.1 Description du dispositif expérimental d'extrusion avec injection de gaz	58
2.2.2 Rhéologie capillaire	60
2.2.3 Prélèvement des échantillons à la sortie de l'extrudeuse	61

2.3	Caractérisations des mousses de polymères	61
2.3.1	Structure des mousses	61
2.3.2	Caractérisation thermique des matériaux	63
2.3.3	Étude de la cristallinité	68
2.3.4	Caractérisation mécanique	68
2.4	Extrapolation des données de la littérature	69
2.4.1	Détermination des coefficients de solubilité	69
2.4.2	Relation entre la tension de surface, la pression et la température	74
3	Le moussage du PLA et du TPS	77
3.1	Influence des paramètres opératoires avec le PLA semi-cristallin	78
3.1.1	Conditions d'extrusion lors du moussage du PLA	78
3.1.2	Réalisation des échantillons de PLA par extrusion-moussage	79
3.1.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA	80
3.1.4	Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA	85
3.1.5	Étude du type d'expansion des mousses de PLA	89
3.1.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA	92
3.1.7	Propriétés mécaniques des mousses de PLA	94
3.1.8	Le changement de phénoménologie est-il reproductible ?	94
3.1.9	Conclusion partielle : le moussage du PLA est dépendant de la température	95
3.2	Influence des paramètres opératoires avec le TPS amorphe	97
3.2.1	Conditions d'extrusion lors du moussage du TPS	97
3.2.2	Réalisation des échantillons de TPS par extrusion-moussage	98
3.2.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de TPS	99
3.2.4	Analyse thermique des mousses en TPS	102
3.2.5	Étude du type d'expansion des mousses de TPS	102
3.2.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de TPS	105
3.2.7	Propriétés mécaniques des mousses de TPS	105
3.2.8	Conclusion partielle : peu d'influence de la température sur le moussage TPS	106
3.3	Conclusion : le PLA et le TPS présentent des comportements très différents	106
4	Le moussage des mélanges de biopolymères à base de PLA	109
4.1	Quelle compatibilité entre le PLA et le TPS lors du procédé d'extrusion-moussage ?	110
4.1.1	Conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / TPS	110
4.1.2	Réalisation des échantillons PLA / TPS par extrusion-moussage	112
4.1.3	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA / TPS	112
4.1.4	Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA / TPS	115
4.1.5	Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses de PLA / TPS	119
4.1.6	Étude du type d'expansion des mousses de PLA / TPS	123
4.1.7	Propriétés mécaniques des mousses de PLA / TPS	125
4.1.8	Conclusion partielle : différence de comportement entre les deux mélanges	125
4.2	L'amidon natif (St) joue-t-il le rôle d'agent nucléant ?	127
4.2.1	Conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / St	127
4.2.2	Réalisation des échantillons PLA / amidon St par extrusion-moussage	128
4.2.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA / St	130
4.2.4	Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA / St	133
4.2.5	Étude du type d'expansion des mousses de PLA / St	134
4.2.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA / St	136
4.2.7	Propriétés mécaniques des mousses de PLA / St	140
4.2.8	Conclusion partielle : un comportement similaire au PLA	140

4.3 Applications possibles pour ces mousses	140
4.3.1 Mousses de calage	140
4.3.2 Mousses biodégradables	141
4.4 Conclusion : l'effet de l'amidon plastifié ou natif sur le moussage du PLA	144
5 Modélisation de la nucléation et de la croissance de bulles	147
5.1 Positionnement de l'étude	148
5.1.1 Les différentes approches et les modèles développés dans la littérature	148
5.1.2 L'approche de modélisation utilisée dans cette étude	148
5.2 La démarche de simulation	152
5.2.1 Principe de la démarche suivie	152
5.2.2 Les différentes étapes	155
5.3 Résultats obtenus	159
5.3.1 Validation du modèle - comparaison avec la littérature	159
5.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux	165
5.4 Conclusion	170
Conclusion générale et perspectives	171
Conclusion générale	171
Partie expérimentale	171
Partie modélisation	173
Perspectives	174
Partie expérimentale	174
Partie modélisation	174
Bibliographie	175
Table des figures	187
Liste des tableaux	193

Annexes	195
A Partie modélisation	197
A.1 Les équations mathématiques utilisées	197
A.1.1 Volume d'influence	197
A.1.2 Le taux de nucléation	199
A.1.3 Les équations gouvernant la croissance des bulles	199
A.1.4 Transformation des équations gouvernant la croissance des bulles	200
A.1.5 Transformation des équations sous forme adimensionnelle	203

Nomenclature

Acronymes

Polymères

EC	Éthylcellulose
PBAT	Polybutylène adipate co-téréphtalate
PCL	Polycaprolactone
PE	Polyéthylène
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PHA	Polyhydroxyalcanoate
PHBV	Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)
PLA	Poly(acide lactique)
PLGA	Poly(acide lactique co-glycolique)
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVOH	Poly(alcool vinylique)
PVP-VA-64	Polyvinylpyrrolidone-co-vinyle acétate 64
TPS	Amidon thermoplastique

Méthodes

DRX	Diffraction aux rayons X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
MDSC	Calorimétrie différentielle à balayage modulée
MEB	Microscopie électronique à balayage
SCFX	Extrusion assisté par fluide supercritique

Autres

CBA	Agent chimique moussant
CFC	Chlorofluorocarbures
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO ₂ -sc	Dioxyde de carbone supercritique
HCFC	Hydrochlorofluorocarbures
NRVHF	<i>Non Reversing Heat Flow</i> , signal MDSC
PBA	Agent physique moussant
P_c	Pression critique
RVHF	<i>Reversing Heat Flow</i> , signal MDSC
T_c	Température critique
THF	<i>Total Heat Flow</i> , signal MDSC

Symboles

Partie expérimentale

ΔH_{cc}	Enthalpie de cristallisation froide	(J g ⁻¹)
ΔH_f	Enthalpie de fusion	(J g ⁻¹)
$\Delta H_{f\infty}$	Enthalpie de fusion infinie	(J g ⁻¹)
ε_T	Porosité totale	(%)
ε_O	Porosité ouverte	(%)
E	Module d'élasticité	(Pa)
$E_{\text{spécifique}}$	Module d'élasticité spécifique	(Pa)
E_L	Expansion longitudinale	-
E_R	Expansion radiale	-
E_T	Expansion totale	-
E_T^M	Expansion totale maximale	-
$\dot{\gamma}_{\text{apparent}}$	Taux de cisaillement apparent	(s ⁻¹)
$\dot{m}_{\text{polymère}}^c$	Débit massique de polymère calculé	(g min ⁻¹)
$\dot{m}_{\text{polymère}}^m$	Débit massique de polymère mesuré	(g min ⁻¹)
η	Viscosité	(N s m ⁻²)
OC	Teneur en cellules ouvertes	(%)
ρ_m^{He}	Masse volumique de la mousse mesurée au pycnomètre à hélium	(kg m ⁻³)
$\rho_m^{H_2O}$	Masse volumique de la mousse mesurée au pycnomètre à eau	(kg m ⁻³)
$\rho_p^{H_2O}$	Masse volumique du polymère mesurée au pycnomètre à eau	(kg m ⁻³)
$\rho_{CO_2}^{\text{ambient}}$	Masse volumique du CO ₂ à l'ambient	(kg m ⁻³)
$\rho_{CO_2}^{\text{pompe}}$	Masse volumique du CO ₂ dans la pompe	(kg m ⁻³)
R_E	Rapport d'expansion	(%)
S	Solubilité	(g g ⁻¹)
T_{cc}	Température de cristallisation froide	(°C)
T_f	Température de fusion	(°C)
T_g	Température de transition vitreuse	(°C)
τ_{apparent}	Contrainte à la paroi	(Pa)
\dot{V}_{CO_2}	Débit de CO ₂	(ml min ⁻¹)
w_{CO_2}	Fraction massique de CO ₂	(%)
χ	Taux de cristallinité	(%)

Partie modélisation

c	Concentration de gaz dissoute	(mol m ⁻³)
C_a	Concentration moyenne en gaz dans la phase continue	(mol m ⁻³)
C	Concentration de gaz dissoute transformée	(mol m ⁻³)
c_0	Concentration de gaz initiale dans la phase continue	(mol m ⁻³)
c_R	Concentration de gaz à la surface de la bulle	(mol m ⁻³)
c_s	Concentration de nucléation seuil	(mol m ⁻³)
D	Coefficient de diffusion	(m ² s ⁻¹)
k_B	Constante de Boltzmann	(J K ⁻¹)
K_H	Coefficient de solubilité	(mol N ⁻¹ m ⁻¹)
γ	Tension de surface	(N m ⁻¹)
J	Taux de nucléation	(bulles m ⁻³ s ⁻¹)
J_0	Taux initial de nucléation	(bulles m ⁻³ s ⁻¹)

J_S	Taux de nucléation seuil	(bulles $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$)
M	Masse molaire	(g mol^{-1})
N_A	Nombre d'Avogadro	(mol^{-1})
N_B	Nombre de bulles	(bulles m^{-3})
N_d	Ordre du polynôme représentant la concentration	-
N_G	Nombre de Gibbs	-
N_{PI}	Pression du polymère sans dimension	-
N_{PE}	Nombre de Peclet	-
N_{SI}	Nombre de solubilité	-
η	Viscosité	(N s m^{-2})
P_{bulle}	Pression de la phase dispersé	(Pa)
P_{bulle}^0	Pression de la phase dispersé initiale	(Pa)
$P_{\text{polymère}}$	Pression de la phase continue	(Pa)
r	Coordonnée radiale	-
R_c	Rayon critique de la bulle	(m)
R	Rayon de la bulle	(m)
\Re	Constante universelle des gaz parfaits	($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
S	Position radiale pour laquelle la concentration en gaz dissous est égale à la concentration seuil de nucléation	-
t_c	Temps critique	(s)
t	Temps	(s)
T	Température	(K)
V_{cb}	Volume à la limite de concentration	(m^3)
V_L	Volume de non influence	(m^3)
$V_{L,0}$	Volume de non influence initial	(m^3)
V_S	Volume d'influence	(m^3)
V_T	Volume total	(m^3)
\dot{V}_{CO_2}	Débit volumique de CO_2	(ml min^{-1})
x	Fraction volumique entre le volume de matière fondue entre la surface de la bulle et la position radiale normalisée r , et le volume de la région de concentration limite V_{cb}	-
x_s	Fraction volumique seuil	-
\square^*	Grandeur adimensionnelle	-

Introduction générale

L'utilisation des matières plastiques est en constante augmentation : elles sont plus économiques que les métaux, le bois ou le verre en termes de coûts de fabrication et présentent un bon rapport poids / résistance [Huang1995]. Cependant, cette utilisation massive engendre également des problèmes environnementaux : les plastiques proviennent majoritairement de ressources pétrolières, et malgré leur capacité à être recyclés, ce sont souvent des matières non dégradables et beaucoup de déchets se dispersent dans la nature et notamment dans les sols et les océans [Huang1995]. De plus, beaucoup de produits chimiques utilisés dans la fabrication de matières plastiques sont connus pour être toxiques. Différentes études ont en effet montré que ces produits chimiques se retrouvent dans le corps humain [Thompson2009]. Par exemple le bisphénol A (aussi connu sous le nom de BPA), qui est utilisé en tant qu'additif pour la fabrication de certains polymères ou comme monomère pour des résines, a été interdit pour des utilisations alimentaires ou médicales en raison de son action de perturbateur endocrinien [Halden2010]. Les biopolymères représentent une alternative à ces polymères pétro-sourcés et non-dégradables. Ce sont des matériaux qui peuvent être biodégradables et/ou obtenus à partir de ressources renouvelables. La littérature scientifique s'intéresse beaucoup au poly(acide lactique) (PLA), de par son côté polymère "vert" et grâce à ses propriétés comparables à certains polymères traditionnels. En effet, il est biosourcé, biodégradable et présente des propriétés de biocompatibilité, c'est-à-dire qu'il peut être introduit dans le corps humain sans provoquer de réaction inflammatoire [Auras2004]. L'amidon, substance de réserve des végétaux (graines de céréales, tubercules, ...), rentre également dans la catégorie des biopolymères mais présente de moins bonnes propriétés mécaniques que le PLA. Ces deux biopolymères ont souvent été étudiés ensemble, car l'ajout de l'amidon à du PLA permet d'améliorer certaines de ses propriétés comme la biodégradabilité [Iovino2008] ou encore les propriétés barrières [Battezzore2014], tout en diminuant son coût.

Dans certaines applications de la vie courante, il est nécessaire d'avoir le polymère sous une forme expansée : on parle alors de mousse ou de polymère alvéolaire. Lorsqu'il est sous cette forme, il contient des cavités remplies de gaz (des cellules) ce qui permet d'augmenter sa souplesse, d'améliorer son caractère isolant, de le rendre amortissant ou encore de l'alléger tout en gardant ses propriétés structurelles [Biron1993]. De nombreuses applications bénéficient de l'utilisation de biopolymères moussés, allant de l'automobile pour la réalisation de tableaux de bord ou le rembourrage de panneaux de portes, en passant par le capitonnage des casques pour enfants ou encore l'emballage de produits alimentaires réfrigérés [Biron1993]. De façon générale, les polymères utilisés sont le polyuréthane, le polystyrène, le polypropylène ou encore le polyéthylène. Comme le PLA présente des propriétés comparables au polystyrène, polymère pétro-sourcé et non-biodégradable, celui-ci pourrait le remplacer dans de nombreuses applications [Nofar2014b]. De par sa biodégradabilité et étant sans danger au contact avec les aliments, le PLA pourrait également être utilisé dans des emballages biosourcés moussés. Enfin, ses propriétés de biocompatibilité en font un excellent candidat pour la reconstruction tissulaire dans le corps

humain où il est nécessaire d'avoir un réseau tridimensionnel poreux. De leur côté, les mousses d'amidon sont déjà utilisées industriellement en tant que matériau de calage.

Pour fabriquer ces polymères expansés (ou mousses de plastiques), il faut incorporer soit un agent chimique d'expansion (*chemical blowing agent*, CBA) soit un agent physique d'expansion (*physical blowing agent*, PBA) dans le polymère fondu. Le gaz ainsi formé *in situ* ou injecté dans le polymère va créer des cellules (encore appelées pores ou alvéoles) et va ainsi engendrer de la porosité dans le polymère [Ruiz2015]. Dans les deux techniques, cela implique une étape de dissolution sous pression du gaz. Ce gaz est créé, soit par une réaction chimique (CBA), soit par injection dans le polymère fondu (PBA). S'en suit une étape de nucléation de bulles de gaz dans la solution sursaturée lors de la libération de la pression du système à la pression ambiante. Enfin, la dernière étape est la croissance des bulles nucléées jusqu'à leur taille d'équilibre [Ruiz2015]. L'utilisation de ces composés pose cependant plusieurs problèmes : (i) les CBA, qui sont en général des sels carbonatés qui se décomposent en gaz sous l'action de la chaleur, laissent des résidus dans le polymère après formation du réseau poreux et leur décomposition nécessite souvent de fortes températures [Sansone2014] ; (ii) les PBA, comme les fréons (CFC, HCFC, ...) sont nocifs pour l'environnement en s'attaquant à la couche d'ozone [Zhang2011], ou encore comme des hydrocarbures tels que le pentane ou le butane posent des problèmes de sécurité en raison de leur inflammabilité [Naguib2002]. La technologie des fluides supercritiques, et plus particulièrement le CO₂ supercritique, pourrait répondre à ces problèmes en proposant une alternative exempte des défauts que l'on vient de citer. En effet, le CO₂ présente l'avantage d'être non toxique, non polluant, non inflammable, inerte chimiquement et est considéré comme neutre pour l'environnement. Il est disponible à haute pureté et à prix abordable. En phase supercritique, il est soluble en quantités importantes dans de nombreux polymères et se comporte donc comme un excellent plastifiant. Il présente, de plus, l'avantage d'avoir des coordonnées critiques facilement atteignables : 31 °C et 7,4 MPa [Perrut1999].

Le moussage d'un polymère assisté par CO₂ supercritique peut se faire selon deux méthodes différentes : en *batch* (appelé aussi moussage en autoclave) ou par extrusion. Dans la méthode *batch* ou non-continue, le polymère est saturé avec le CO₂ sous haute pression dans un autoclave, puis, pendant la dépressurisation du réacteur, la mousse se crée lors de la nucléation de bulles. La méthode implique des temps très longs de saturation [Urbanczyk2010] quelle que soit la gamme de température. Dans le procédé continu (l'extrusion), le polymère est fondu, puis le CO₂ sous pression est injecté, les actions de mélanges de la vis d'extrusion permettent ensuite d'obtenir un mélange à une seule phase, enfin la nucléation a lieu dans la filière lors du saut de pression [Sauceau2011]. Le procédé *batch* présente l'avantage de pouvoir créer des pièces de structures complexes et de géométries contrôlées. Le procédé d'extrusion permet, quant à lui, de pouvoir s'affranchir des temps très longs de saturation en comparaison avec un procédé *batch* et permet de créer des mousses en continu. Un des inconvénients majeurs concerne le manque de contrôle sur la géométrie finale de la mousse.

Le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique est très largement décrit dans la littérature. Depuis ces dernières années, cette technologie est beaucoup étudiée avec les biopolymères car cela permet de faire des mousses "vertes" avec un procédé propre. Cependant, malgré des progrès dans la compréhension du procédé générant la porosité de la mousse, certains phénomènes restent encore inexpliqués.

C'est dans la problématique de compréhension de ce procédé que s'inscrit cette thèse. Elle a été réalisée à Albi au sein de l'équipe "fluides supercritiques" du laboratoire RAPSODEE, unité mixte de recherche entre l'école des Mines d'Albi et le CNRS. Cette équipe s'est spécialisée dans

l'utilisation des fluides supercritiques appliquée à la mise en forme de solides sous forme divisée ou moussée, notamment à partir de polymères.

L'objectif de cette thèse est donc de comprendre et prévoir la morphologie des mousses fabriquées avec le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique en utilisant le PLA et l'amidon (natif ou thermoplastique), seuls ou en mélange. Ce travail combine une approche expérimentale et une approche de modélisation.

Ce manuscrit de thèse est découpé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art et il s'articule en différentes thématiques : les biopolymères, le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique et ses domaines d'application, ainsi que la modélisation de la nucléation et la croissance des bulles. La première partie est une introduction sur les biopolymères et leurs différentes définitions. Une présentation plus poussée sur les matières utilisées dans cette thèse est également faite. La seconde partie présente le procédé d'extrusion d'une part, et les propriétés du CO₂ supercritique d'autre part pour finir par l'intérêt du couplage de ces deux technologies. Cet état de l'art se poursuit avec une étude approfondie de l'extrusion-moussage des biopolymères. Enfin, les modèles utilisés pour prédire la taille et le nombre des bulles sont présentés.
- Le deuxième chapitre est une présentation des matières et du dispositif expérimental utilisés, ainsi que des techniques de caractérisation employées. Cette présentation est complétée par la caractérisation du comportement thermique du PLA et des différents amidons, les polymères de cette étude. Une attention particulière est également accordée à l'étude de la solubilité du CO₂ dans ces deux polymères.
- Le troisième chapitre est dédié à l'extrusion moussage des matières vierges (le PLA et l'amidon thermoplastique TPS) par le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique. L'influence de divers paramètres notamment la température et la concentration en CO₂ sur le type de mousse, la morphologie, l'expansion et les propriétés thermiques est particulièrement approfondie. Ce chapitre s'intéresse également aux propriétés mécaniques des mousses en compression. Il permet la comparaison des comportements des deux biopolymères.
- Le quatrième chapitre décrit les résultats obtenus en mélangeant du PLA à de l'amidon. Une première partie détaille les propriétés obtenues en mélangeant de l'amidon thermoplastique à différents teneurs dans le PLA : 20 et 50 % en masse. La deuxième partie est consacrée aux mousses produites avec le mélange PLA / amidon natif. L'influence de la teneur en amidon, thermoplastique ou natif, sur les propriétés finales est discutée. Enfin, la dernière partie ouvre des perspectives d'applications pour ces mousses.
- Le cinquième et dernier chapitre présente le développement d'un modèle de nucléation et de croissance des bulles. La première partie décrit les équations mathématiques utilisées tandis que la deuxième présente la démarche pour les mettre en œuvre. Enfin, la dernière présente les résultats obtenus par simulation.

Ce manuscrit se termine par les conclusions marquantes de ce travail. Elles seront suivies de perspectives concernant l'extrusion-moussage des biopolymères.

État de l'art

1.1	Les biopolymères	6
1.1.1	Qu'est ce qu'un polymère?	6
1.1.2	Les principales propriétés des polymères	7
1.1.3	Un biopolymère : une appellation pour trois définitions	9
1.1.4	Les applications possibles des biopolymères	11
1.1.5	Les biopolymères utilisés dans cette étude	13
1.1.6	Conclusion : les biopolymères, les matières de demain	18
1.2	L'extrusion assistée par CO ₂ supercritique	19
1.2.1	L'extrusion : un procédé continu de mise en forme	19
1.2.2	Les fluides supercritiques : des solvants verts	22
1.2.3	Le couplage du procédé d'extrusion et du CO ₂ supercritique	27
1.2.4	Conclusion : un procédé propre qui élargit son champ d'application	31
1.3	L'extrusion-moussage des biopolymères à l'aide du CO ₂	31
1.3.1	L'extrusion-moussage du PLA : un des biopolymères les plus étudiés	31
1.3.2	L'extrusion-moussage d'autres biopolymères selon le secteur d'activité	36
1.3.3	Conclusion : une alternative avantageuse pour de nombreuses applications	41
1.4	Modélisation de la nucléation et de la croissance des bulles lors du moussage	43
1.4.1	La nucléation de bulles	43
1.4.2	La croissance des bulles	44
1.4.3	Modélisation du moussage en batch	44
1.4.4	Modélisation du moussage en continu	52
1.5	Conclusion et contexte	54

Ce chapitre *État de l'art* est composé de quatre grandes parties. La première est centrée sur les biopolymères et les différents types, leurs applications industrielles, ainsi que les biopolymères utilisés dans cette étude. La deuxième partie présente le procédé mis en œuvre dans cette étude : l'extrusion assistée par CO₂ supercritique. Une première section présente le procédé d'extrusion, une deuxième expose les fluides supercritiques, enfin, le couplage des deux est abordé dans une troisième section. La troisième partie est centrée sur le moussage des biopolymères par le procédé décrit précédemment. Pour finir, la dernière partie présente la modélisation du moussage assisté par CO₂ supercritique en distinguant les approches *batch* ou en continu.

1.1 Les biopolymères

1.1.1 Qu'est ce qu'un polymère ?

Un polymère est caractérisé par la répétition d'un très grand nombre de fois d'un même groupe d'atomes appelé motif constitutif. Le motif constitutif peut être soit de type monomère (unique) dans le cas d'une polymérisation simple (un homopolymère), soit de type motif unitaire dans le cas d'une polyaddition ou polycondensation de deux monomères distincts (un copolymère). Lorsque ces motifs sont mis bout à bout, ils forment une chaîne polymérique (cf. figure 1.1).

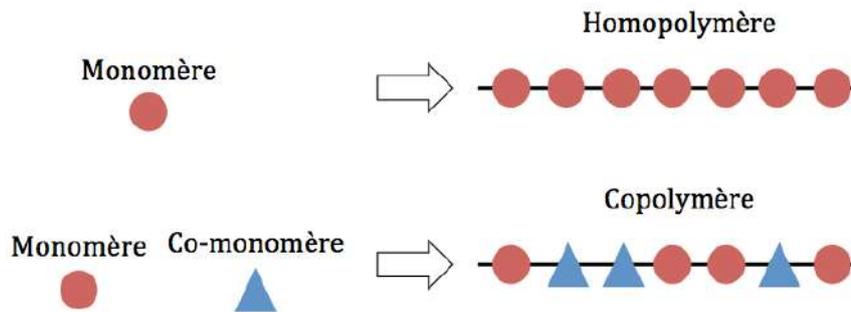


Figure 1.1 – Les monomères et polymères

Les unités (ou motifs constitutifs) peuvent être organisées de différentes manières : c'est la structure moléculaire. Ces structures peuvent être [Nigen2006] :

- linéaires : les unités sont positionnées les unes après les autres dans des chaînes plus ou moins longues,
- ramifiées : des petites chaînes latérales sont liées aux chaînes principales,
- tridimensionnelles : des chaînes principales reliées à des chaînes latérales forment ainsi un réseau fermé.

Les polymères sont classifiés en trois grandes catégories : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- Les thermoplastiques
Ils sont caractérisés par des chaînes macromoléculaires linéaires dues à l'association de monomères. Leur état est réversible sous des actions de chauffage et refroidissement [Naudin1995]. Les thermoplastiques peuvent être de deux types : amorphe ou semi-cristallin, ceci étant discuté plus en détails dans la partie suivante.
- Les thermodurcissables
Ils sont caractérisés par un réseau tridimensionnel et ils sont obtenus soit par polycondensation ou polymérisation de petites molécules dont toutes ou partie possèdent plus de deux sites réactifs, soit par réticulation de macromolécules linéaires. À l'inverse des thermoplastiques, une fois qu'ils sont dans leur forme finale, ils ne peuvent plus être modifiés [Naudin1995].
- Les élastomères
Ils présentent un comportement différent des deux types présentés précédemment : ils peuvent être très fortement étirés et reprendre leur forme d'origine [Naudin1995]. La température de transition vitreuse des élastomères est inférieure à la température ambiante.

1.1.2 Les principales propriétés des polymères

a. Structure moléculaire

i) Polymère amorphe

Un polymère est dans l'état amorphe lorsque l'assemblage des chaînes moléculaires qui le composent est désordonné. Une des spécificités d'un polymère amorphe est qu'il présente seulement une température de transition vitreuse (T_g). Lorsqu'il est en dessous de cette température, les chaînes de polymère sont immobiles, il est dans l'état vitreux, cassant. Inversement, au-delà de la T_g les chaînes de polymère peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres, il est dans l'état caoutchoutique [Nigen2006].

ii) Polymère semi-cristallin

Un polymère est dans un état semi-cristallin lorsque ses chaînes sont organisées et forment localement des réseaux cristallins [Fontanille2009]. Lorsqu'un polymère semi-cristallin est chauffé, sa structure va se désorganiser et le matériau devient fluide. Ce phénomène s'appelle la fusion et la température de fusion (T_f) est associée à cet état [Nigen2006]. Pour les polymères semi-cristallins, des zones cristallines coexistent avec des zones amorphes.

b. Comportement mécanique : déformations et modules

Les polymères présentent généralement trois types de comportement différents, lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement (sous l'action de sollicitations extérieures) [Ehrenstein2000] :

- Déformation élastique (instantanée, totalement réversible) : elle est observée lorsque les polymères sont soumis à des charges très faibles. Lors de l'application de la charge, la déformation augmente rapidement et elle s'annule lors de la suppression de la charge.
- Déformation visqueuse (dépendante du temps, irréversible) : contrairement à la déformation élastique, l'état d'origine n'est pas retrouvé après suppression de la charge.
- Déformation viscoélastique ou de relaxation (dépendante du temps, réversible) : c'est une combinaison des deux comportements précédents. La déformation augmente sous la charge jusqu'à atteindre une asymptote, et lors de la suppression de la charge, elle diminue rapidement au début, puis de plus en plus lentement, et finit par s'annuler.

En réalité, un polymère se comporte, simultanément, de façon élastique, viscoélastique et visqueuse sous sollicitation mécanique. La contribution des différentes composantes dépend, et de la structure du polymère, et du type de sollicitation (température, intensité, charges, durée,...) [Ehrenstein2000].

Dans le domaine élastique, les polymères peuvent être étudiés en utilisant la loi de Hooke : lorsqu'ils sont soumis à une contrainte σ , ils sont l'objet d'une déformation ϵ . Cette déformation est proportionnelle à la contrainte et ceci est exprimé par un module élastique. Selon le type de sollicitation, les modules prennent un nom différent, la table 1.1 les recensent [Chatain1993]. Dans cette table, F est la force, s la section de l'échantillon, P la pression hydrostatique, l la longueur de l'échantillon et Δl l'allongement, V le volume de l'échantillon et ΔV est la variation de volume, enfin $\tan \delta$ est le facteur d'amortissement aussi appelé facteur de perte.

Table 1.1 – Les modules selon le type de sollicitation

Sollicitation	Module	Contrainte	Déformation	Relation
Traction	Module d'Young E	$\sigma = F/s$	$\epsilon = \Delta l/l$	$E = \sigma/\epsilon$
Compression longitudinale	Module de compression longitudinale L	$\sigma = F/s$	$\epsilon = \Delta l/l$	$L = \sigma/\epsilon$
Compression isotrope	Module de compressibilité K	P	$\chi = -\Delta V/V$	$K = P/\chi$
Cisaillement	Module de Coulomb G	$\tau = F/s$	$\epsilon = \Delta l/l = \tan \delta$	$G = \tau/\epsilon$

c. Inconvénients liés à l'usage massif des polymères

La majorité des polymères présentent des masses volumiques très faibles. Par exemple, le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE), qui sont des polymères de grande consommation, ont une masse volumique inférieure à 1000 kg m^{-3} . Ceci entraîne de graves conséquences sur l'environnement par le fait qu'ils flottent : un article datant de 2014 fait état de plus de 5 trillions de pièces en plastique, pesant plus de 250 000 tonnes, répandues à la surface des océans [Eriksen2014].

En outre, le PP, le PE, le polystyrène (PS) ou encore le polyéthylène téréphtalate (PET) représentent plus de 62 % des matières plastiques utilisées en Europe aujourd'hui (chiffre cité par [PlasticsEurope2015]). Pour leur fabrication, 7 % des ressources mondiales en pétrole et en gaz sont utilisées [Williams2008]. Il est donc nécessaire de remplacer ces matériaux à base de produits fossiles par des biopolymères pour limiter l'empreinte environnementale.

d. Polymère alvéolaire

i) Définition d'un polymère alvéolaire

Pour obtenir un polymère alvéolaire (appelé mousse de plastique ou plastique expansé), il faut introduire du gaz dans une matrice de polymère.

Selon la norme ISO 472 (2013) un polymère alvéolaire, est un plastique dont la densité est diminuée par la présence de nombreuses petites cavités (ou alvéoles), communiquant entre elles ou non, et réparties dans toute la masse. Il peut avoir été formé soit chimiquement, lorsque les alvéoles ont été créées par des gaz engendrés par décomposition thermique ou par réaction chimique de ses constituants, soit mécaniquement, lorsque les alvéoles ont été formées par incorporation physique de gaz. Les cellules sont dites fermées (ou encore alvéoles fermées) si les alvéoles sont totalement closes par leur paroi et ne communiquent pas avec d'autres alvéoles. Au contraire, une alvéole ouverte (ou cellule ouverte) n'a pas sa paroi totalement close et communique donc avec d'autres alvéoles ou avec l'extérieur.

Le but de ce type de matériau est de permettre un allègement de structure tout en gardant les propriétés structurelles et en réduisant la quantité de matière utilisée, d'obtenir une amélioration du caractère isolant que ce soit phonique ou thermique et d'avoir des propriétés d'amortissement [Biron1993].

ii) Caractérisation spécifique des mousses

Les mousses sont classées selon :

- leur module de compression définissant le type de mousse : rigide, semi-rigide ou souple ;

- leur structure : la teneur en cellules ouvertes ou fermées, la présence d'une peau ou non ;
- les propriétés d'amortissement, d'isolation, de flottabilité, d'allègement de structure ou encore de filtration.

Les mousses sont caractérisées par leur densité apparente, ou masse volumique apparente en kg m^{-3} mesurée sur le volume total apparent. Le type d'alvéoles, ainsi que le diamètre et l'épaisseur des parois sont d'autres caractéristiques spécifiques des mousses [Biron1993].

1.1.3 Un biopolymère : une appellation pour trois définitions

Selon différentes définitions, un biopolymère peut être soit un polymère biodégradable soit un polymère biosourcé. Qui plus est, le fait qu'il soit biocompatible rentre également souvent dans cette définition de biopolymères.

a. Polymère biodégradable

La biodégradation est un processus naturel par lequel les molécules chimiques organiques sont converties en composés plus simples, minéralisés et redistribués par des cycles élémentaires tels que les cycles du carbone, de l'azote et du soufre [Chandra1998].

Selon la norme ISO 472 de 2013, un plastique dégradé est un plastique qui a été formulé de telle sorte qu'il soit susceptible de subir un changement significatif dans sa structure chimique sous des conditions d'environnement spécifiques, impliquant une perte de certaines propriétés (intégrité, poids, résistance mécanique...). La biodégradation est définie comme la dégradation causée par une activité biologique, en particulier par une action enzymatique, entraînant une modification significative de la structure chimique d'un matériau. Ceci peut se faire sous traitement aérobie (compostage) ou anaérobie (digestion) en présence de micro-organismes. Un polymère biodégradable est donc un polymère qui va subir un changement de ses propriétés sous une action biologique.

En parallèle de cette notion de biodégradabilité, la notion de compostabilité peut être pris en compte. Il est indiqué dans la norme ISO 472 de 2013, que la compostabilité est l'aptitude d'un polymère à être biodégradé dans un processus de compostage, c'est-à-dire dans un procédé aérobie destiné à produire du compost.

b. Polymère biosourcé

Un polymère biosourcé est un matériau qui est dérivé de ressources renouvelables [Weber2002]. Selon l'origine et la production, un polymère biosourcé peut être classé dans deux catégories :

- Catégorie 1 : polymères directement extraits/retirés de la biomasse (les polysaccharides tels que l'amidon et la cellulose ou des protéines comme la caséine et le gluten) [Weber2002].
- Catégorie 2 : polymères produits par synthèse chimique classique à l'aide de monomères d'origine biosourcée renouvelable (le poly(acide lactique) est un biopolyester polymérisé à partir de monomères d'acide lactique qui ont eux même été produits via la fermentation de glucide). Les polymères produits par des micro-organismes ou par des bactéries génétiquement modifiées appartiennent également à cette catégorie, c'est le cas des polyhydroxyalkanoate [Weber2002].

La figure 1.2 représente les diverses origines des polymères biosourcés. La catégorie 1 est située sur la gauche avec l'extraction directe et la catégorie 2 est située sur la droite avec la fermentation ou l'hydrolyse.

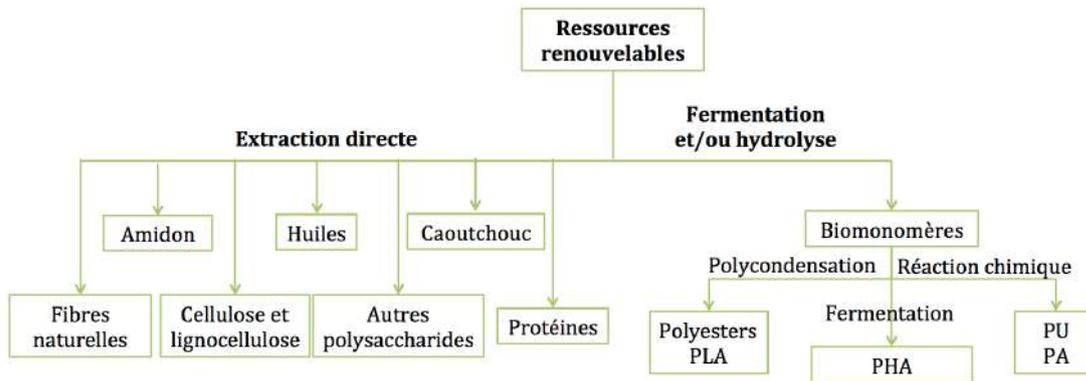


Figure 1.2 – Les différentes origines des polymères biosourcés (adapté de [Weber2002] et [Jarroux2008])

c. Polymère biocompatible

BLACK [Black2005] a défini la biocompatibilité comme la capacité d'un matériau à fonctionner avec une réponse d'hôte appropriée dans une situation spécifique. Un biomatériau est quant à lui, un matériau destiné à l'interface avec un système biologique pour traiter, ou pour remplacer un tissu, un organe ou une fonction du corps humain.

d. Liens entre l'origine du polymère et sa dégradation

Il est intéressant de relier l'origine du polymère à son aptitude à être biodégradé comme le présente la figure 1.3. Les polymères traditionnels et de grande consommation que sont le PP, PE et PS appartiennent à la famille des polymères pétro-sourcés et non-biodégradables. Certains polymères comme la polycaprolactone (PCL) sont quant à eux pétro-sourcés mais sont biodégradables. La PCL est, de plus, biocompatible ce qui permet de l'utiliser pour des applications médicales. Industriellement, l'éthylène biosourcé est produit à partir d'éthanol par un procédé de déshydratation chimique [Shen2010]. Il est donc maintenant possible de produire du polyéthylène biosourcé à partir d'éthylène biosourcé. Dans la nature, de nombreuses plantes produisent de l'éthylène lorsque leurs fruits mûrissent. De plus, cet éthylène biosourcé peut être utilisé pour la production de PET ou de PS biosourcés car c'est un intermédiaire majeur pour la fabrication de ces polymères [Shen2010]. Enfin, certains polymères extraits de la biomasse sont à la fois biosourcés et biodégradables ce qui leur donne un attrait grandissant pour des applications industrielles. Par exemple, le poly(acide lactique) (PLA) appartient à cette catégorie et est également biocompatible ce qui permet de l'utiliser dans de nombreuses applications allant du domaine médical à l'emballage alimentaire.

Les biopolymères sont en train d'émerger sur le marché et sont le futur de la plasturgie. Nova-Institut GmbH [Carus2017] s'est intéressé à la production de bioplastiques en Europe comme cela est présentée sur la figure 1.4. Il est observé qu'une croissance significative de la production de biopolymères, et donc de leur utilisation, est attendue chaque année. Il est intéressant de noter que le type de biopolymère le plus utilisé correspond aux polymères biosourcés, non biodégradables. Ceci s'explique notamment grâce à la possibilité de produire aisément de l'éthylène biosourcé et donc du polyéthylène biosourcé. En l'utilisant pour remplacer le polyéthylène pétrochimique, ceci présente l'avantage de n'engendrer aucune modification des propriétés ou des procédés de mise en œuvre.

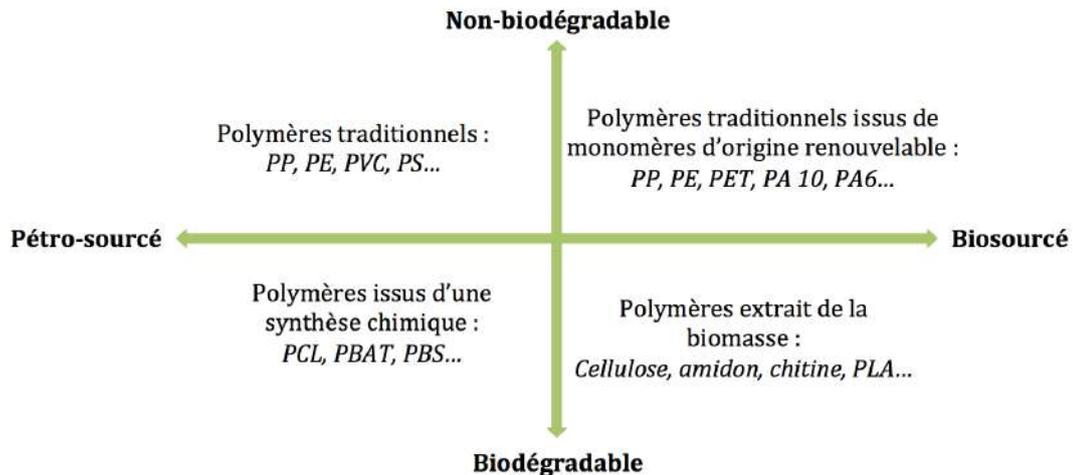
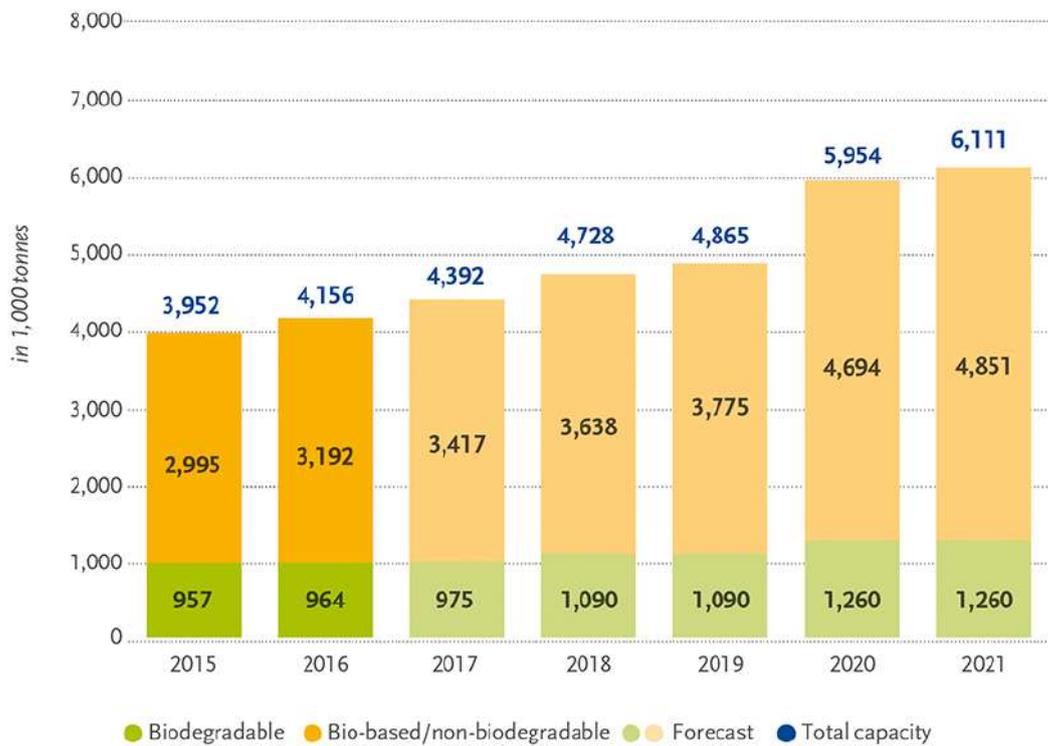


Figure 1.3 – Les différentes familles de biopolymères (adapté de [Soroudi2013])

1.1.4 Les applications possibles des biopolymères

La section précédente a permis de décrire les différentes familles de biopolymères. Selon l'origine et la biodégradabilité du matériau, plusieurs applications pourraient profiter de ces biopolymères. Dans ce paragraphe sont cités certains biopolymères et leurs applications possibles.

- La polycaprolactone (PCL), est obtenu à partir de ressources issues du pétrole, mais est un polymère biodégradable. En étant mélangé à de l'amidon cela permet d'obtenir un matériau à bas prix, qui pourrait être utilisé en tant que sac poubelle [Siracusa2008]. Ce polymère étant biocompatible, il est également possible de développer des systèmes implantables de libération contrôlée de médicaments [Gunatillake2003 ; Sabir2009].
- Les polyhydroxyalcanoates (PHAs), qui sont eux biodégradables, biosourcés et biocompatibles, pourraient être utilisés comme récipients (bouteilles) pour des boissons non-gazéifiées ou comme emballage de fromages [Weber2002]. Par ailleurs, les PHAs sont de plus en plus utilisés dans de nombreuses applications de niche allant de la médecine à l'agriculture [Hottle2013 ; Salerno2015]. Par exemple, le poly(3-hydroxybutyrate) poly(3HB) ou le poly(3-hydroxybutyrate- co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est étudié pour être utilisé dans des applications du domaine médical (*scaffold* pour aider à la régénération nerveuse et de la peau, administration de médicaments) ou encore comme additif alimentaire [Babu2013].
- Le poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) appartient à la catégorie des polymères biodégradables ayant l'approbation de la *Food and Drug Administration* (FDA) pour l'utilisation clinique chez l'homme [Gunatillake2003]. Ceci permet son utilisation dans les systèmes de libération contrôlés sous forme de microsphères pour des applications thérapeutiques [Salerno2015] ou encore en tant que matériau de suture dégradable [Babu2013].
- Les polyéthylènes biosourcés sont commercialisés sous divers grades permettant d'être utilisés dans l'emballage alimentaire, la cosmétique, l'automobile ou encore pour la fabrication de jouets [Shen2010].
- Le poly(acide lactique) (PLA), est utilisé en Europe, Japon et aux États-unis en tant que polymère d'emballage alimentaire pour produits à durée de conservation courte comme les fruits et légumes, ou encore comme récipients de glace, salade et film *blister* [Ahmed2011 ; Auras2004]. Étant biocompatible, c'est un candidat idéal pour des dispositifs de fixation



Source: European Bioplastics, nova-Institute (2016).
 More information: www.bio-based.eu/markets and www.european-bioplastics.org/market

Figure 1.4 – La production européenne de bioplastiques d'après [Carus2017]

orthopédique. Des études se sont portées sur sa capacité à être utilisé comme *scaffold* pour le développement de dispositifs de reconfiguration ou de renforcement des ligaments pour remplacer les fibres non dégradables [Nair2007]. De plus, le PLA présente des propriétés comparables au polystyrène (PS) et pourrait le remplacer dans des applications où il est sous forme moussée telles que dans l'emballage, le rembourrage, la construction ou encore l'isolation thermique et acoustique [Nofar2014b].

- L'amidon est également un polymère biosourcé, biodégradable et biocompatible, il présente l'avantage d'être abondant dans la nature car il peut être obtenu à partir de pommes de terre ou de céréales comme le blé, le maïs et le riz [Jarroux2008]. L'amidon peut être utilisé en tant que matériau biodégradable, de plus, s'il a une haute teneur en amylose, il peut être mis sous forme de film solide [Amass1998]. Lorsqu'il est thermoplastique (l'amidon thermoplastique (TPS)), il est généralement mélangé à d'autres polymères pour être utilisé pour des films, des matériaux rigides, des emballages et des mousses [Babu2013 ; Hottle2013]. Étant biocompatible, il a été étudié comme dispositif d'implant orthopédique et ciments osseux ou encore pour l'administration de médicaments lorsqu'il est mélangé à d'autres biopolymères [Babu2013].

1.1.5 Les biopolymères utilisés dans cette étude

Dans cette étude, il a été choisi de travailler avec le poly(acide lactique) PLA et avec l'amidon. Leurs propriétés et la raison de ce choix sont détaillées par la suite.

a. Le poly(acide lactique) : un biopolymère prometteur

Le PLA est produit à partir de l'acide lactique. L'acide lactique (en nomenclature systématique acide 2-hydroxypropanoïque) est une molécule chirale simple qui existe sous forme de deux stéréoisomères, L(+)-acide lactique et D(-)-acide lactique [Gupta2007] (cf. figure 1.5). La majorité de l'acide lactique est obtenue par fermentation bactérienne des glucides [Auras2004]. En général, la source carbonée de ces fermentations est constituée de sucres, tels que le glucose et le maltose issus de l'hydrolyse enzymatique de l'amidon du maïs ou de pommes de terre, ou du saccharose extrait de la canne à sucre ou de la betterave ou encore de lactose issu du lactosérum [Auras2004].

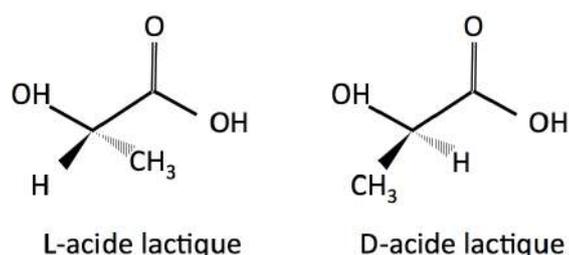


Figure 1.5 – Les isomères de l'acide lactique [Ahmed2011]

Il existe trois méthodes différentes pour obtenir le polymère poly(acide lactique). Elles sont représentées sur la figure 1.6 [Auras2004] :

1. Polymérisation par condensation directe
2. Condensation déshydratante azéotropique
3. Polymérisation par formation de lactide

La méthode de polymérisation par formation de lactide est la méthode la plus utilisée car elle permet d'avoir un polymère avec un haut poids moléculaire. À partir de la fermentation du glucose, le L-acide lactique, le D-acide lactique ou un mélange des deux sont pré-polymérisés pour obtenir un poly(acide lactique) intermédiaire à faible masse moléculaire. Il est ensuite transformé catalytiquement en mélange de lactides. Le lactide peut exister sous trois formes selon les isomères d'acide lactique (cf. figure 1.7) : L-lactide (deux molécules de L-acide lactique), D-lactide (deux molécules de D-acide lactique) et *meso*-lactide (une molécule de L-acide lactique et une molécule de D-acide lactique). Enfin, une polymérisation par ouverture de cycle des lactides est effectuée et permet d'avoir un PLA avec un poids moléculaire contrôlé [Auras2004 ; Gupta2007]

Le PLA existe donc sous trois formes : le poly-L-acide lactique pur (PLLA), le poly-D-acide lactique pur (PDLA) et le poly-D,L-acide-lactique (PDLLA) [Lasprilla2012]. Les PLLA avec une teneur supérieure à 90 % de L-acide lactique tendent à être semi-cristallins, tandis que, lorsque cette teneur est inférieure, le polymère tend à être amorphe. La température de transition vitreuse du PLA dépend du poids moléculaire ainsi que de la teneur en L-, D- et D,L-lactide [Lim2008]. Dans la littérature, il est trouvé que la température de transition vitreuse varie entre 54 et 63 °C [Lim2008]. Le PLA peut cristalliser sous trois formes (α , β et γ) selon la composition en L- et en énantiomères D,L-. La structure α est plus stable, avec une température de fusion T_f de l'ordre de 185 °C, par rapport à la structure β qui a une T_f de 175 °C [Auras2004]. La présence de *meso*-lactide dans la structure du PLA peut diminuer la température de fusion de près de 50 °C. En général, la température de fusion se situe entre 130 et 170 °C [Lim2008]. La table 1.2, issue

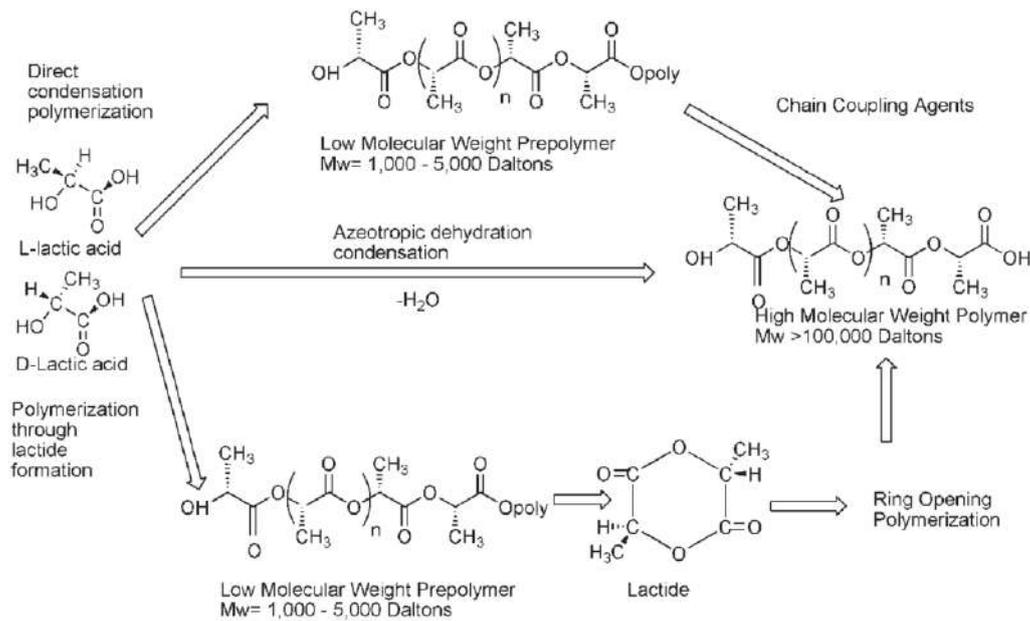


Figure 1.6 – Les méthodes de synthèse pour l’obtention d’un PLA à haut poids moléculaire [Auras2004]

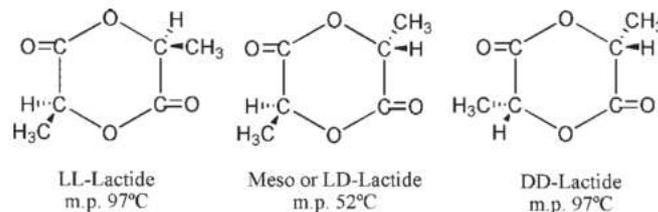


Figure 1.7 – Les isomères du lactide [Auras2004]

de la publication de SHAO et al. [Shao2015], montre les différentes températures de fusion de certains PLLA et PDLA en fonction de leur poids moléculaire moyen. Avec l’augmentation du poids moléculaire moyen, la température de fusion augmente. La présence des différents lactides aura également une influence sur la cinétique de cristallisation du PLA. De plus, pour ce type de polymère, l’effet de l’histoire thermique est extrêmement significatif : il a été montré dans la littérature que le PLA présente un comportement de cristallisation complètement différent lorsqu’il est refroidi à partir de la masse fondue (cristallisation à l’état fondu) ou chauffé à partir du solide (cristallisation froide) [Pantani2010].

Le PLA est connu comme étant sensible à la dégradation lorsqu’il est dans des conditions d’humidité. Ceci peut mener à une réduction rapide du poids moléculaire qui affecte les propriétés finales du matériau, telles que la résistance mécanique [Signori2009]. Il est donc préférable de sécher le matériau avant son utilisation [Lim2008]. À titre d’exemple, le PLA peut être séché pendant 4 heures à 40 °C ou pendant 0.6 heure à 100 °C [Lim2008]. Dans leur publication, SIGNORI et al. [Signori2009] ont étudié l’influence du séchage sur les propriétés du PLA. Ils ont observé que d’appliquer un séchage et de travailler sous azote permettait de limiter la dégradation

code ^a	$M_n(\text{GPC})$ (kg/mol)	PDI	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
L4	3.8	1.2	133.8	58.7
L8	7.8	1.2	158.1	67.3
L15	14.7	1.2	165.6	67.0
L23	23.3	1.3	171.3	69.5
L32	32.0	1.5	174.1	65.9
L39	39.4	1.6	172.9	56.8
L50	50.0	1.4	176.3	58.5
L70	69.8	1.7	175.8	53.2
L100	100.3	1.8	175.6	44.0
D5	4.6	1.3	145.8	60.6
D7	7.2	1.1	157.6	62.8
D14	14.4	1.3	166.8	69.1
D22	22.3	1.4	170.3	65.3
D31	31.2	1.1	173.5	61.9
D42	41.7	1.1	174.9	64.6
D52	52.1	1.5	175.2	62.3
D67	67.4	1.8	176.9	50.4
D102	102.2	1.6	177.5	48.2

Table 1.2 – Les propriétés de certains PLLA et PDLA d’après [Shao2015] : L faisant référence au PLLA et D faisant référence au PDLA, le chiffre après L ou D étant le poids moléculaire moyen. *code* faisant référence au type d’échantillon, M_n le poids moléculaires moyen en nombre, *PDI* la distributions de masse moléculaire, T_m la température de fusion et ΔH_m l’enthalpie de fusion

du poids moléculaire. Cependant, les auteurs ont également observé sur les signaux DSC que le séchage et le fait de travailler sous azote n’influençaient pas le comportement thermique.

Le PLA, étant obtenu à partir de l’acide lactique, est biosourcé. De plus, il se dégrade principalement par hydrolyse, après plusieurs mois d’exposition à l’humidité. La dégradation se produit en deux étapes. Tout d’abord, la scission non enzymatique aléatoire de la chaîne des groupes ester conduit à une réduction du poids moléculaire. Dans une deuxième étape, le poids moléculaire est réduit jusqu’à ce que l’acide lactique et les oligomères à faible poids moléculaire soient naturellement métabolisés par des micro-organismes pour produire du dioxyde de carbone et de l’eau [Auras2004; Lasprilla2012].

Le PLA est biocompatible et il est utilisé en tant que matériel d’implantation chirurgicale et de système d’administration de médicaments. Étant biorésorbable, il peut également être utilisé comme *scaffold* poreux pour la croissance de tissu [Lasprilla2012].

b. L’amidon : une matière première abondante et peu coûteuse

L’amidon est un polymère de glucose issu de ressources renouvelables comme le maïs, le blé, la pomme de terre ou encore le riz. Il peut se présenter sous la forme de deux α -D-glucane : l’amylose et l’amylopectine. Les structures de ces molécules sont visibles sur la figure 1.8. Selon l’origine de la plante, la teneur entre ces deux molécules varie entre 20 et 30 % pour l’amylose contre 70 à 80 % pour l’amylopectine. L’amylose est un polymère linéaire avec des résidus glucosyles liés en α (1-4) tandis que l’amylopectine est un polymère ramifié avec des résidus glucosyles liés en α (1-4) et α (1-6) [Jarroux2008; Lu2009; Zhang2014]. Dans la nature, l’amidon est présent sous forme de grains de forme sphérique ou ellipsoïdale avec une dimension variant entre 0,1 et 200 μm

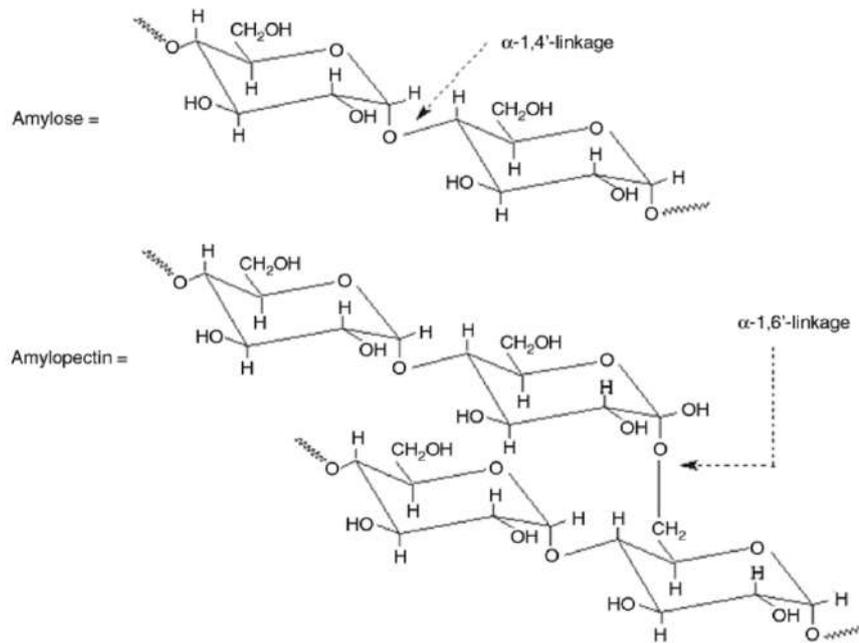


Figure 1.8 – Les structures moléculaires de l'amylose et de l'amylopectine [Lu2009]

[Wyart2007]. La taille est généralement comprise entre 5 et 20 μm . Les grains d'amidon natifs sont assemblés sous forme de structures semi-cristallines (alternance entre régions amorphes et cristallines).

L'amidon est hydrophile. Les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau froide. Cependant lorsque l'eau est chauffée au-delà de 60 $^{\circ}\text{C}$, ils gonflent et subissent un processus de transition, pendant lequel l'amylose et l'amylopectine s'échappent jusqu'à ce que les grains se décomposent en mélange de polymères en solution. Cette transformation est connue comme étant la gélatinisation de l'amidon [Zhang2014].

L'amidon natif n'est pas considéré comme un polymère thermoplastique car il présente de fortes liaisons de type hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires. Cependant, lorsque l'amidon est soumis à du cisaillement et à des hautes températures en présence de plastifiant (par exemple l'eau, le sorbitol ou le glycérol), il se comporte alors comme un thermoplastique. Les plastifiants servent ici à détruire la structure du grain de l'amidon en cassant ces fortes liaisons. La matière ainsi récupérée est de l'amidon thermoplastique (*thermoplastic starch* : TPS) [Zhang2014].

L'amidon est totalement biodégradable. Il peut être hydrolysé en glucose sous l'action de micro-organismes et d'enzymes, puis métabolisé en eau et dioxyde de carbone [Lu2009].

Présentant une bonne biocompatibilité, il peut être utilisé en tant que matériau médical pour l'ingénierie des tissus osseux ou encore l'administration de médicaments [Lu2009].

Cependant, du fait de ses faibles propriétés mécaniques et de sa faible résistance à la vapeur d'eau, l'utilisation de l'amidon thermoplastique est actuellement un challenge. Mélanger le TPS à d'autres polymères pourrait être une solution d'amélioration de ces propriétés [Lu2009; Zhang2014].

c. Pourquoi mélanger l'amidon à du PLA ?

Historiquement, l'amidon était mélangé au PLA pour réduire le prix de celui-ci tout en conservant la biodégradabilité [Jacobsen1996 ; Park2000]. Dans l'étude de PARK et al. [Park2000], les auteurs ont observé les différences entre l'ajout d'amidon natif et d'amidon gélatinisé dans du PLA. Il est apparu qu'une meilleure adhésion interfaciale était observable entre le PLA et l'amidon gélatinisé. BATTEGAZZORE et al. [Batteggazzore2014] ont ajouté entre 10 et 30 % d'amidon de maïs au PLA. Ils ont observé une diminution de la perméabilité à l'oxygène du PLA et ils ont expliqué cela par une augmentation de la cristallinité du PLA, qui se révèle moins perméable à l'oxygène. Étonnamment, les auteurs ont trouvé une bonne adhésion entre le PLA et l'amidon. Il est effectivement important de prendre en compte qu'avec le comportement hydrophile de l'amidon natif et le comportement hydrophobe du PLA, il peut y avoir un problème de compatibilité dû à une faible interaction interfaciale [Lu2009]. Utiliser de l'amidon thermoplastique est préférable. Lorsque l'amidon est gélatinisé, cela va en effet réduire la taille des granules et surmonter les fortes interactions des molécules d'amidon en présence d'eau et d'autres plastifiants, il est donc mieux dispersé dans d'autres polymères [Ning2008].

MARTIN et AVÉROUS [Martin2001] ont observé une faible affinité entre le PLA et le TPS, causant une perte des propriétés mécaniques en comparaison avec les matières pures. LI et al. [Li2011a] ont de leur côté étudié la biodégradation d'un mélange PLA / TPS. Ils ont tout d'abord observé que le taux de dégradation du TPS était supérieur à celui de l'amidon natif du fait de sa structure amorphe. Ils ont également observé que la réalisation d'un mélange à 50PLA/50TPS permettait d'améliorer le taux de dégradation du TPS pur grâce à une augmentation de la surface. De leur côté, TEIXEIRA et al. [Teixeira2012] ont étudié la faisabilité d'un matériau mélangeant du PLA avec un amidon thermoplastique issu de bagasse de manioc. Ils ont observé que l'ajout de TPS au PLA permettait d'en réduire le coût, mais que la résistance et le module à la traction étaient diminués. Les analyses microscopique et thermique ont indiqué un faible niveau d'interaction entre les composants.

Ajouter un agent compatibilisant permet d'améliorer les mélanges à base de PLA et TPS. HUNEULT et al. [Huneault2007] ont choisi de travailler avec du PLA greffé par de l'anhydride maléique (PLA-g-AM) comme agent compatibilisant pour le mélange PLA / TPS. Ils ont observé que d'ajouter du PLA-g-AM permettait d'améliorer la ductilité. L'allongement à la rupture des mélanges modifiés était de l'ordre de 100 à 200 % alors que pour les mélanges non-modifiés et le PLA seul, cet allongement est seulement de l'ordre de 5 à 20 %. Ceci est dû à un mélange plus homogène et par le fait que les particules de TPS sont plus petites. Un fort allongement à la rupture a été obtenu seulement lorsque la teneur en glycérol, le plastifiant de l'amidon, était supérieure à 36 %. Dans l'étude de ARROYO et al. [Arroyo2010], il a été choisi d'ajouter de l'argile montmorillonite pour voir son influence sur les propriétés d'un mélange PLA ou PLA-g-AM avec du TPS. Il a été observé que l'argile avait une forte affinité avec le TPS. Une diminution de l'allongement à la rupture a été observée avec l'ajout de la montmorillonite et il a été postulé que l'argile se situait préférentiellement à l'interface des mélanges et pourrait réduire l'interaction entre les phases de PLA et de TPS, ce qui entraînerait un transfert de contraintes plus faible de la matrice PLA à la phase dispersée TPS. Pour NING et al. [Ning2008], la plastification du TPS s'est faite avec du formamide et du glycérol. Il a été montré que d'ajouter le formamide permettait d'améliorer la compatibilité notamment lors des essais mécaniques. Dans l'étude de AYANA et al. [Ayana2014], l'objectif était d'améliorer les propriétés de l'amidon. Les auteurs ont choisi d'utiliser des nano-argiles (montmorillonite de sodium) dans leur mélange PLA / TPS. Malgré l'immiscibilité inhérente entre les constituants du mélange, l'action des nano-argiles a permis d'améliorer les propriétés mécaniques du TPS dans les nanocomposites PLA / TPS / argile. Son effet sur le mélange a conduit à considérer la montmorillonite de sodium comme

un agent de compatibilisation. En raison de son exfoliation extensive, les plaquettes d'argile dispersées ont renforcé le système avec succès. Une meilleure résistance à l'absorption d'eau a été obtenue pour les mélanges en comparaison avec le TPS seul, grâce à l'action du PLA hydrophobe. Pour IOVINO et al. [Iovino2008], l'objectif est d'observer la biodégradation aérobie d'un composite PLA/TPS/fibre de coco avec ou sans agent couplant PLA-g-AM. Les résultats ont montré que le TPS semblait être le matériau le plus sensible à la biodégradation, et le mélange composé de 75 % de PLA et de 25 % de TPS avait un niveau plus élevé de biodégradation que le PLA seul. Les auteurs ont expliqué que ceci était probablement dû aux domaines de TPS préférentiellement attaqués par les micro-organismes. Les fibres semblaient jouer un rôle secondaire dans le processus, ce qui a été confirmé par les faibles différences de biodégradation par rapport au mélange PLA/TPS. Avec l'ajout de l'agent compatibilisant, le composite a montré une biodégradation plus faible.

Le moussage de mélange PLA / amidon a été également étudié dans la littérature. Pour PREECHAWONG et al. [Preechawong2005], l'objectif était d'améliorer les propriétés de l'amidon en ajoutant du PLA. Il a été trouvé que l'ajout de PLA contribue à favoriser la résistance à l'absorption d'eau et a amélioré la résistance à la traction finale et l'allongement à la rupture des mousses. ZHANG et al. [Zhang2007a; Zhang2007b] ont préparé des mousses en utilisant de l'eau comme agent moussant. Des taux d'expansion de plus de 50 ont été obtenus. L'ajout de PLA a considérablement amélioré la résistance à l'eau ainsi que la capacité de récupération des mousses, en particulier dans des conditions d'humidité élevée. HAO et al. [Hao2008] ont fabriqué des mousses de PLA / amidon à l'aide de CO₂. Il a été observé que plus le temps de saturation était long, plus la densité de la mousse était faible et plus les cellules étaient grandes. De plus, le CO₂ a permis d'améliorer la stabilité thermique du mélange PLA / amidon. WANG et al. [Wang2014] ont fabriqué des mousses de PLA avec un retardateur de flamme à base de phosphore (FR) et d'amidon (St) en tant qu'agent naturel de carbonisation. L'ajout d'amidon à des teneurs de 1 à 5 % a augmenté l'indice limite d'oxygène jusqu'à 30,6 % et a également amélioré les propriétés antidérapantes des mousses PLA / FR / St. Le taux d'expansion est compris entre 2 et 11.

1.1.6 Conclusion : les biopolymères, les matières de demain

Comme nous venons de le voir, les biopolymères peuvent être utilisés dans des applications très spécifiques telles que dans le domaine du médical, mais aussi dans des applications plus conventionnelles, telles que l'emballage. *Danone* a par exemple co-créé la *Bioplastic Feedstock Alliance* avec le *WWF* pour utiliser des plastiques issus de ressources renouvelables. *Biofutura* commercialise de la vaisselle jetable ou des sacs poubelles biodégradables et biosourcés à base de PLA. Il est maintenant possible de trouver des particules de calage (ou chips de calage) 100 % biodégradables et biosourcées à partir d'amidon.

De plus, le fait de mélanger deux biopolymères ensemble permet d'optimiser les propriétés des mélanges et ainsi de pouvoir concurrencer les polymères traditionnels déjà bien implantés sur le marché. La figure 1.9 montre la comparaison de modules d'élasticité en traction pour différents polymères et mélanges de polymères. Il apparaît effectivement que de mélanger des polymères permet de moduler les propriétés du mélange selon le type de polymère utilisé et le pourcentage. Il est donc réaliste de penser que l'utilisation des biopolymères va croître fortement dans les années à venir en substitution comme en complément des polymères pétro-sourcés. Ils peuvent être considérés comme les matières de demain.

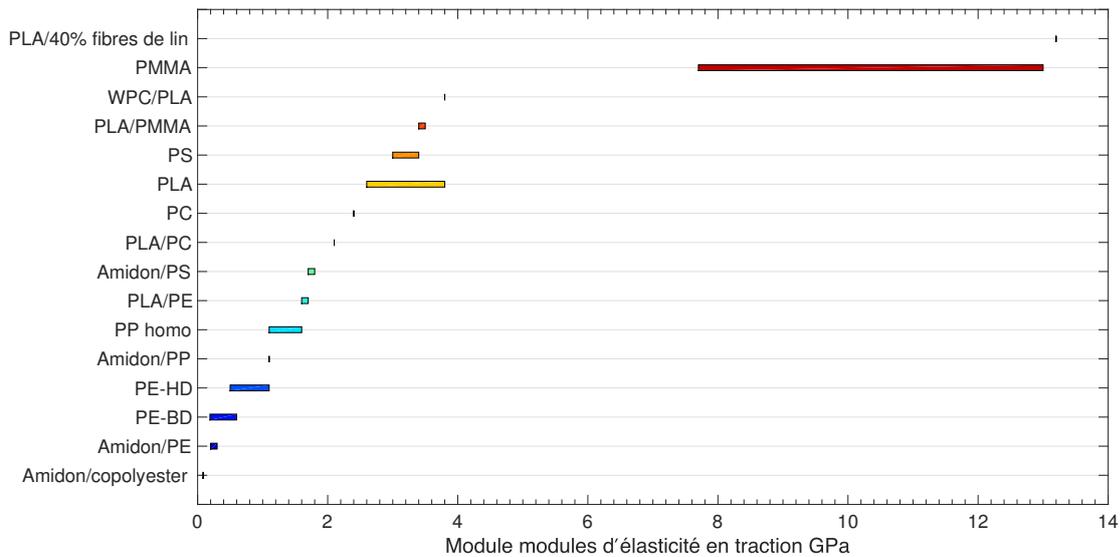


Figure 1.9 – Des modules d'élasticité en traction (GPa) pour certains polymères et mélanges selon [Biron2014]

1.2 L'extrusion assistée par CO₂ supercritique

1.2.1 L'extrusion : un procédé continu de mise en forme

L'extrusion est un procédé permettant de fondre une matière et de la mettre en forme en traversant une filière. Ce procédé se base sur la rotation d'une vis sans fin (vis d'Archimède) à l'intérieur d'un fourreau cylindrique chauffé. La principale fonction de l'extrudeuse est donc de convoyer la matière, de la fondre et de la mettre en pression pour ensuite traverser la filière donnant la forme finale. Ce procédé est utilisé dans de nombreux domaines et avec de nombreux matériaux : l'alimentaire (fabrication de pâtes à base de semoule, eau,...), la construction (fabrication de profils de fenêtre en aluminium ou de tuyaux à base de plastique) ou encore dans la pharmacie (dispersion d'actifs dans des matrices polymériques).

L'avantage principal de ce procédé est qu'il est continu et permet donc la production de quantité importante.

Selon le nombre de vis tournant dans l'extrudeuse, celle-ci est déclinée en deux types : une extrudeuse mono-vis ou une extrudeuse bi-vis. Industriellement, l'extrudeuse mono-vis est la plus répandue du fait de sa simplicité, sa polyvalence et son coût de fabrication moins important. L'extrudeuse bi-vis est préférée pour mélanger des polymères ou pour les matières sensibles à l'échauffement [Nigen2006]. Une différence notable concernant le remplissage est observable entre les deux types : la bi-vis peut fonctionner en n'étant que partiellement remplie.

a. L'extrusion mono-vis

Comme son nom l'indique, dans le procédé mono-vis, une seule vis tourne dans le fourreau cylindrique chauffé.

Trois zones phénoménologiques ont été identifiées dans l'extrudeuse et correspondent à trois zones géométriques [Vergnes2002] qui sont visibles sur la figure 1.10 :

- La zone d'alimentation :

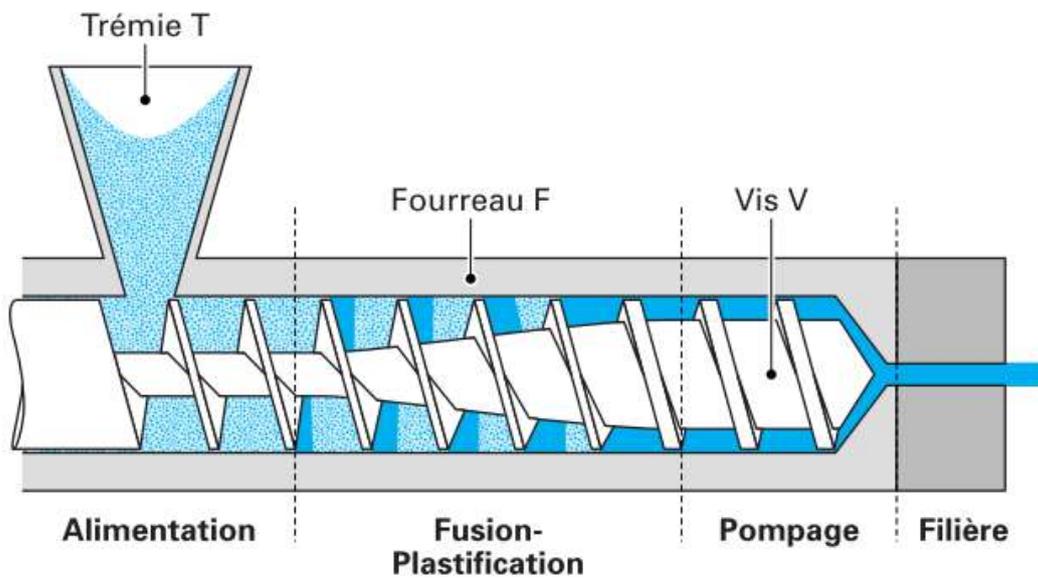


Figure 1.10 – Schéma d'une extrudeuse mono-vis [Vergnes2002]

- État du polymère : le polymère est entièrement solide.
- Géométrie de la vis : la profondeur du chenal entre les filets est constante.
- Fonction : cette zone permet de convoyer le solide. Les forces de frottement entre le polymère, le fourreau et la vis, vont conditionner le déplacement du solide. Il est généralement décrit par la loi de Coulomb.
- La zone de fusion :
 - État du polymère : dans cette zone coexistent du polymère encore solide et du polymère fondu.
 - Géométrie de la vis : le corps de la vis est conique, la profondeur du chenal diminue donc progressivement. En règle générale, la zone de compression s'apparente à cette zone de fusion.
 - Fonction : cette zone a une importance fondamentale. Au passage de cette zone, le polymère passe de l'état solide à l'état fondu. Contrôler cette zone permet d'obtenir un produit homogène, sans infondus et exempt de dégradation.
- La zone de pompage :
 - État du polymère : le polymère est totalement fondu.
 - Géométrie de la vis : la profondeur du chenal est constante, mais plus faible qu'en zone d'alimentation.
 - Fonction : cette zone permet de porter le polymère à la pression nécessaire pour assurer l'écoulement dans la filière au débit voulu.

b. L'extrusion bi-vis

Dans le procédé d'extrusion bi-vis, deux vis tournent dans un fourreau formant une section ayant la forme d'un 8. Selon la position relative des vis et leur sens de rotation, les dispositifs peuvent être très différents.

Les deux critères principaux pour classer les systèmes sont les suivants :

- Le sens de rotation : les vis sont dites co-rotatives si elles tournent dans le même sens et contra-rotatives si elles tournent en sens inverse l'une de l'autre.
- L'interpénétration : les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une pénètre plus ou moins profondément dans le chenal de la vis voisine. Dans le cas contraire, les vis sont dites tangentes ou non interpénétrées.

Ces quatre types de vis sont représentés sur la figure 1.11. Si les deux vis ont leurs axes parallèles, elles sont de types parallèles, sinon elles sont de types coniques (pour les systèmes contra-rotatives).

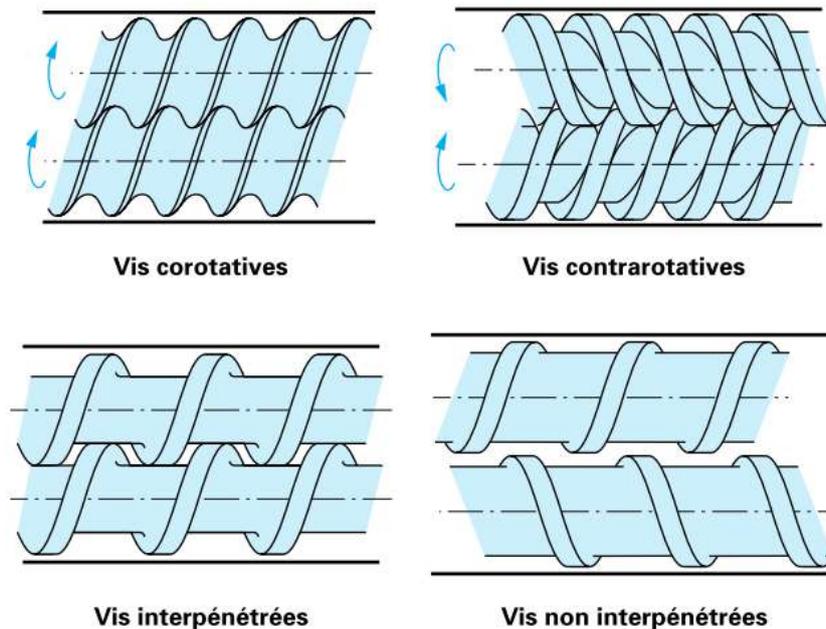


Figure 1.11 – Les différentes configurations des extrudeuses bi-vis [Vergnes2001]

L'extrudeuse bi-vis possède les mêmes zones fonctionnelles qu'une extrudeuse mono-vis mais avec des spécificités :

- Le convoyage : le transport solide a lieu grâce à l'effet de déplacement positif des vis interpénétrées, qui agissent comme une pompe à engrenage. En conséquence, le transport solide peut se faire en l'absence de remplissage complet des chenaux de vis et la plupart des machines bi-vis fonctionnent en n'étant que très partiellement remplies.
- La fusion : le mécanisme de fusion est très rapide en extrudeuse bi-vis, il n'existe donc pas de séparation ordonnée entre la phase solide et la phase fondue.
- L'écoulement à l'état fondu : l'avancée du polymère fondu se fait grâce au déplacement des vis.

c. Les filières

La filière permet de donner la forme finale requise du produit. Elle peut être de forme plus ou moins complexe, et le produit peut subir d'autres traitements après son passage [Vergnes2008].

Plusieurs types de filières existent pour des applications diverses :

- Filières de gaines : elles permettent de fabriquer des films de faible épaisseur et sont utilisées en extrusion-soufflage.

- Filières de tubes : elles permettent de créer des tubes allant de quelques millimètres de diamètre à des diamètres de 2 mètres.
- Filières de plaques : elles sont utilisées pour produire des produits plats (films ou plaques) allant de 0,2 à 25 millimètres d'épaisseur sur des largeurs allant du centimètre au mètre.
- Filières de profilés : elles permettent de réaliser des formes de géométrie complexe comme les huisseries de fenêtres.
- Filières de câblerie : elles sont utilisées pour l'isolation de câbles électriques.

1.2.2 Les fluides supercritiques : des solvants verts

a. Qu'est ce qu'un fluide supercritique ?

Tout corps pur se trouve à l'état liquide, solide ou gazeux. Un fluide est dans une phase supercritique, lorsque sa pression et sa température sont supérieures aux valeurs critiques (P_c est la pression critique et T_c la température) (cf. figure 1.12). Dans cette région, le fluide présente un comportement intermédiaire entre celui de l'état liquide et de l'état gazeux. Les fluides supercritiques présentent une densité proche de celle des liquides, un coefficient de diffusivité intermédiaire à celui des liquides et des gaz, et une faible viscosité proche de celle des gaz [Perrut1999].

Le dioxyde de carbone supercritique, noté CO₂-sc, est le fluide supercritique le plus souvent utilisé car il présente de nombreux avantages : non toxique, non polluant, non inflammable, largement disponible à de très hauts degrés de pureté et à des coûts modérés. De plus, son état supercritique est facilement atteignable ($T_c = 31$ °C, $P_c = 73,8$ bar) et il peut être éliminé d'un système par une simple dépressurisation [Nalawade2006].

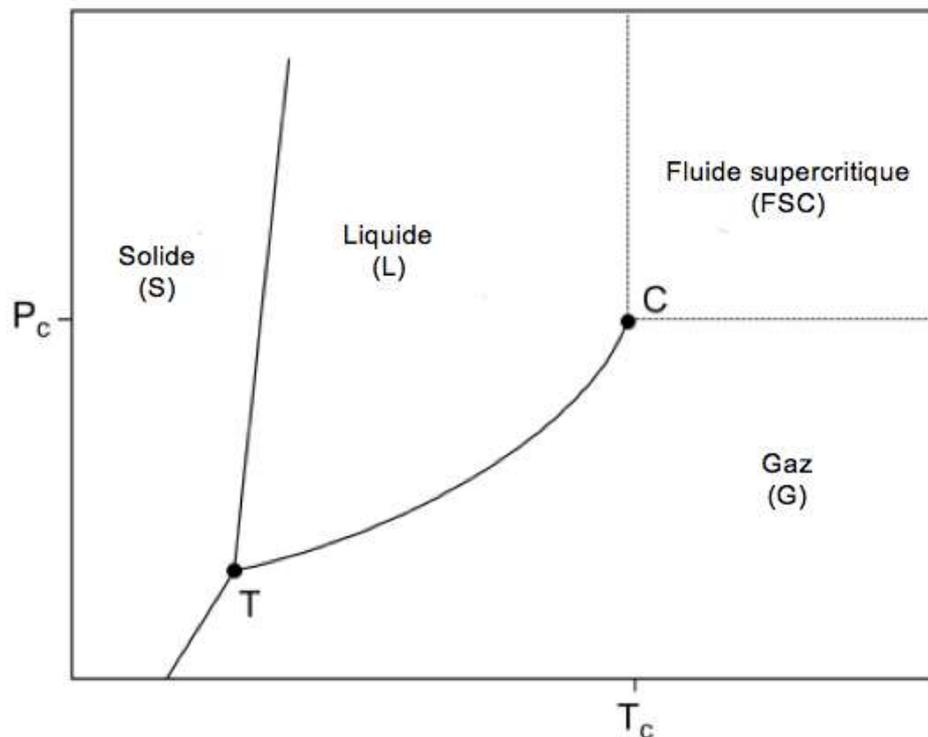


Figure 1.12 – Diagramme de phases d'un corps pur avec T) le point triple et C) le point critique

b. L'utilisation du CO₂ supercritique avec les polymères

Le CO₂ supercritique est aussi un bon solvant pour de nombreux composés non-polaires. Lors de son utilisation avec des polymères, le CO₂ dissous permet de réduire la viscosité du polymère fondu grâce à une augmentation du volume libre. C'est donc un plastifiant. NALAWADE et al. [Nalawade2006] ont recensé dans leur publication les applications du CO₂ avec les polymères :

- La modification du polymère : lors de la dissolution du CO₂ dans un polymère, ceci facilite la diffusion d'autres composés dans la matrice. Il joue ici le rôle d'un "porteur" d'espèces chimiques actives [Nalawade2006].
- La réalisation d'un mélange de polymères : pour réaliser un mélange de polymères par nature immiscibles, deux méthodes sont couramment utilisées : la méthode non-réactive et la méthode réactive.
 - Dans la méthode non-réactive, les polymères A et B immiscibles sont mélangés à l'état fondu et forment deux phases. La phase B est dispersée sous forme de gouttelettes dans la phase A, qui elle, est continue. En adaptant la viscosité entre les deux phases (B/A), il est possible de sélectionner la taille de la phase dispersée : plus B/A est grand, plus les gouttelettes sont grandes. L'utilisation du CO₂ permet donc de réduire la viscosité des polymères grâce à son effet plastifiant et joue un rôle direct sur la taille des gouttelettes [Nalawade2006].
 - Dans la méthode réactive, un réactif est solubilisé dans le CO₂ et avec le gonflement du polymère hôte par CO₂, le réactif diffuse dans le polymère hôte [Nalawade2006].
- La réalisation d'un composite : pour la réalisation d'un composite, le CO₂ supercritique permet d'améliorer la dispersion d'un composé dans un polymère hôte [Nalawade2006].
- La réalisation de particules : plusieurs méthodes existent pour la réalisation de particules assistée par CO₂ supercritique :
 - RESS (*Rapid Expansion of a Supercritical Solution*)
 - GAS (*Gas Anti-Solvent*)
 - SAS (*Supercritical Anti-Solvent*)
 - PGSS (*Particle from Gas Saturated Solutions*)

Une comparaison des différentes méthodes est donnée dans la table 1.3.

Table 1.3 – Comparaisons entre les différents procédés de mise en forme de particules [Nalawade2006]

	RESS	GAS/SAS	PGSS
Procédé	Semi-continu	Semi-continu	Continu
Quantité de gaz	Élevée	Moyenne	Basse
Solvant organique	Non	Oui	Non
Pression	Élevée	Moyenne	Moyenne

- La polymérisation : l'intérêt d'ajouter du CO₂ supercritique lors du procédé de polymérisation est que celui-ci va diminuer la viscosité et va donc diminuer la résistance au transfert de masse. Ceci permet d'améliorer la conversion et a une influence sur la masse moléculaire [Nalawade2006].

- Le moussage micro-cellulaire : le moussage micro-cellulaire de polymère peut être mis en œuvre en *batch* (procédé non-continu) ou en mode continu (procédé d'extrusion). Dans les deux cas, le CO₂ est injecté dans le polymère fondu. Avec la dépressurisation, les instabilités thermodynamiques créent la supersaturation du CO₂ dissous dans la matrice et la nucléation cellulaire a lieu [Nalawade2006].

c. Caractérisation des binaires CO₂ / polymère de cette étude

i) Le binaire CO₂ / PLA

MAHMOOD et al. [Mahmood2014] ont déterminé la solubilité du CO₂ et le comportement PVT (pression-volume-température) du PLA grâce à une balance à suspension magnétique (MSB). Dans cette étude, trois PLA avec différents teneurs en D-acide lactique ont été testés à trois températures différentes (180, 190 et 200 °C) et à cinq pressions différentes (entre 6,89 et 20,68 MPa). Ils ont observé qu'avec l'augmentation de la température, le gonflement et la solubilité diminuaient, tandis qu'avec l'augmentation de la pression, un effet inverse sur le gonflement et la solubilité était observé (cf. figure 1.13 pour la solubilité). En effet, avec l'augmentation de la température, les chaînes du polymère sont plus mobiles ce qui entraîne une augmentation du volume libre et du volume spécifique. De plus, avec l'augmentation de la pression, la densité du CO₂ augmente et provoque une pénétration plus importante de molécules de CO₂ dans le PLA, ce qui mène à une augmentation du gonflement et de la solubilité. Il n'a pas été observé d'influence de la teneur en D-acide lactique. Des résultats similaires ont été obtenus par LI et al. [Li2006] qui ont observé que la solubilité pouvait monter jusqu'à des valeurs de 20 %.

SARIKHANI et al. [Sarikhani2015] ont observé une diminution de la tension interfaciale du PLA sous CO₂-sc avec l'augmentation de la pression (entre 3,45 et 13,79 MPa) et de la température (entre 143 et 168 °C) grâce à la méthode de la goutte pendante. À haute pression, la dépendance de la tension interfaciale avec la température diminue en raison d'une réduction de la solubilité dans le CO₂ à des températures élevées.

NOFAR et al. [Nofar2014a] ont étudié l'influence du CO₂ dissous sur le comportement thermique du PLA. Ils ont observé que la vitesse de cristallisation augmente avec la quantité de CO₂ et la diminution en D-acide lactique du PLA. Le taux de cristallinité est aussi affecté par la pression de CO₂. Sous basse pression de CO₂, le taux de cristallinité du PLA augmente avec des faibles vitesses de refroidissement et cela est dû à la dominance de la croissance cristalline. Au contraire, lorsque la pression en CO₂ est élevée, le nombre de noyaux cristallins provoque l'enchevêtrement des molécules de PLA ce qui retarde la croissance des cristaux. Le taux de cristallinité est donc réduit. Il a également été constaté que la température de transition vitreuse et la température de cristallisation diminuent sous l'effet plastifiant des molécules de CO₂. Des résultats similaires ont été observés par YU et al. [Yu2008].

La dépendance à la température de la diffusion du CO₂ est illustrée sur la figure 1.14. Cette figure de BAO et al. [Bao2006] montre que la diffusion augmente avec l'augmentation de la température selon une relation linéaire. En appliquant une loi de type Arrhenius entre la diffusion et la température, les auteurs ont déterminé une énergie d'activation de diffusion de 36,7 kJ mol⁻¹.

ii) La binaire CO₂ / amidon

À l'opposé du PLA, le binaire CO₂ / amidon est peu étudié dans la littérature. MULJANA et al. [Muljana2011] ont cependant étudié la solubilité du CO₂ dans l'amidon. Ils ont utilisé dans cette étude de l'amidon de pommes de terre (NPS) ainsi que de l'amidon de pommes de terre acétylé (SA) qui a été préparé en faisant réagir du NPS avec de l'anhydride acétique (AAH) et de

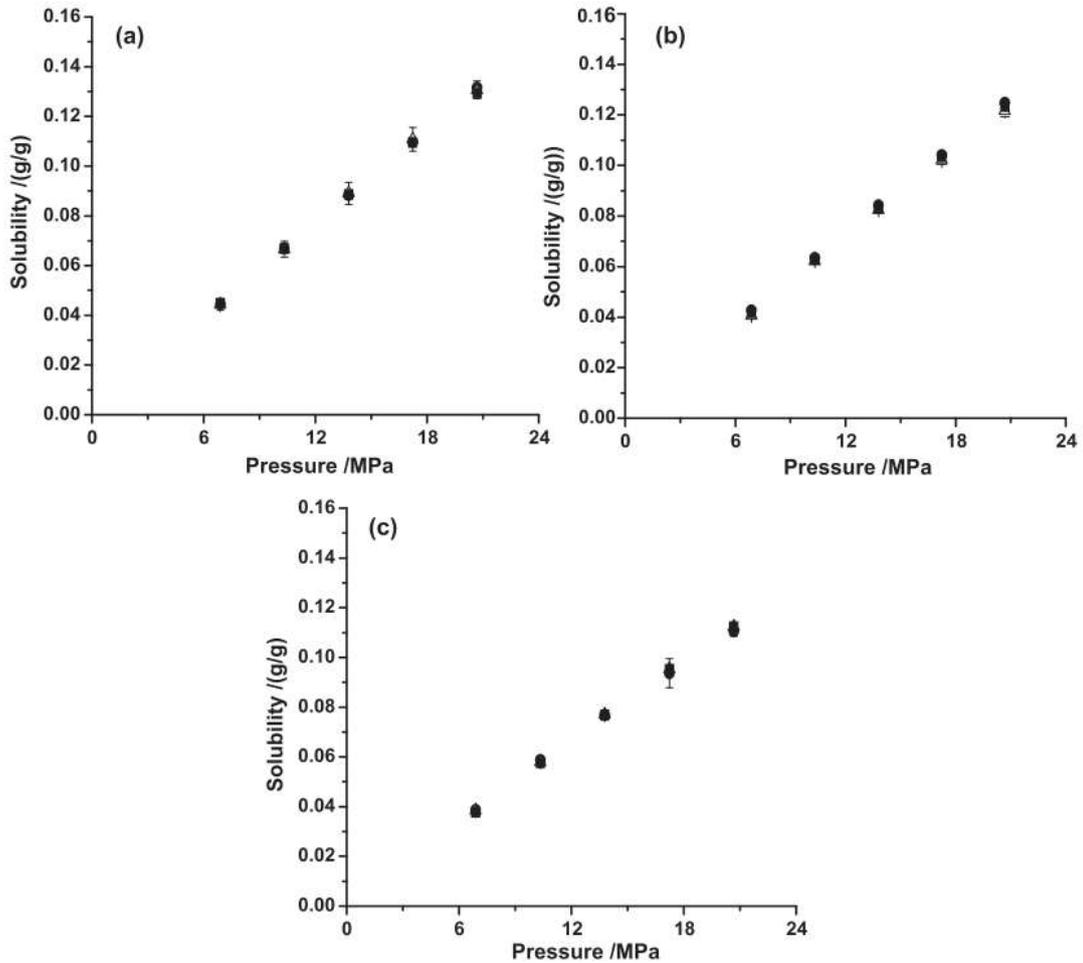


Figure 1.13 – La solubilité du CO₂ dans différents PLA d'après MAHMOOD et al. [Mahmood2014] : a) 453 K, b) 463 K, c) 473 K, avec ● PLA 3001D, △ PLA 8051D et ■ PLA 4060D

l'acétate de sodium (NaOAc) comme catalyseur. Il a été observé que la solubilité dans l'amidon de pommes de terre était très dépendante de la température et de la pression. À 50 °C, pour des pressions inférieures à 8,2 MPa, la solubilité augmente jusqu'à une teneur de 3,1 %, mais en dessous de cette pression, la solubilité chute brusquement. Ceci a été expliqué par le fait qu'à basse pression, le CO₂ dissous agit comme plastifiant des anneaux de croissance amorphe de l'amidon, ce qui implique une augmentation du volume libre et donc favorise le gonflement et la solubilité. Au contraire, aux hautes pressions, l'effet de compression commence à dominer et donc la solubilité diminue. Pour l'amidon de pommes de terre acétylé, la solubilité augmente puis diminue légèrement à partir de 10 MPa. À 120 °C la solubilité augmente linéairement avec la pression et est plus élevée dans le SA que dans le NPS.

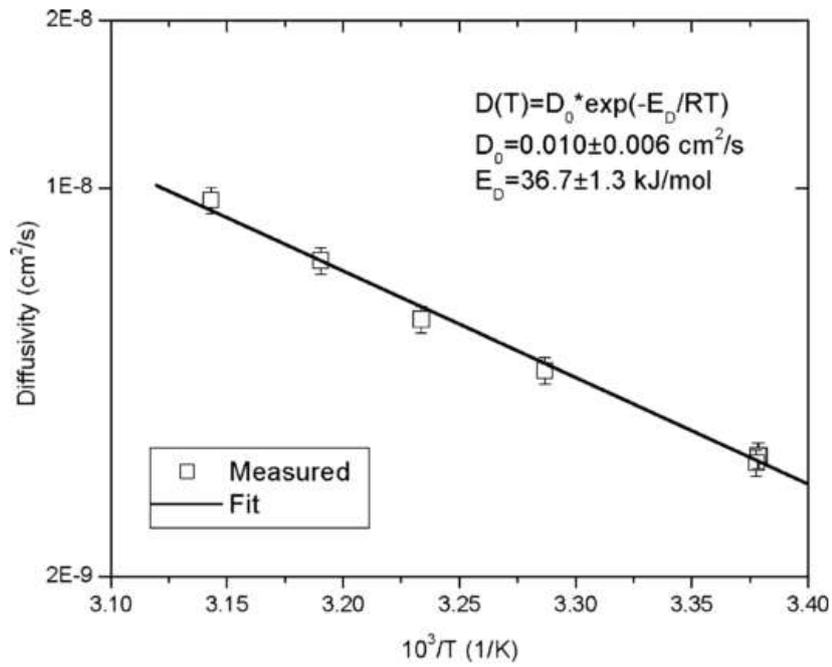


Figure 1.14 – La diffusion du CO₂ dans le PLA d’après BAO et al. [Bao2006]

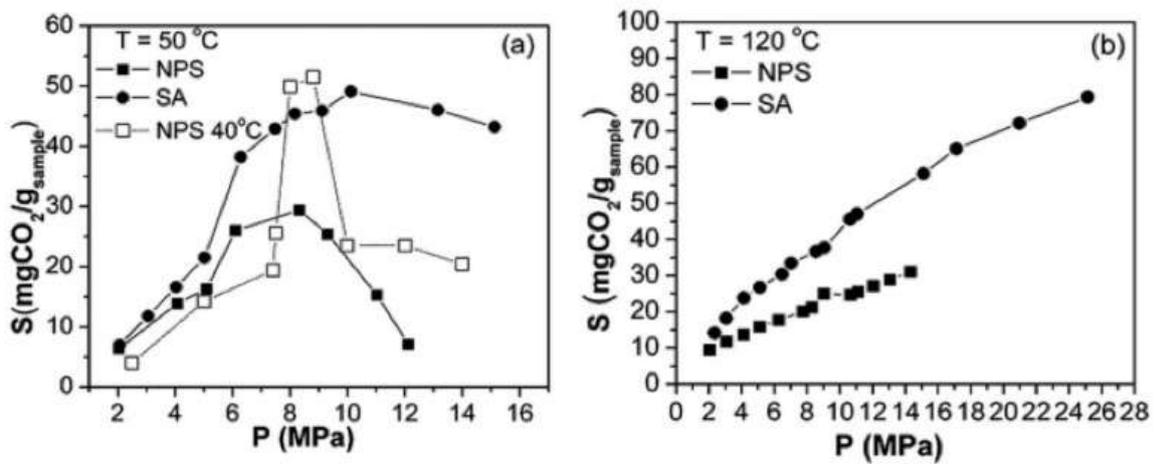


Figure 1.15 – La solubilité du CO₂ dans l’amidon d’après MULJANA et al. [Muljana2011]

1.2.3 Le couplage du procédé d'extrusion et du CO₂ supercritique

Cette partie de l'état de l'art se base sur une *review* que nous avons publiée en 2017 dans *The Journal of Supercritical Fluids* [Chauvet2017b] et en reprend les éléments essentiels.

a. Principe et dispositif expérimental

Combiner l'extrusion, procédé continu permettant la formulation et la mise en forme de matériaux, avec le CO₂ supercritique offre de nombreux avantages. Le CO₂ étant un plastifiant, cela permet de diminuer les températures de mise en œuvre dans l'extrudeuse et de limiter les contraintes mécaniques subies par le polymère. En outre, le CO₂ va jouer le rôle d'un agent d'expansion en sortie d'extrudeuse, ce qui va permettre de créer de la porosité et de conduire à des produits expansés. En faisant varier les conditions opératoires, selon la quantité de CO₂ et la température, il est possible de faire varier la morphologie de la mousse obtenue [Sauceau2011].

Techniquement parlant, il suffit de relier une extrudeuse à une pompe seringue alimentée en CO₂ (cf. figure 1.16). Les étapes suivantes ont lieu pendant la mise en œuvre [Sauceau2011] :

- Alimentation en polymère,
- Fusion du polymère et développement des propriétés rhéologiques,
- Injection du CO₂ pressurisé dans le polymère fondu,
- Dissolution du CO₂ dans le polymère fondu pour obtenir un mélange à une seule phase,
- Nucléation, croissance et coalescence de bulles dans la filière créées par les instabilités thermodynamiques lors du saut de pression,
- Expansion et stabilisation de la structure en sortie d'extrudeuse.

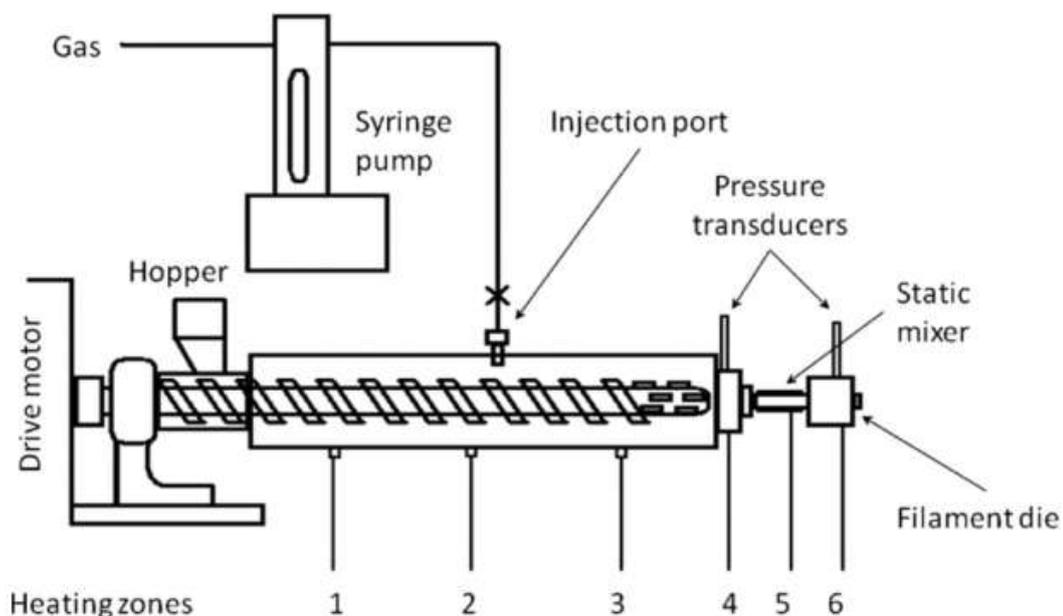


Figure 1.16 – Schéma d'un système expérimental [Matuana2013]

Les deux types d'extrudeuses peuvent être utilisés en extrusion-moussage assistée par CO₂ supercritique. Dans le cas de l'utilisation d'une extrudeuse mono-vis, il est courant d'ajouter des

bagues de restriction entre chaque section de l'extrudeuse pour empêcher le CO_2 de remonter par la trémie. Ceci impose une augmentation de pression et de cisaillement qui crée une étanchéité dynamique avec le polymère fondu (SAUCEAU et al. [Bocz2016; Common2014; Common2015; Le Moigne2014; Nagy2012; Nikitine2009; Vigh2014]). Pour avoir un meilleur mélange, il est également possible de passer par un système d'extrusion en tandem. Par exemple, PARK et ses co-auteurs [Keshtkar2014; Lee2005; Wang2012] utilisent ce genre de système représenté sur la figure 1.17. Ce système est constitué d'une première extrudeuse avec une vis de mélange, une deuxième extrudeuse avec une vis de refroidissement, une pompe à engrenages, un échangeur de chaleur contenant des mélangeurs statiques et une filière. La première extrudeuse permet de plastifier le polymère et de dissoudre l'agent gonflant. La pompe à engrenages fournit le débit qui est indépendant de la température et de la pression. La deuxième extrudeuse permet un mélange supplémentaire et commence le refroidissement, enfin l'échangeur de chaleur élimine la chaleur restante.

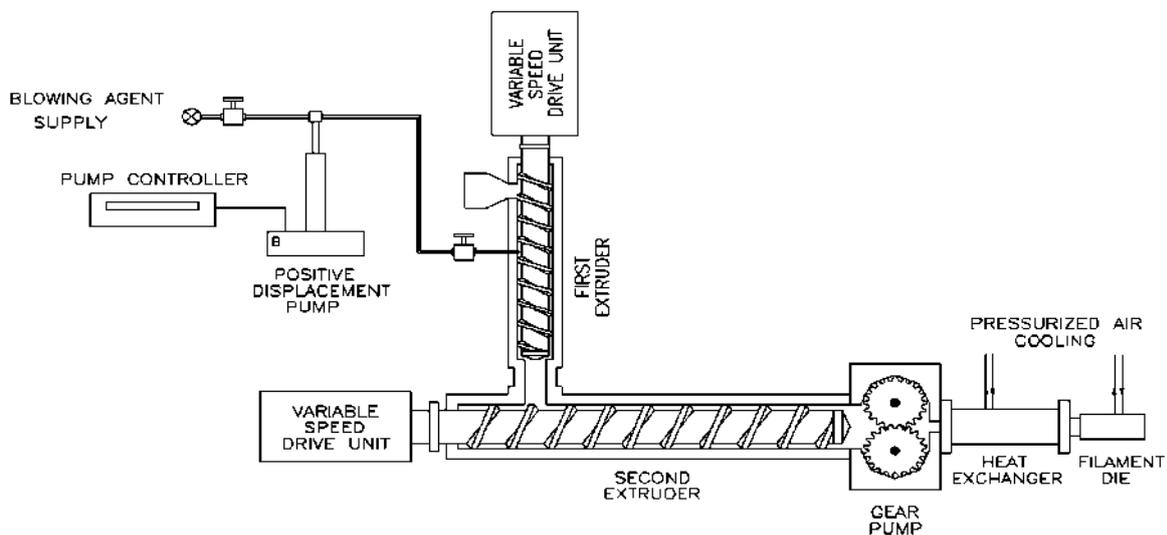


Figure 1.17 – Schéma d'un système d'extrusion tandem utilisé par PARK et al. [Keshtkar2014; Lee2005; Wang2012]

Dans le cas de l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis, il est courant d'ajouter une paire d'éléments à pas de vis inversé, située en amont du point d'injection de l'agent moussant, pour créer une étanchéité dynamique à l'état fondu et pour maintenir une forte pression de CO_2 dans la dernière partie de l'extrudeuse [Mihai2007; Mihai2009; Mihai2010].

Pour améliorer le mélange distributif et dispersif, et pour améliorer la sorption et la dissolution du CO_2 dans le polymère fondu, un mélangeur statique peut être installé avant la filière. MATUANA et al. [Matuana2010; Matuana2013] et PILLA et al. [Pilla2009; Pilla2010] utilisent un dispositif d'amélioration de diffusion (mélangeur statique Omega FMX8441S). LE MOIGNE et al. ainsi que COMMON et al. [Common2014; Le Moigne2014] utilisent un mélangeur statique composé de quatre éléments de mélange de 17 mm de diamètre (SMB-H 17/4, Sulzer). Pour MIHAI et al. [Mihai2007; Mihai2009; Mihai2010], le choix s'est porté sur l'ajout d'une pompe à engrenages pour assurer une haute pression en sortie d'extrudeuse. Pour contrôler la pression de sortie, une buse à restriction à deux trous peut être montée comme dans l'étude de RIZVI et al. [Rizvi1995] ou en contraignant la section transversale du canal dans une filière "maison" au moyen d'une tige centrale comme pour VIGH et al. [Vigh2014].

b. L'importance du choix de la filière sur la densité cellulaire

Lors de la mise en place d'un système expérimental, le choix de la filière est à prendre en considération. Le saut de pression dans la filière a un effet sur la densité cellulaire due à l'instabilité thermodynamique créée. PARK et al. [Park1995] ont observé avec du polystyrène que la densité cellulaire augmentait avec l'augmentation du saut de pression pour une même quantité de gaz. Cette même équipe a mis en évidence que le saut de pression était seulement déterminé par la géométrie de la filière et que ceci avait donc un effet sur la densité cellulaire, indépendamment de la concentration en CO₂ injectée ou la teneur en agent nucléant [Xu2003]. ALAVI et al. [Alavi2005] ont observé des résultats similaires pour des mousses à base d'amidon : la densité cellulaire augmente tandis que le diamètre des bulles diminue avec une diminution du diamètre de la filière qui mène à une augmentation du saut de pression. En outre, ils ont observé dans cette étude que le taux d'expansion augmentait avec la diminution du diamètre de la filière. Ils ont expliqué ce phénomène par le fait qu'avec l'augmentation du nombre de bulles, moins de CO₂ s'échappe et donc, une plus grande quantité de gaz est disponible pour la diffusion et la création de porosité.

c. Influence des conditions opératoires sur la porosité

Le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique a été fortement étudié dans la littérature ces dernières années. Il a été montré que le taux d'expansion ou encore le type de porosité étaient dépendants de la température [Naguib2004 ; Park1998]. En effet, avec une température de filière trop haute, une perte de CO₂ est présente ce qui limite l'expansion de la mousse. En diminuant la température de la filière, la surface de la mousse est plus rapidement solidifiée et retient le CO₂ (cf. figure 1.18). Par ailleurs, avec la diminution de la température, la diffusion du gaz à la surface du polymère diminue et donc plus de gaz reste dans la mousse pour contribuer à son expansion. Cependant, une diminution trop importante de la température de filière pénalise l'expansion. Effectivement, avec une température de filière trop faible, la surface de l'extrudat devient trop rigide et donc limite l'expansion [Park1998]. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, cette rigidification de la surface est souvent apparentée à de la cristallisation [Naguib2004].

Par ailleurs, il a été observé que la température en amont de la filière avait également une influence : elle permet de diminuer la coalescence des cellules grâce à une augmentation de la résistance à l'état fondu [Park1997].

La teneur en CO₂ joue également un rôle clé. Avec la diminution de la température, la viscosité du polymère augmente ce qui peut mener à des augmentations de pression au sein de l'extrudeuse. Ajouter plus de CO₂ dans l'extrudeuse permet de plastifier le polymère et donc de réduire la viscosité et la pression, ce qui autorise à travailler à température plus basse [Lee2005 ; Wang2012].

Les études de la littérature ont, en outre, montré que la température de la filière a un effet sur le type de porosité de la mousse, la figure 1.18 en est une représentation graphique d'après LEE et al. [Lee2005]. Entre la zone 1 et la zone 2, avec la diminution de la température, il peut être observé que la teneur en cellules ouvertes augmente. Dans ces zones là, l'épaisseur des parois cellulaires est faible ce qui mène à une ouverture des cellules [Lee2005 ; Park2005]. Avec une plus forte diminution en température (zone 3), la teneur en cellules ouvertes diminue, car il y a une augmentation de la résistance à l'état fondu [Lee2005 ; Park2005].

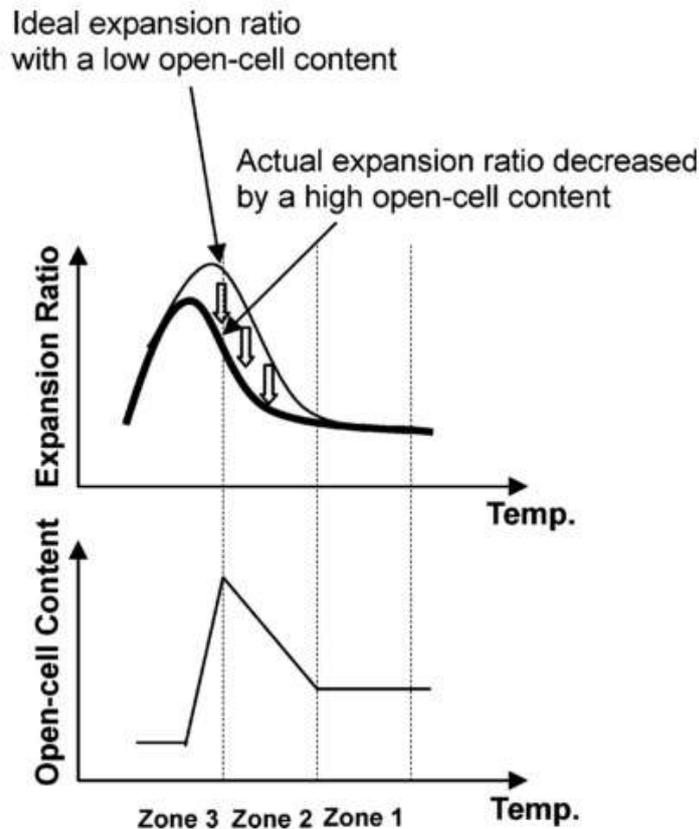


Figure 1.18 – L'influence de la température de filière sur le taux d'expansion et la teneur en cellules ouvertes LEE et al. [Lee2005]

d. Intérêt et applications

Ce type de système est beaucoup étudié dans la littérature parce qu'il constitue une alternative avantageuse à des procédés industriels plus classiques. Par exemple dans le domaine de l'alimentaire, il pourrait remplacer l'extrusion à la vapeur pour créer des produits expansés et riches en nutriments. Dans ce procédé, l'eau agit comme un plastifiant et un agent gonflant. Les températures sont souvent hautes (entre 130 et 170 °C) et la teneur en humidité est comprise entre 13 et 20 % en masse. Ces conditions ne permettent pas d'utiliser des ingrédients sensibles [Sauceau2011]. L'utilisation d'un fluide supercritique à la place de l'eau est une option prometteuse pour utiliser des molécules thermo-sensibles.

Dans le domaine pharmaceutique, l'extrusion à chaud (*hot melt extrusion*) est utilisée pour la fabrication de diverses formes galéniques comme les suppositoires, implants, comprimés [Breitenbach2002]. Cette technique permet d'améliorer la solubilité des substances actives faiblement solubles et donc leur biodisponibilité [Shah2013]. Un des principaux inconvénients de cette technique est qu'elle implique des hautes températures et des contraintes mécaniques fortes. Le CO₂, diminuant la viscosité des matières, permet de travailler à plus basse température et limiterait donc la dégradation des molécules du principe actif [Vigh2014].

Dans le domaine de la plasturgie, les plastiques expansés (ou mousses) sont fabriqués à l'aide d'agent chimique gonflant (CBA) ou à l'aide d'agent physique gonflant (PBA). Un agent chimique gonflant va se décomposer sous hautes températures et va relâcher du gaz comme de l'azote, du

monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone [Han1976]. L'inconvénient majeur de ce type de produit est qu'il nécessite de hautes températures de mise en œuvre et que des résidus restent dans la matière [Zhang2011]. Les agents physiques gonflants sont des gaz comme les n-pentane ou dichlorotetrafluoroéthane (un CFC), introduits dans le fourreau de l'extrudeuse [Han1976]. Le problème avec ce type de CFC est qu'ils sont nocifs pour la couche d'ozone [Zhang2011]. Les fluides supercritiques, comme le CO₂ constituent donc des alternatives avantageuses pour le moussage de plastique.

1.2.4 Conclusion : un procédé propre qui élargit le champ d'application du procédé d'extrusion

L'extrusion assistée par CO₂ supercritique est ce que l'on peut appeler un procédé propre pour la création de produits expansés. Les produits isolants de la gamme *Styrodur*® de chez *BASF* sont produits grâce à ce procédé. Ce procédé peut être utilisé dans le domaine de la pharmacie, de l'alimentation ou encore de la plasturgie, car il pourrait remplacer des techniques déjà existantes en amenant des améliorations, notamment la possibilité de travailler avec des molécules plus fragiles. Dans ces trois domaines, des biopolymères sont utilisés. Il est donc très intéressant de coupler ce procédé avec ce type de matériau : créer des matériaux "verts" avec un procédé "vert".

1.3 L'extrusion-moussage des biopolymères à l'aide du CO₂

Cette partie est découpée en deux sections. La première section est centrée sur le moussage du PLA, ce polymère biosourcé, biodégradable et biocompatible. Il a beaucoup été étudié dans la littérature, car c'est un biopolymère prometteur et il présente une bonne solubilité avec le CO₂. La deuxième est centrée sur le moussage d'autres biopolymères pouvant être utilisés dans le milieu de la plasturgie, de l'industrie pharmaceutique ou encore de l'alimentaire. L'effet de la température sur la qualité du moussage n'est pas abordé ici car il a déjà été explicité dans la section 1.2.3 c. (voir page 29) : avec la diminution de la température, la porosité augmente jusqu'à une température optimale, puis elle diminue à cause d'une augmentation de la résistance à l'état fondu.

Cette partie de l'état de l'art se base sur l'article de synthèse que nous avons publié en 2017 dans *The Journal of Supercritical Fluids* [Chauvet2017b].

1.3.1 L'extrusion-moussage du PLA : un des biopolymères les plus étudiés

La table 1.4 est issue de la publication de CHAUVET et al. [Chauvet2017b] et synthétise les informations disponibles dans la littérature sur l'extrusion-moussage du PLA et d'autres polymères pouvant être utilisés dans la plasturgie en indiquant les grades de polymères, le type d'extrudeuse ou encore la gamme de température.

a. Influence des paramètres opératoires sur la structure et la porosité des mousses extrudées

NOFAR et PARK [Nofar2014b] ont récemment publié une *review* sur le moussage du PLA. Il est notamment indiqué dans ce papier qu'un des inconvénients majeurs lors du moussage de ce polymère est sa faible résistance à l'état fondu. Améliorer la cinétique de cristallisation avec des

allongeurs de chaînes ou ajouter des nanoparticules permet d'améliorer l'aptitude au moussage du PLA.

Un brevet a été publié en 2005 [Cink2005], et décrit ce procédé avec le PLA. Dans ce brevet il est indiqué que dans l'extrudeuse, un mélange de polymère fondu avec entre 5 et 15 % en masse de CO₂ est formé. Ce mélange est ensuite extrudé à travers une filière, zone où la pression diminue. À ce stade, il y a une expansion du dioxyde de carbone et le PLA refroidit pour former une mousse stable contenant au moins 70 % de cellules fermées. Au cours de ce processus, le dioxyde de carbone est introduit et maintenu dans des conditions supercritiques à partir du moment du mélange dans le polymère fondu jusqu'à ce qu'il atteigne la filière. Ce procédé permet d'obtenir des mousses extrudées de très hautes qualités. Des masses volumiques aussi basses que 16-32 kg m⁻³ peuvent être obtenues avec un aspect régulier et une qualité constante. La gamme optimale de teneur en CO₂ est de 7 à 11 % en masse.

REIGNER et al. [Reigner2007] ont travaillé sur le moussage du poly(acide lactique) avec du CO₂ proche des conditions supercritiques. Ils ont obtenu des mousses de PLA avec des masses volumiques allant de 20 à 25 kg m⁻³. Dans ce travail, ils ont observé que le moussage était très dépendant de la teneur en CO₂. En dessous de 7 % en masse, l'expansion est faible tandis qu'au dessus de 8,3 %, les mousses subissent une contraction sous vieillissement. MIHAI et al. [Mihai2007] ont trouvé des résultats similaires en mélangeant du PLA avec de l'amidon thermoplastique aidé par un agent compatibilisant (le PLA greffé par de l'anhydride maléique PLA-g-AM). L'injection du CO₂ dans le mélange a donné des mousses faiblement expansées, il a fallu atteindre 7 % en masse de CO₂ pour obtenir une haute expansion et une réduction de la densité. La masse volumique des mousses est alors de l'ordre de 25 kg m⁻³ avec entre 7 et 10 % de dioxyde de carbone. La morphologie de la mousse pour le PLA seul et pour le mélange compatibilisé est caractérisée par de petites cellules, de type ouvertes. De plus, un taux de cristallinité significatif a été développé durant le procédé ($\simeq 15\%$). Dans une autre publication, les mêmes auteurs ont regardé l'influence du grade de PLA [Mihai2009]. Dans cette étude, ils ont également trouvé que la teneur en agent moussant devait être supérieure à 7 % en masse pour obtenir une structure fortement poreuse avec une masse volumique de l'ordre de 35 kg m⁻³. Pour une teneur en CO₂ de 5 %, la structure est grossière avec des masses volumiques comprises entre 400 et 1000 kg m⁻³. Par contre, pour une teneur de 7 %, et selon le type de PLA, la masse volumique varie entre 32 et 315 kg m⁻³. Le PLA contenant la teneur en D-acide lactique la plus faible produit les mousses avec la plus faible masse volumique. Le taux de cristallinité augmente avec la teneur en L-acide lactique et le pourcentage de CO₂ injecté. LEE et al. [Lee2008] ont travaillé sur le moussage du PLA à l'aide de deux types d'agent moussant : un agent physique (le CO₂) et un agent chimique (l'azodicarbonamide). Il est apparu que la masse volumique est plus faible pour le moussage à l'aide du PBA (<100 kg m⁻³ pour 5 % en masse de CO₂) en comparaison avec le CBA (500 kg m⁻³ avec 0,8 % d'azodicarbonamide).

Il a été indiqué précédemment que le PLA a une faible résistance à l'état fondu, ajouter un allongeur de chaînes (*chain extender* CE) permet de contourner ce problème. MIHAI et al. [Mihai2010] ont ainsi ajouté entre 0 et 2 % massique d'un oligomère époxy-styrène-acrylique (CesaExtend OMAN698493 de Clariant Additive Masterbatches) dans un grade de PLA amorphe (PLA 8302D de NatureWorks) et un semi-cristallin (PLA 4032D de NatureWorks). Des différences notables sont observables avec les deux grades de PLA. Pour le semi-cristallin, des mousses de faibles densités sont obtenues avec 5 % de CO₂ tandis que pour le grade amorphe il faut attendre 9 %. De plus, il a été observé qu'avec l'ajout de 2 % de CE lors du moussage du PLA semi-cristallin sous 5 % de CO₂, la masse volumique diminuait de 65 à 30 kg m⁻³, indiquant ici que le CE a un effet bénéfique sur la résistance à l'état fondu. Cependant, pour ce même PLA, avec une plus forte teneur en CO₂, des faibles densités sont obtenues indépendamment du CE.

Biopolymères	Additifs	Type de vis	Extrusion		CO ₂ -sc (%)	Ref
			Température	Vitesse		
PLA 2002D	Argile modifié Cloisite 30B	Monovis	150 – 210 °C	80 rpm	5	[Matuana2010]
PLA 8302D			140 – 180 °C			
PLA 2002D	Farine de bois Talc PP-g-AM	Monovis	150 – 170 °C	80 rpm	5	[Matuana2013]
PLA 3001D	Talc Allongeur de chaîne	Monovis	130 – 160 °C		4	[Pilla2009]
PLA 3001D						
Ecovio (PLA/PBAT)	Talc	Monovis	130 -150 °C		4	[Pilla2010]
PBAT Ecoflex + PLA 3001D						
PHBV	Argile modifié Cloisite 30B	Monovis	120 – 160 °C	30-55 rpm	1.5 - 4	[LeMoigne2014]
PLA 2002D + suspension amidon – eau - glycérol	PLA-g-MA	Bivis corotative		150 rpm	7 – 10	[Mihai2007]
PLA 4032D						
PLA 2002D		Bivis corotative		150 rpm	5 – 9	[Mihai2009]
PLA8302D						
PLA 8302D	Allongeur de chaîne	Bivis corotative	110 – 190 °C	150 rpm	5 – 9	[Mihai2010]
PLA 4032D			130 – 190 °C			
PLA 2002D	Allongeur de chaîne	Ligne tandem	130 – 210 °C		5 – 9	[Wang2012]
PLA 8051D			115 – 210 °C			
PLA 2002D	Argile modifié Cloisite 30B	Ligne tandem	100 – 140 °C		5 – 9	[Keshikar2014]
PLA 8302D	Talc	Bivis contrarotatives	100 °C		1.8 – 9.4	[Reigner2007]
PLA 6300D		Ligne tandem	110 – 140 °C		5	[Lee2008]
PLA 3052D	Allongeur de chaîne Talc Fibres de basalte Fibres de cellulose	Monovis	107 – 180 °C	30 rpm	3 – 8	[Boccz2016]
PLA 2002D						
PLA 3251D	Allongeur de chaîne	Bivis corotative	115 – 190 °C	100 – 120 rpm	2 – 8	[Larsen2013]
PLA 8052D			120 – 190 °C			
PLA 2002D	Argile traité Nanocor I30P	Bivis corotative	110 – 190 °C	100 rpm	2 – 7	[liang2011]
PLA 2002D	Argile modifié Cloisite 30B Oléamide (agent moussant)	Monovis	140 – 170 °C			[Zhao2015]
PLA 3001D	Hydrotalcite Absorbant d'ultraviolets		130 – 200 °C	100 rpm		[Kuo2015]
Amidon de blé pré-gélatinisé + hydroxyde de sodium	Réactif de réticulation (EPI)	Bivis corotative	70 °C	120 rpm	1	[Ayoub2008]
Amidon de blé natif + hydroxyde de sodium						
Amidon de maïs	Réactif de réticulation (EPI) + Réactif d'acétylation (Ac)	Bivis corotative	60 – 70 °C	120 rpm	1	[Ayoub2011]
PVOH	Cellulose microfibrillée	Ligne tandem	70 – 195 °C	100 rpm	5 – 9	[Zhao2014]

Table 1.4 – Les conditions d'extrusion assisté par CO₂-sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables pour des applications dans la plasturgie d'après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]

Des résultats similaires ont été obtenus par WANG et al. [Wang2012]. Une augmentation de la résistance à l'état fondu a été obtenue avec le CE ajouté à une teneur entre 0,35 et 0,7 %. La masse volumique est de l'ordre de 20 à 40 kg m⁻³ avec 9 % de CO₂. Ils ont observé une relation de cause à effet entre la morphologie de la mousse et le taux d'expansion. Avec la rupture des parois cellulaires, une porosité ouverte est créée et la résistance de la mousse à la diffusion de l'agent gonflant dans l'atmosphère est fortement réduite. Ceci mène à de faibles taux d'expansion. Au contraire, si la structure des cellules est fermée, le gaz va diffuser dans les cellules adjacentes et le taux d'expansion va augmenter. En outre, nous avons vu précédemment avec l'étude de NOFAR et PARK [Nofar2014b], qu'une amélioration de la cinétique de cristallisation permet d'améliorer la résistance à l'état fondu et donc le taux d'expansion. En faisant varier la longueur du réservoir de la filière, WANG et al. [Wang2012] ont réussi à contrôler la cristallisation du PLA avec 0,7 % de CE. En effet, une filière avec un plus long réservoir va induire un temps de séjour plus important, le taux de cristallinité va donc augmenter, et ceci aura un effet direct sur l'expansion. En comparaison avec une filière sans réservoir, la fenêtre de températures de mise en œuvre est bien plus large. Pour PILLA et al. [Pilla2009], la teneur optimale en allongeur de chaîne est de 1 %, et au delà de cette valeur, la masse volumique augmente. À contrario, pour LARSEN et NELDIN [Larsen2013], l'ajout d'allongeur de chaînes (2 %) n'a pas mené à une diminution de la masse volumique. Ils ont observé qu'ajouter le CE introduisait des inhomogénéités. Cependant, les densités des mousses obtenues sont basses et se situent entre 20 et 30 kg m⁻³ avec 8 % de CO₂ et une température de filière de 110 °C.

Pour obtenir une structure cellulaire plus fine et une plus haute densité cellulaire, un agent nucléant peut être ajouté au PLA. En ajoutant 0,5 % de talc dans le PLA en dessous de 7 % de CO₂, REIGNER et al. [Reigner2007] ont obtenu une densité cellulaire qui a augmenté de deux ordres de grandeur par rapport au moussage sans talc, tandis que la taille moyenne des cellules a diminué jusqu'à 60 µm. Des résultats similaires ont été obtenus par PILLA et al. [Pilla2009]. De plus, coupler l'allongeur de chaînes à l'agent nucléant permet d'obtenir une structure cellulaire plus dense et uniforme. Pourtant, pour MIHAI et al. [Mihai2007], aucun changement dans la structure de la mousse et dans la taille des cellules n'a été obtenu. Ils ont expliqué ce résultat par le fait qu'ils utilisaient une haute teneur en agent moussant (8 %) et parce que la nucléation hétérogène induite par le talc était outrepassée par la nucléation hétérogène induite par la fluctuation de la concentration de CO₂.

b. Nanocomposites à base de PLA et de matériaux stratifiés

Le PLA est connu pour être un polymère fragile. Un moyen efficace pour contourner ce problème est de créer un nanocomposite en ajoutant des matériaux stratifiés (des charges), comme l'argile. Le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique pour la préparation de composites polymères / argiles est de plus en plus utilisé, car il modifie la dispersion de la nanoparticule dans le polymère. Pour MATUANA et DIAZ [Matuana2010], une augmentation de la nucléation hétérogène a été observée avec l'ajout de 5 % massique d'argiles (montmorillonite Cloisite 30B) à 5 % de CO₂. Au final, les mousses obtenues ont une densité cellulaire de l'ordre de 10⁹ cellules cm⁻³ et une taille moyenne de cellules de 10 µm. JIANG et al. [Jiang2011] ont observé que l'addition de CO₂-sc était utile dans l'expansion des lamelles d'argile. Ceci s'explique par sa capacité de diffusion et de plastification lors de la composition des nanocomposites. En comparant avec le PLA seul, l'élongation et la contrainte à la rupture ont été améliorées respectivement de 166 % et 25 %, lors de la mise en œuvre sous 5 % de CO₂. KESHTKAR et al. [Keshtkar2014] ont également constaté cet effet de nucléation hétérogène avec une teneur en argile comprise entre 0,5 et 5 % et des teneurs en CO₂ entre 5 et 9 %. Une augmentation de la densité cellulaire, du taux d'expansion et de la résistance à l'état fondu a été observée grâce à l'action de l'argile en tant qu'agent de nucléation. En outre, avec la présence du CO₂ dissous, des nanoparticules

d'argiles et des actions de cisaillement au sein de l'extrudeuse, la cinétique de cristallisation du PLA a été significativement améliorée. NOFAR [Nofar2016] a étudié l'effet du talc micrométrique, des nanosilices et des nanoargiles. Il a montré que les nanoparticules bien dispersées ont amélioré le rapport d'expansion et la densité cellulaire des échantillons moussés grâce au grand nombre de cristaux induits par les nanoparticules. Les charges ont, de plus, augmenté la faible résistance à l'état fondu du PLA et ont fourni plus de sites de nucléation cellulaire autour des nanoparticules et des cristaux nucléés. Avec l'ajout des nanoargiles, une structure avec des pores fermés est induite, ce qui n'est pas le cas avec les nanosilices.

ZHAO et al. [Zhao2015] ont choisi de pré-mousser un mélange de PLA / nanoargiles avant d'utiliser ce matériau dans un procédé d'injection-moussage MuCell®. Dans ce type de procédé d'injection-moussage, il est difficile d'obtenir une dispersion homogène de la charge à cause du court temps de séjour : il est souvent nécessaire de passer par des étapes intermédiaires de mélange. La première étape est donc de préparer les granulés chargés à 4 % en nanocharges par extrusion. Par la suite, ces granulés sont pré-moussés sur une extrudeuse couplée avec une pompe seringue de haute précision. Enfin, la mousse en sortie est granulée et utilisée dans le procédé MuCell®. Les auteurs ont également essayé l'injection-moussage sans l'étape intermédiaire de pré-moussage. Il est apparu en analyse aux rayons X, que l'intercalation et l'exfoliation de l'argile dans la matrice PLA avec le pré-moussage étaient meilleures que lorsque cette étape n'était pas présente. Le pré-moussage permet d'obtenir des plus petites cellules et une meilleure distribution cellulaire. De plus, grâce à cette étape intermédiaire, la densité cellulaire, la résistance à la traction et la déformation à la rupture ont été améliorées. Un point important est que les analyses thermogravimétriques ATG n'ont pas montré de diminution ou changement significatif dans le poids moléculaire du PLA.

c. Autres applications du PLA

Dans l'étude MIHAI et al. [Mihai2007], le PLA a été mélangé à de l'amidon thermoplastique. Les résultats ont montré que des mélanges TPS/PLA pouvaient être mis sous forme de mousses avec des masses volumiques faibles, mais la modification interfaciale du mélange en utilisant un PLA modifié par de l'anhydride maléique était nécessaire pour obtenir une structure cellulaire fine. Une structure à cellules ouvertes était présente lors du moussage de ces mélanges. L'addition du TPS a changé la rupture de la structure cellulaire conduisant à une structure de fibrilles moins organisée et à une rupture plus ductile en comparaison avec le PLA seul.

PILLA et al. [Pilla2010] ont mélangé du PLA avec du PBAT (poly(butylène adipate-co-téréphtalate)). Deux mélanges avec un ratio PLA / PBAT de 45/55 % massique ont été testés : un mélange compatibilisé commercial connu sous le nom de Ecovio de BASF, et un mélange non-compatibilisé fabriqué à partir de PLA 3001D de NatureWorks et de PBAT Ecoflex de BASF. Dans les deux mélanges, du talc a été ajouté en tant qu'agent nucléant en teneur de 0,5 %. Il est apparu que le mélange compatibilisé avait de plus petites tailles de cellules et un plus faible taux d'expansion, mais que la densité cellulaire était plus importante. Pour le PLA seul et le mélange non-compatibilisé, le taux d'expansion a augmenté légèrement avec la diminution de la température de filière entre 150 et 130 °C. Les résultats ont montré que l'ajout de talc dans les deux mélanges permet de diminuer la taille des cellules et le taux d'expansion, mais augmente la densité cellulaire. Le talc a des effets variables sur le type de structure. Le taux de cristallinité augmente avec l'addition de la charge minérale.

Dans une autre approche, MATUANA et DIAZ [Matuana2013] ont étudié l'influence de particules de farines de bois sur le comportement du PLA lors du moussage. En effet, l'ajout de particules dans un polymère modifiera sa rhéologie à l'état fondu, ce qui joue un grand rôle durant la croissance cellulaire et la stabilisation. Dans cette étude, les auteurs ont ajouté entre 0 et 30 %

de farines de bois (farine de pin) et 0,5 % de talc pour promouvoir la nucléation hétérogène dans la matrice PLA. La concentration en CO₂ était approximativement de 5 %. Ils ont observé une diminution de l'indice de fluidité à chaud (*Melt Flow Index* (MFI)) du PLA avec l'augmentation en farine de bois. Cependant, ceci peut être contrebalancé en ajoutant différentes concentrations en agent modificateur de rhéologie. Cet agent est un polypropylène greffé par un anhydride maléique de faible poids moléculaire (Epole E-43 de Eastman Chemical). Au final, les auteurs ont produit des composites moussés PLA / farine de bois avec une structure homogène et uniforme similaire à celle obtenue pour le PLA seul. En ajoutant 20 % de farine de bois, la taille moyenne des cellules a augmenté de 7,4 à 11,3 µm et la densité cellulaire a diminué de $1,46 \times 10^9$ à $0,26 \times 10^9$ cellules cm⁻³.

Pour BOCZ et al. [Bocz2016], le choix s'est porté sur l'incorporation de fibres végétales dans le PLA. Les auteurs ont ajouté des fibres de cellulose ou des fibres de basalte à des teneurs massiques de 5 %. Pour promouvoir la cinétique de cristallisation, du talc est ajouté à une teneur massique de 2 %, tandis qu'un allongeur de chaînes est ajouté également à une teneur de 2 % pour surmonter la faible résistance à l'état fondu du PLA. Les résultats ont montré que d'ajouter les deux types de fibres végétales a permis d'obtenir une fenêtre de mise en œuvre plus large. Il a été démontré que les fibres végétales ont augmenté la viscosité de la masse fondue et ont favorisé la nucléation hétérogène. Cependant, en raison de la répartition des fibres et de la faible adhésion entre la matrice et les fibres, les mousses renforcées ont une structure cellulaire moins uniforme et un rapport de cellules ouvertes plus important en comparaison avec les mousses sans les fibres. En terme de propriétés mécaniques, les tests de compression ont montré que le PLA avec seulement du talc et du CE avait des meilleures propriétés en comparaison avec les mousses renforcés avec les fibres végétales.

1.3.2 L'extrusion-moussage d'autres biopolymères selon le secteur d'activité

a. En plasturgie

Une autre application concernant le moussage du PLA a été étudiée par KUO et al. [Kuo2015] : ils ont travaillé sur la création de mousses avec un fort pouvoir réfléchissant. Le PLA a été mis en forme avec un activateur d'agent moussant (oléamide), un agent de nucléation (hydrotalcite LDH-40) et un absorbeur d'ultraviolets (Tinuvin 320). Les résultats ont montré que le procédé d'extrusion assisté par CO₂-sc permet une fabrication plus rapide et avec une plus grande capacité en comparaison avec un procédé *batch*. Au final, les mousses produites grâce au procédé d'extrusion ont une masse volumique, une taille moyenne de cellules, et un taux d'expansion de respectivement 40 kg m⁻³, 5 µm et 20. En insérant par la suite la mousse comme réflecteurs de lampes LED, les auteurs ont obtenu pour la luminance maximale, l'angle de vision et la réflectivité des valeurs de respectivement 15200 cdm⁻², 123 ° et 99 %.

ZHAO et al. [Zhao2014] ont pour leur part travaillé sur le poly(alcool vinylique) (PVOH) qui est un polymère biodégradable et soluble dans l'eau. Il a été mélangé avec de la microfibrille de cellulose (MFC) qui est un additif biodégradable de fort facteur de forme et avec une forte résistance mécanique. Dans leur étude, ils ont choisi de travailler avec deux agents moussants physiques : le CO₂ et l'eau. Lors des essais de moussage, la teneur en eau était soit de 22,5 % pour le PVOH seul, soit de 12,5 % pour le mélange PVOH/MFC. La teneur en charge était de 0,05 ou 0,1 %. Lors des essais avec l'eau seulement, la nucléation durant le moussage était fortement abaissée. Par contre, lors de l'extrusion avec le CO₂ et l'eau, l'eau a permis une meilleure action du CO₂ et a amélioré le processus de moussage par extrusion. Ceci s'explique par le fait que l'eau plastifie le polymère, et donc augmente la faible solubilité du CO₂. Le CO₂ permet d'amplifier

la densité cellulaire, ce que l'eau ne peut pas faire toute seule. L'ajout de la cellulose affecte la cristallinité et la résistance à l'état fondu du polymère. Durant le moussage, la cellulose sert d'agent nucléant et influence donc la nucléation cellulaire et la croissance lors de la cristallisation. La densité cellulaire a également augmenté avec l'augmentation en CO₂ et avec la diminution de la température de la filière.

Pour LE MOIGNE et al. [Le Moigne2014], le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique est utilisé pour améliorer la dispersion d'argiles dans une matrice poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Il a été observé qu'une première étape de mélange par extrusion (*masterbatch*) était nécessaire pour obtenir une bonne dispersion de l'argile dans le polymère et limiter la dégradation durant le moussage. Le *masterbatch* a été préparé à des teneurs en argiles entre 10 et 20 % massique de Cloisite 30B, puis il a été dilué à des teneurs de 2,5 % d'argiles avant le moussage. Dans cette étude, la teneur en CO₂ a eu une grande importance. Ils ont trouvé une fenêtre étroite de teneur en CO₂ pour laquelle une bonne dispersion d'argile semblait favoriser une nucléation homogène tout en limitant la coalescence des pores. Cela a permis d'avoir une homogénéité satisfaisante et 50 % de porosité. Cependant, la cristallisation du PHBV durant le processus de moussage entrave la diffusion du CO₂ dans la matrice et donc entrave la nucléation et la croissance des pores qui, à leur tour, limitent l'homogénéité et la porosité finale des mousses.

b. En agro-alimentaire

Diverses applications alimentaires pourraient profiter de l'utilisation de l'extrusion assistée par CO₂ supercritique : les produits à base d'amidon, les produits fibreux expansés ou encore les produits texturés. La table 1.5 est issue de la publication de CHAUVET et al. [Chauvet2017b] et résume les informations sur l'extrusion-moussage des biopolymères alimentaires.

HICSASMAZ et al. [Hicsasmaz2003] ont montré que le procédé peut produire de la pâte à pain exempte de levure en utilisant du CO₂ comme agent gonflant. La pâte levée fabriquée avec ce procédé a des propriétés rhéologiques comparables à la pâte commerciale et présente l'avantage de ne pas libérer d'éthanol. La pâte levée peut être produite par le procédé SCFX en environ 2 min, éliminant ainsi l'étape de levage et de maintien. RUTTARATTANAMONGKOL et al. [Ruttarattanamongkol2011] avaient pour objectif d'obtenir des pains avec une masse volumique similaire à celle des produits classiques levés grâce à la levure et à des pains commerciaux. La pâte est principalement à base de farine de blé, d'eau, de sel, de sucre, de lait écrémé sec, de gluten de blé [Kasih2009]. La masse volumique du pain obtenue grâce à ce procédé est comprise entre 190 et 450 kg m⁻³ et le pain a des qualités similaires aux produits commerciaux. Utiliser ce procédé permet de réduire le temps et l'espace requis pour produire du pain.

PARAMAN et al. [Paraman2012] ont utilisé ce procédé pour créer des produits expansés à base de riz. Ils ont observé que l'ajout de son de riz, de concentré de protéines de soja, de mono-glycérides distillés, de pré-mélange de micro-nutriments et de sel dans la farine de riz permet de produire du riz soufflé enrichi en protéines, en fibres et en micro-nutriments avec un profil nutritionnel équilibré. L'addition de protéines de soja a amélioré la quantité de protéines dans le produit final de 6,1 à 21,5 %. La teneur en vitamine A et C est maintenue en raison de la baisse de la température de mise en œuvre et du cisaillement. Le produit final a une masse volumique de 310 kg m⁻³ et est très croustillant avec de bonnes caractéristiques de texture. Ils ont également utilisé cette méthode pour produire des chips de protéines de lactosérum contenant une grande quantité de protéines et de fibres prébiotiques [Paraman2013]. Avec une formulation contenant 60 % de concentrés de protéines de lactosérum (WPC-80) et 8 % de fibres prébiotiques solubles, il est possible d'avoir des chips protéinées avec une expansion élevée et une bonne croustillance. Pour SHARIF et al. [Sharif2014], les chips ont été fabriquées avec du riz et ont été

Matière	Type de vis	Extrusion Température	Speed	CO ₂ -sc (Q ou %)	Ref
Farine, sucre, concentré de protéines de lactosérum, sel ...	Bivis corotative	36 – 38 °C			[Hicsamaz2003]
Farine de blé, eau, sel, sucre, lait écrémé sec, gluten de blé ...	Bivis corotative	31 – 37 °C	39 rpm		[Ruttarattanamongkol2011]
Farine de riz cireux, son de riz, concentré de protéines de soja	Bivis corotative	80 °C	120 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Paraman2012]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé, fibre prébiotique ...	Bivis corotative	70 – 80 °C	120 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Paraman2013]
Farine de riz, concentré de protéines de soja, farine de soja dégraissée grillé ...	Bivis corotative	80 °C	120 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Sharif2014]
Concentré de protéines de lait, marc de pomme, marc de raisin, amidon pré-gélatinisé...	Bivis corotative	86 – 94 °C	135 – 180 rpm	7.6x10 ⁻⁵ kg/s	[Sun2015]
Concentré de protéines de lactosérum, farine de maïs, amidon pré-gélatinisé, fibre d'avoine...	Bivis corotative	40 – 75 °C	130 rpm	0.3 – 0.7 %	[Cho2010]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé ...	Bivis corotative	25 – 90 °C	180 rpm	1 %	[Manoi2008]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé ...	Bivis corotative	25 – 90 °C	180 rpm	1 %	[Manoi2009]
Concentré de protéines de lactosérum, amidon de maïs pré-gélatinisé ...	Bivis corotative	90 °C	180 rpm	2 %	[Mustapha2012]
Concentré de protéines de lactosérum, huile de maïs, beurre non salé (pour préparation d'huile de beurre anhydre)	Bivis corotative	90 °C	180 rpm	1 %	[Ruttarattanamongkol2015]

Table 1.5 – Les conditions d’extrusion assisté par CO₂-sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables pour le milieu de l’agro-alimentaire d’après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]

enrichies en concentré de protéines de soja et farine de soja dégraissée grillée. Ils ont observé une augmentation de la teneur en protéines et une amélioration de l'équilibre des acides aminés dans les aliments, fournissant ainsi un produit plus nutritif. SUN et al. [Sun2015] ont étudié le potentiel d'incorporation de marc de fruits (résidus de fruits) et de lactosérum concentré dans des produits riches en protéines. Ils ont constaté que l'addition de marc et de lactosérum n'a pas affecté la qualité globale de la texture des extrudats finaux. De plus, l'addition de marc de fruits a amélioré la teneur en fibres alimentaires du produit fini. Au final, la masse volumique des extrudats protéinés est comprise entre 240 et 310 kg m⁻³. CHO et RIZVI [Cho2010] ont développé des chips expansées avec une concentration élevée en nutriments. Grâce à ce procédé, des snacks croustillants, meilleurs pour la santé, contenant jusqu'à 60 % de protéines, ont été obtenus sans aucune modification chimique. Lorsque la température de mise en œuvre était inférieure à la température de dénaturation du lactosérum, la structure cellulaire est uniformément expansée. Les propriétés de textures présentent des propriétés similaires aux produits commerciaux.

Les protéines de lactosérum (*Whey proteins (WP)*) sont utilisées dans de nombreuses applications alimentaires, car elles ont la capacité à se gélifier sous la chaleur et ont des textures souhaitables pour des applications alimentaires. La technique la plus courante pour les texturiser est l'extrusion. MANOI et RIZVI [Manoi2008] ont étudié la modification des protéines de lactosérum concentrées (WPC) en utilisant l'extrusion assistée par du CO₂ supercritique. Il a été supposé que, dans un environnement hautement alcalin ou acide, combiné à du cisaillement, à une chaleur contrôlée, en présence de sels minéraux (CaCl₂ et NaCl) et sous pression de CO₂, cela modifierait favorablement les propriétés gélifiantes et fonctionnelles des WPC. Les résultats obtenus par les auteurs ont confirmé cette hypothèse, car ils ont généré de nouveaux matériaux WP avec des propriétés gélifiantes et fonctionnelles uniques. Ceci ouvre une nouvelle voie pour l'utilisation de WP en tant qu'agent épaississant ou gélifiant dans les formulations alimentaires. Les protéines ainsi texturisées (TWPC) produites dans des conditions acides (pH = 2,89) et alcalines (pH = 8,16) avec du CO₂ présentent une grande stabilité des propriétés rhéologiques sur une large plage de température (25-85 °C). La capacité de rétention d'eau des échantillons WPC traités à divers pH a été augmentée avec le CO₂. Par la suite, les mêmes auteurs [Manoi2009] ont étudié les mécanismes d'interactions de WPC dans les mêmes conditions acides (pH = 2,89) et alcalines (8,16) pour élucider leurs influences sur les propriétés physico-chimiques des produits TWPC finaux. Ils ont constaté que le mécanisme d'interaction dans les protéines de lactosérum pendant le processus dépend fortement du pH. Environ 30 % et 80 % des protéines des TWPC produites à pH 2,89 et 8,16, respectivement, sont devenues insolubles dans un tampon standard. Pour MUSTAPHA et al. [Mustapha2012], l'étude s'est portée sur l'effet de texturation par ce procédé sur l'hydrophobicité de surface des protéines de lactosérum concentrées. Ils ont constaté que ce procédé pouvait former des gels de protéines et des gels d'émulsion à froid qui peuvent être utilisés comme agents de gélification et émulsionnants de nombreuses applications alimentaires. RUTRARATTANAMONGKOL et al. [Ruttarattanamongkol2015] ont travaillé sur l'incorporation de TWPC dans une émulsion contenant de l'huile liquide. Ils ont observé que cette incorporation dans une phase aqueuse retardait la coalescence des gouttelettes. Ils ont produit des émulsions avec une distribution de taille de gouttelettes monomodale et étroite. Des émulsions à module élastique plus élevé ont été obtenues en augmentant la concentration d'huile due à la répulsion et à la déformation des gouttelettes. Les températures de stockage et les teneurs en huile ont nettement affecté la stabilité et les comportements rhéologiques des émulsions.

c. En pharmacie et dans le secteur médical

La table 1.6 est issue de la publication de CHAUVET et al. [Chauvet2017b] et synthétise les informations sur l'extrusion-moussage des biopolymères pharmaceutiques.

Il a été expliqué précédemment que le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique permet de travailler avec des molécules sensibles, grâce à la diminution de la température. VERRECK et al. [Verreck2006b] montrent que le CO₂ agit comme un plastifiant avec des polymères de grade pharmaceutique (polyvinylpyrrolidone-co-vinyle acétate 64 (PVP-VA-64), Eudragit E100 et éthylcellulose (EC) 20 cps), et une diminution de la température opératoire est alors possible. Pour les polymères amorphes PVP-VA-64 et Eudragit E100, la température de transition vitreuse n'a pas été affectée par le procédé d'extrusion-moussage et une amélioration de la dissolution a été observée grâce à une augmentation de la porosité et de l'aire de surface spécifique. Pour le polymère EC 20 cps, le taux de cristallinité a été altéré après le processus. Avec les trois polymères, l'opération de broyage post-procédé a été facilitée. Cette amélioration s'explique par le changement de morphologie et l'augmentation de la porosité. Par ailleurs, aucun plastifiant n'est laissé dans la mousse, ce qui ramène la température de transition vitreuse à sa valeur originale, et maintient donc les polymères dans l'état vitreux. Quand la substance active Itraconazole est mélangée à des teneurs de 10 et 40 % massique [Verreck2005], la dissolution de l'Itraconazole est contrôlée par la température et la pression mises en œuvre durant le procédé d'extrusion-moussage. Mélanger l'Itraconazole avec l'EC 20 cps à une teneur de 10 ou 40 % a permis d'augmenter le niveau initial de libération et le taux de libération de la substance active [Verreck2007]. Dans le cas d'un mélange de l'acide ρ -Amino Salicylique (ρ -ASA) avec de l'EC 20 cps dans un rapport de masse de 10/90 [Verreck2006a], la décomposition de la substance active est réduite grâce à l'injection de CO₂ et la diminution de la température (17 % de décomposition sans CO₂, contre seulement 5 % avec le CO₂).

Dans une étude sur le moussage de l'Eudragit [Nikitine2010], il a été obtenu des mousses de porosité allant de 65 à 90 %. À l'inverse des différentes études présentées, les auteurs ont trouvé qu'une plus haute température améliorerait le phénomène de croissance et par conséquent le taux d'expansion et le diamètre moyen augmentaient aussi. Ce polymère a été mélangé à du Carvedilol (CAR), une substance active utilisée pour prévenir les insuffisances cardiaques [Lyons2007; Nagy2012]. Pour obtenir une dissolution rapide, il est préférable d'avoir une dispersion amorphe de CAR dans l'Eudragit. Ce procédé a permis d'améliorer la vitesse de dissolution de la substance active. Avec un débit de 0,25 cm³ min⁻¹ de CO₂ et une teneur de 20 % de CAR dans l'Eudragit 100, 100 % de la substance active est dissoute en moins de 5 min, contre seulement 18 % de dissolution dans le même délai pour le CAR cristallin non transformé [Nagy2012]. LYONS et al. [Lyons2007] ont également mélangé le CAR et l'Eudragit à du poly(éthylène oxide) (PEO) à différentes teneurs. L'analyse de dissolution a encore montré une dissolution plus rapide du CAR pour l'échantillon obtenu avec du CO₂, par rapport aux échantillons sans CO₂.

Plus récemment, l'Eudragit a été utilisé avec une autre substance active faiblement soluble dans l'eau, la Spironolactone [Vigh2014]. Il a été observé que le procédé permet d'abaisser le degré de décomposition de la substance active grâce à la diminution des températures opératoires avec l'ajout de CO₂. De plus, la dissolution complète de la substance active est obtenue en moins de 10 min, tandis que pour la Spironolactone cristalline non transformée, seulement 20 % de dissolution est atteinte.

Le procédé d'extrusion assistée par CO₂ supercritique permet de créer des structures poreuses et ce type de structures peut être utilisé dans le corps humain pour aider à la reconstruction des tissus cellulaires (*scaffolds*). JING et al. [Jing2015] ont étudié la faisabilité d'une nouvelle méthode pour la fabrication de *scaffolds* : le moussage par extrusion et la filtration particulaire pour la préparation de structures tridimensionnelles hautement interconnectées avec des tailles de pores contrôlées. Dans ce travail, la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) a été utilisée comme matrice. Elle a été mélangée avec du poly(éthylène oxide) (PEO), polymère soluble dans l'eau dont la température de fusion est similaire à celle de la PCL. Le chlorure de sodium (NaCl) est utilisé en

tant que matière particulaire. Des nanofibres de chitosan (CSNF) ont été ajoutées pour créer une structure nanofibreuse et pour améliorer la biocompatibilité du *scaffold*. Elles ont été introduites dans les micropores du *scaffold* par lyophilisation (également appelée séparation de phases induite thermiquement). L'agent moussant dans cette étude est l'azote supercritique (N₂-sc) car, malgré sa plus faible solubilité dans des polymères en comparaison avec le CO₂, il permet d'avoir une structure plus fine. Plusieurs mélanges ont été réalisés avec différents rapports massiques PCL / PEO : 70 / 30, 60 / 40 et 50 / 50. 10 % de NaCl a été rajouté à chacun de ces mélanges. Après opération de moussage à l'extrudeuse, les échantillons ont été transférés dans de l'eau désionisée pour relâcher le PEO et le NaCl. Suite à cela, les échantillons sont trempés dans une solution de chitosane pour introduire les fibres de chitosane dans la PCL poreuse. Une dernière étape de lyophilisation est ensuite réalisée. Avec l'augmentation en PEO, une augmentation du nombre de larges pores a été observée. Des canaux poreux sont visibles dans le mélange et deviennent plus grands avec une augmentation en PEO. L'ajout de NaCl a permis d'améliorer la porosité et la connectivité des pores. Les nanofibres de chitosane ont légèrement augmenté le module de compression et ont augmenté le taux d'absorption d'eau.

1.3.3 Conclusion : l'extrusion assistée par CO₂-sc s'avère être une alternative avantageuse pour de nombreuses applications industrielles

L'extrusion assistée par CO₂ supercritique est un procédé propre pouvant être utilisé dans de nombreuses applications. En fonction des paramètres opératoires, les propriétés des mousses obtenues peuvent être ajustées. Ce procédé pourrait servir pour la fabrication de mousses de calage avec un polymère biosourcé. Il a été montré que ce procédé était compétitif avec l'extrusion vapeur dans le domaine alimentaire et permet de créer des produits expansés ou texturés. Ces produits peuvent bénéficier d'une amélioration des propriétés nutritives, car ce procédé permet de travailler à des températures moins dénaturantes et donc avec des aliments qui n'auraient pas pu être utilisés en extrusion vapeur. Enfin, dans le secteur pharmaceutique, ce procédé est prometteur car il permet de travailler à température plus basse et donc avec des molécules sensibles. De plus, le profil de dissolution des substances actives est amélioré.

Cependant il reste aujourd'hui encore certains challenges avant l'utilisation industrielle à grande échelle de ce procédé. La modélisation de ce procédé pourrait permettre de mieux appréhender les phénomènes impliqués.

Matrix	API	Extrusion			CO ₂ -sc (Q ou %)	Ref
		Type de vis	Température	Vitesse		
PVP-VA-64 Eudragit EPO 100 EC 20 cps		Bivis corotative interpénétrées	120 – 162 °C 115 – 162 °C 75 – 190 °C	100 rpm		[Verreck2006]
PVP-VA-64	Itraconazole	Bivis corotative interpénétrées	110 – 180 °C	100 rpm		[Verreck2005]
EC 20 cps	Acide r-Amino Salicylic	Bivis corotative interpénétrées	80 – 130 °C	100 rpm		[Verreck2006a]
EC 20 cps	Itraconazole	Bivis corotative interpénétrées	70 – 180 °C	100 rpm		[Verreck2007]
PEO+ Eudragit EPO	Carvedilol	Bivis corotative interpénétrées	50 – 140 °C			[Lyons2007]
Eudragit E100	Spirolactone	Monovis	110 – 130 °C		2.7 – 6.3 %	[Vigh2014]
Eudragit E100		Monovis	110 – 150 °C	40 - 80 rpm	0.002 – 0.381 %	[Nikitine2010]
Eudragit E100		Monovis	130 – 150 °C	20 - 80 rpm	0.05 - 0.1 cm ³ /s	[Nikitine2009]
Eudragit E100	Carvedilol	Monovis	125 – 130 °C	5 - 10 rpm	0.25 cm ³ /min	[Nagy2012]
PCL	Chitosan	Twin-screw	90 – 100 °C	100 rpm	0.5 %	[Jing2015]

Table 1.6 – Les conditions d'extrusion assisté par CO₂-sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables dans le milieu du médical d'après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]

1.4 Modélisation de la nucléation et de la croissance des bulles lors du moussage

Le moussage de polymère peut être décrit en plusieurs étapes :

1. la dissolution de l'agent gonflant dans le polymère fondu,
2. la nucléation de bulles avec le saut de pression car le gaz est dans un état sursaturé,
3. la croissance des bulles jusqu'à leur taille d'équilibre,
4. la stabilisation de la structure avec le retour à température et pression ambiantes.

Dans l'optique de proposer une modélisation du procédé, les étapes de nucléation et de croissance vont tout d'abord être décrites.

1.4.1 La nucléation de bulles

La nucléation est la formation d'une nouvelle phase à partir d'une phase initiale : par exemple, la formation de bulles dans un liquide. La théorie classique de nucléation (CNT) prédit la nucléation de bulles [Gibbs1961]. Selon la CNT, la nucléation de bulles se produit soit dans une phase liquide continue (c'est-à-dire par nucléation homogène) soit à une interface liquide / liquide ou liquide / solide (c'est-à-dire par nucléation hétérogène) [Wong2014].

a. Théorie

i) Nucléation homogène

Selon la théorie classique de la nucléation, le changement d'énergie libre ($\Delta F_{\text{homogène}}$) à partir d'une solution liquide-gaz métastable conduisant à la formation homogène d'une bulle de gaz dans le liquide est exprimé par :

$$\Delta F_{\text{homogène}} = -(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})V_g + \gamma_{lg}A_{lg} \quad (1.4.1)$$

avec P_{bulle} la pression à l'intérieur de la bulle, $P_{\text{polymère}}$ la pression du système autour de la bulle, V_g le volume de la bulle, γ_{lg} la tension de surface à l'interface liquide-gaz et A_{lg} l'aire de la surface de la bulle. Dans ces expressions, l représente le liquide et g le gaz (ou bulle). En assumant que la bulle est sphérique, l'équation (1.4.1) peut être développée de la façon suivante :

$$\Delta F_{\text{homogène}} = -(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})\frac{4}{3}\pi R_{\text{bulle}}^3 + \gamma_{lg}4\pi R_{\text{bulle}}^2 \quad (1.4.2)$$

L'énergie libre dépend donc du rayon de la bulle. Étant donné qu'un système a tendance à chercher une configuration à faible énergie, une bulle inférieure à un rayon critique (R_{critique}) va tendre à s'effondrer, alors qu'une bulle plus grande que ce rayon critique va tendre à se développer spontanément. En prenant la dérivée de $\Delta F_{\text{homogène}}$ en fonction de R_{bulle} et en cherchant la valeur qui annule cette dérivée, le rayon critique peut être déterminé selon la relation :

$$R_{\text{critique}} = \frac{2\gamma_{lg}}{(P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}})} \quad (1.4.3)$$

avec $P_{\text{bulle,critique}}$, la pression à l'intérieur d'une bulle de taille critique, sachant que $\Delta P = P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}}$, représente le degré de sursaturation.

ii) Nucléation hétérogène

Le changement d'énergie libre ($\Delta F_{\text{hétérogène}}$) d'une solution liquide-gaz métastable à la formation hétérogène d'une bulle de gaz dans le liquide sur une interface liquide / solide peut être donné par :

$$\Delta F_{\text{hétérogène}} = -(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})V_g + (\gamma_{sg} - \gamma_{sl})A_{sg} + \gamma_{lg}A_{lg} \quad (1.4.4)$$

avec γ_{sg} et γ_{sl} la tension de surface à l'interface solide-gaz et solide-liquide respectivement, et A_{sg} et A_{lg} l'aire de la surface le long de l'interface solide-gaz et liquide-solide respectivement. Dans ces expressions, s représente le solide.

b. Prédiction du taux de nucléation

BLANDER et KATZ [Blander1975] ont défini le taux de nucléation des bulles, J , comme la vitesse à laquelle les bulles critiques gagnent des molécules de gaz, ce qui déclenche leur croissance spontanée pour devenir des bulles nucléées. Deux taux de nucléations peuvent donc être définis :

$$J_{\text{homogène}} = N \sqrt{\frac{2\gamma_{lg}}{\pi m_g}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{lg}^3}{3k_B T_{\text{systeme}}(P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}})^2}\right) \quad (1.4.5)$$

$$J_{\text{hétérogène}} = N^{2/3} B \sqrt{\frac{2\gamma_{lg}}{\pi m_g F}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{lg}^3 F}{3k_B T_{\text{systeme}}(P_{\text{bulle,critique}} - P_{\text{polymère}})^2}\right) \quad (1.4.6)$$

avec N le nombre de molécule de gaz par unité de volume de polymère, m_g la masse molaire du gaz, k_B la constante de Boltzmann, B le rapport de la surface de la bulle nucléée de manière hétérogène sur celle d'une bulle sphérique avec le même rayon de courbure et F un facteur géométrique. Par exemple, pour une surface plane, F est exprimé de la façon suivante :

$$F(\theta_c) = \frac{2 + 3\cos\theta_c - \cos^3\theta_c}{4} \quad (1.4.7)$$

avec θ_c l'angle de contact qui est une propriété des matériaux liée aux énergies interfaciales par l'équation de Young :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg}\cos\theta_c \quad (1.4.8)$$

1.4.2 La croissance des bulles

La croissance des bulles est fonction du coefficient de diffusion de l'agent moussant dépendant de la concentration, du refroidissement progressif de la mousse pendant l'expansion, de l'influence de l'agent moussant sur la viscosité du polymère et de l'évacuation de l'agent moussant à partir de la surface de la mousse [Ramesh2014]. Les équations nécessaires pour la croissance des bulles sont indiquées dans la partie suivante.

1.4.3 Modélisation du moussage en batch

a. Modèle cellulaire

La figure 1.19 montre que l'on peut considérer qu'une enveloppe composée d'un fluide viscoélastique avec un volume fini et une quantité limitée de concentration de gaz, entourent chaque bulle.

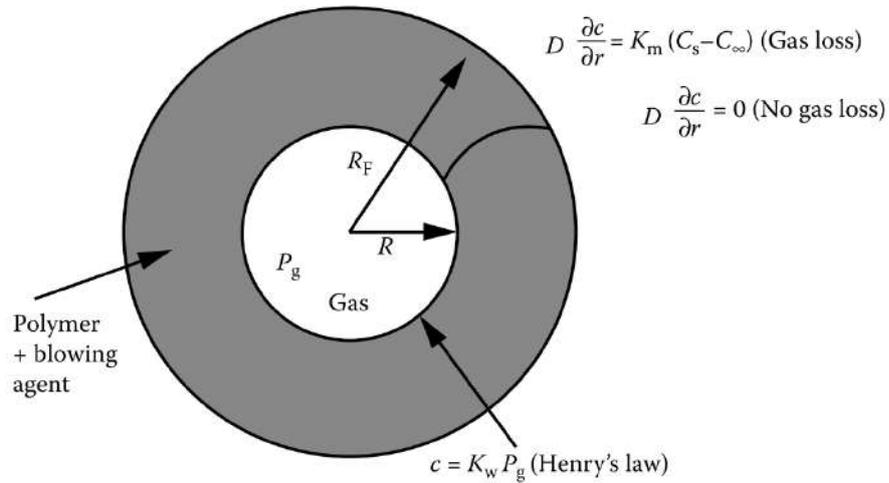


Figure 1.19 – Condition de la limite de perte de gaz d'après RAMESH [Ramesh2014]

Ceci correspond au modèle cellulaire (*cell model*). LEUNG et al. [Leung2006] ont utilisé ce modèle pour décrire la croissance cellulaire. Plusieurs hypothèses sont faites, notamment que la bulle est sphériquement symétrique tout au long du processus de croissance, que la solution polymère / gaz est incompressible ou encore que le gaz à l'intérieur de la bulle obéit à la loi du gaz idéal tout au long du processus de croissance des bulles.

i) Formules mathématiques nécessaires

La croissance de la bulle peut être analysée en résolvant simultanément les équations de régulation pour le transfert de masse et le transfert de moment qui se produisent entre les bulles nucléées et la solution de polymère / gaz environnante dans le système de coordonnées sphériques. L'équation de continuité pour le flux autour de la bulle de gaz croissante peut être réduite à :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 u(r)) = 0 \quad (1.4.9)$$

avec r la position radiale et $u(r)$ la vitesse du fluide à la position r .

En utilisant l'équation (1.4.9) et l'état limite de la vitesse radiale à la surface de la bulle,

$$u(R) = \dot{R} \quad (1.4.10)$$

la vitesse radiale de la solution polymère / gaz est exprimée de la façon suivante :

$$u(r) = \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \quad (1.4.11)$$

avec R le rayon de la bulle.

En utilisant l'équation (1.4.11) et en supposant que les forces d'inertie sont négligeables et que la pression à la limite extérieure de l'enveloppe à l'instant t est égale à la pression du système

appliquée, $P_{\text{polymère}}(t)$, à ce moment, l'équation de moments (1.4.9) pour la solution de polymère / gaz qui entoure la bulle de gaz peut être exprimée par :

$$P_{\text{bulle}}(t, t') - P_{\text{polymère}}(t) - \frac{2\gamma_{lg}}{R} + 2 \int_{R(t, t')}^{R_{\text{enveloppe}}(t, t')} \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{r} dr = 0 \quad (1.4.12)$$

Pour décrire la nature viscoélastique de la solution de polymère / gaz, le modèle Maxwell quasi-linéaire supérieur est utilisé. En utilisant la transformation en coordonnées Lagrangiennes, les équations constitutives qui caractérisent le fluide viscoélastique peuvent être réduites en équations différentielles ordinaires de premier ordre :

$$\frac{d\tau_{rr}}{dt} = - \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{4R^2\dot{R}}{y + R^3} \right) \tau_{rr} - \frac{4\eta R^2 \dot{R}}{\lambda(y + R^3)} \quad (1.4.13)$$

$$\frac{d\tau_{\theta\theta}}{dt} = - \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{2R^2\dot{R}}{y + R^3} \right) \tau_{\theta\theta} + \frac{2\eta R^2 \dot{R}}{\lambda(y + R^3)} \quad (1.4.14)$$

avec λ le temps de relaxation de la solution polymère / gaz et y la coordonnée Lagrangienne transformée :

$$y = r^3 - R(t, t')^3 \quad (1.4.15)$$

En utilisant la transformation des coordonnées Lagrangiennes, l'équation (1.4.12) devient :

$$P_{\text{bulle}}(t, t') - P_{\text{polymère}}(t) - \frac{2\gamma_{lg}}{R} + 2 \int_0^{R_{\text{enveloppe}}^3 - R^3} \frac{\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}}{3(y + R^3)} dy = 0 \quad (1.4.16)$$

En admettant que l'accumulation des molécules de gaz adsorbées sur la surface de la bulle soit négligeable, la loi de conservation de masse implique que le changement de masse dans la bulle de gaz soit équilibré par la masse de gaz diffusant dans la bulle à travers sa surface. En considérant, de plus, que le gaz à l'intérieur de la bulle obéit à la loi des gaz parfaits, la pression dans la bulle peut donc être liée au gradient de concentration à la surface de la bulle soit :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi P_{\text{bulle}}(t, t') R(t, t')^3}{3 \Re T} \right) = 4\pi R(t, t')^2 D \frac{\partial C(t, t')}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (1.4.17)$$

avec \Re la constante universelle des gaz parfaits et D le coefficient de diffusion.

Comme il est présumé que la diffusion du gaz dans la solution polymère / gaz est constante pendant la croissance, l'équation de la diffusion peut être écrite comme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1.4.18)$$

Cette équation est valable lorsque $r \geq R$ et elle est soumise aux conditions limites suivantes :

$$C(r, t, t') = C_0 \text{ pour } t = t' \quad (1.4.19)$$

$$\frac{\partial C(R_{\text{enveloppe}}, t, t')}{\partial r} = 0 \text{ pour } t \geq t' \quad (1.4.20)$$

avec C_0 la concentration initiale de gaz dissous dans la solution polymère / gaz

ii) Stratégies de résolution du problème

Les équations (1.4.12) à (1.4.20) permettent de décrire la croissance des bulles pendant le moussage. Ces équations, décrivant la dynamique de croissance des bulles, sont fortement non linéaires et couplées. LEUNG et al. [Leung2006] ont utilisé un algorithme de simulation numérique qui intègre la méthode Runge-Kutta de quatrième ordre et le schéma de différence finie explicite pour résoudre l'ensemble des équations décrites précédemment, et ainsi simuler le comportement de croissance cellulaire lors des processus de moussage de polymère. Pour simuler les phénomènes de croissance des bulles, un maillage de 100 points a été utilisé.

iii) Résultats obtenus

LEUNG et al. [Leung2006] ont déterminé des données expérimentales grâce à un système de visualisation *in situ* sur un système expérimental de moussage en *batch*. En comparant les résultats de la simulation avec les données observées expérimentalement, il apparaît que les profils de croissance simulés pour les bulles nucléées à différents moments peuvent prédire, avec précision, les comportements de croissance des bulles observés pour différentes conditions opératoires (cf. figure 1.20).

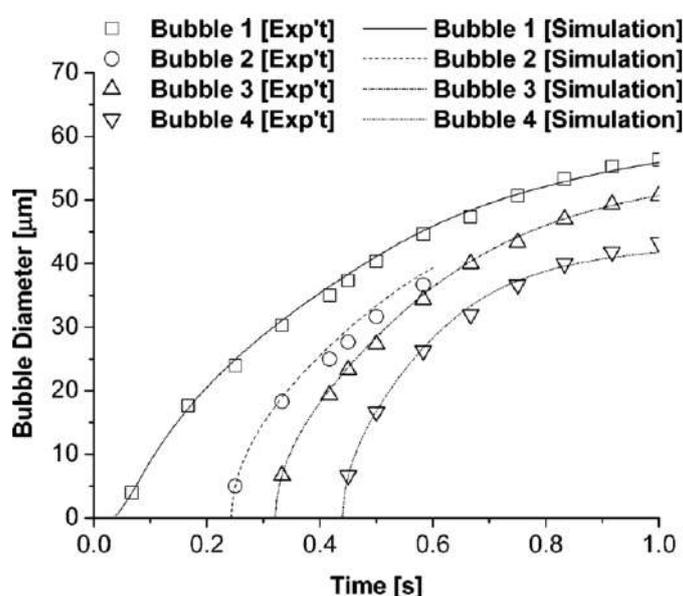


Figure 1.20 – La taille des bulles obtenue par LEUNG et al. [Leung2006]

b. Approche avec le volume d'influence

Cette approche est une modification de l'approche précédente. Comme indiqué précédemment (cf. section 1.4, page 43), le phénomène physique de moussage peut être décrit en quatre étapes. Dans la littérature, SHAFI et al. [Shafi1996; Shafi1997a; Shafi1997b] ont développé un modèle pour les étapes 2 et 3, c'est-à-dire la nucléation et la croissance des bulles. Dans ce modèle de moussage de polymère, l'expansion est libre et comprend la nucléation et la croissance des bulles

simultanément. Il est supposé qu'initialement la concentration c_0 de gaz dissous à l'équilibre est à la pression P_{D0} .

i) Les équations de nucléation

Les équations de nucléations homogène et hétérogène sont modifiées par rapport aux équations précédentes ((1.4.5) et (1.4.6)). Pour le taux de nucléation homogène, la formule suivante est utilisée :

$$J_{\text{homogène}} = N \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m B}} \exp \left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) - I_{(G_k, \alpha)} + P_{\text{bulle}}^0 \times \ln \Omega_2 / Z_{2L})^2} \right) \quad (1.4.21)$$

avec B un coefficient (en général $B = 1$), P_{bulle}^0 la pression de la phase dispersée, $P_{\text{polymère}}$ la pression de la phase continue ou pression ambiante, γ la tension de surface entre le gaz et le polymère, N le nombre de molécules de gaz dissous par unité de volume de polymère fondue calculé comme étant $N = N_A \bar{C}(t)$ avec N_A le nombre d'Avogadro et $\bar{C}(t)$ la concentration moyenne en gaz, $I_{(G_k, \alpha)}$ le nombre d'élasticité de nucléation, Ω_2 le coefficient d'activité du gaz dissous dans la masse fondue de polymère et Z_{2L} le facteur de compressibilité du soluté de gaz dissous dans la masse fondue de polymère.

ii) Les équations pour la croissance

Dans ce modèle, la croissance des bulles intervient juste après leur nucléation. La motivation d'inclure la cinétique de croissance est due au fait qu'un volume d'exclusion est présent. Il correspond au volume du matériau autour de chaque bulle où la concentration du gaz dissous est inférieure à la concentration d'équilibre, c_0 .

Le mécanisme de croissance des bulles est décrit en utilisant l'équation du mouvement, le bilan de masse sur une bulle, la diffusion de gaz dans le polymère environnant et l'équilibre de la masse totale de l'agent gonflant.

- Équation d'équilibre des forces à l'interface gaz-polymère :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (1.4.22)$$

- Bilan de matière sur une bulle :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{P_{\text{bulle}} R^3}{\Re T} \right) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (1.4.23)$$

- Diffusion du gaz dans le polymère environnant :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (1.4.24)$$

Les conditions initiales et limites pour la concentration sont les suivantes :

$$c(r, 0) = c_i(r) \text{ au temps initial} \quad (1.4.25)$$

$$c(R, t) = c_R(t) = K_H P_{\text{bulle}}(t) \text{ à la surface de la bulle} \quad (1.4.26)$$

$$c(\infty, t) = c_0 = K_H P_{\text{bulle}}^0 \text{ à l'infini} \quad (1.4.27)$$

iii) Résolution de la nucléation et de la croissance simultanément

Pour calculer la nucléation et la croissance simultanément il faut, à chaque instant, calculer le nombre de bulles ayant nucléé à l'aide de l'équation (1.4.21) en fonction de la concentration moyenne en gaz dans la matrice polymère $\bar{C}(t)$, la pression de la phase continue $P_{\text{polymère}}$ et la température T . Il faut ensuite, pour chaque bulle née au temps t , calculer la croissance des bulles grâce aux équations (1.4.22) à (1.4.24), avec les conditions limites (1.4.25) à (1.4.27). En calculant le bilan massique total entre le gaz résiduel dans le polymère et le gaz consommé pour la croissance de toutes les bulles, la concentration moyenne de gaz dans le polymère est recalculée et utilisée pour le calcul de la nucléation au temps suivant, $t + \Delta t$. En conservant le calcul de la croissance des bulles pour toutes les bulles déjà nées, le calcul de la nucléation et de la croissance des bulles pour les bulles nouvellement nucléées se déroule de manière similaire à celui effectué au temps précédent (cf. figure 1.21).

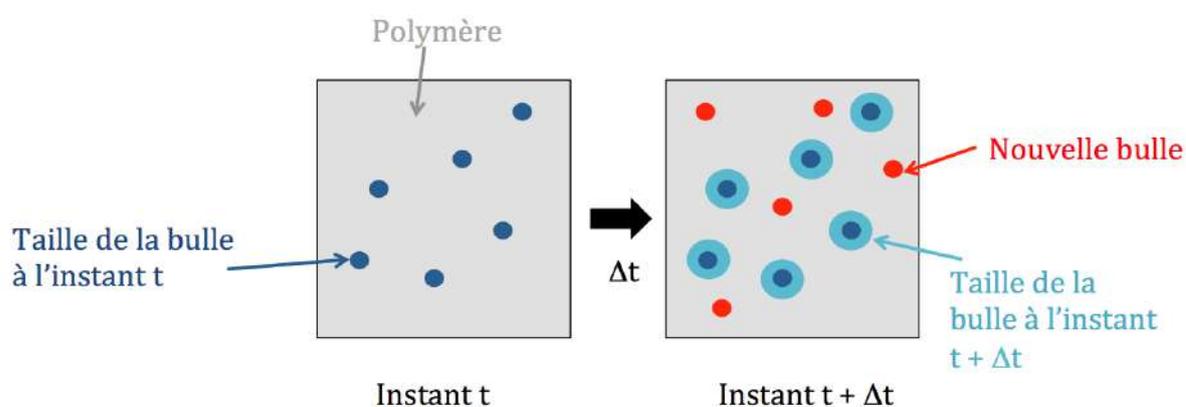


Figure 1.21 – Schéma de la nucléation et de la croissance simultanées des bulles, adapté de OHSHIMA [Ohshima2014]

Deux approches différentes existent pour déterminer la concentration en gaz dans la nouvelle bulle. La pression dans la bulle peut être constante et égale à la concentration initiale soit $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$, ou elle peut être recalculée en fonction de la concentration en gaz dans le polymère $\bar{C}(t)$ soit $P_{\text{bulle}} = \bar{C}(t)/K_H$.

iv) Volume d'influence

Dans les articles de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b], de nouvelles grandeurs physiques sont introduites pour résoudre le problème (cf. figure 1.22). V_s est défini comme étant le volume d'influence. Cela consiste à considérer qu'il existe un certain volume autour d'une bulle, dans lequel il ne peut pas y avoir nucléation d'une autre bulle. Cette approche consiste aussi à considérer que la croissance d'une bulle est limitée par le transfert de gaz dissous. De ce fait, une bulle ne peut pas capter du gaz présent au delà de sa zone d'influence. S représente la position radiale pour laquelle la concentration en gaz dissous est égale à la concentration seuil de nucléation c_s . Quand la bulle grossit, le gradient de concentration se propage radialement dans le polymère, conduisant à une augmentation du volume d'influence. Ce volume d'influence est calculé avec l'expression suivante :

$$V_s = \frac{4\pi}{3}(S^3 - R^3) \quad (1.4.28)$$

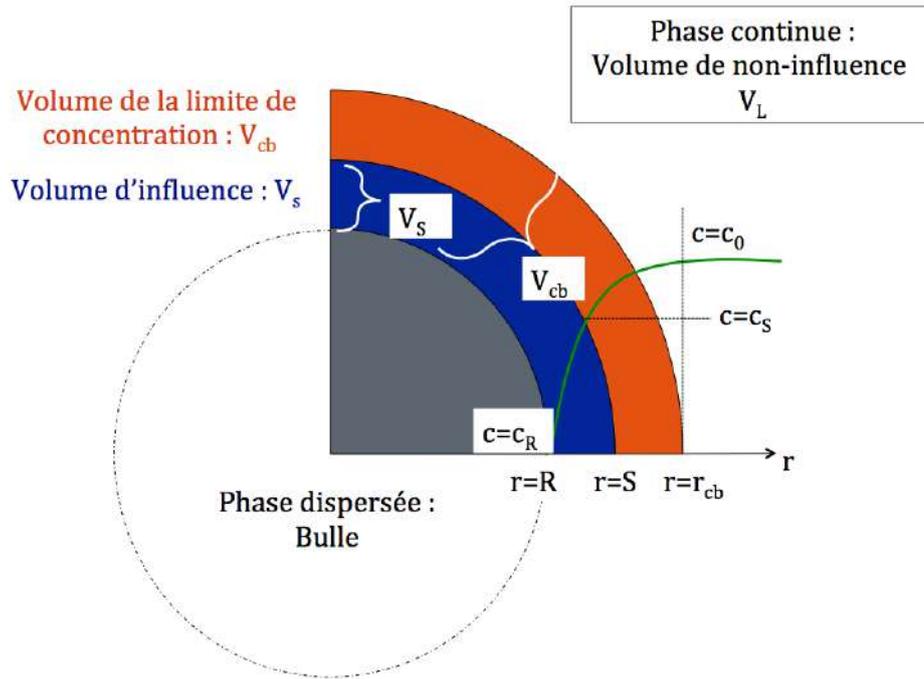


Figure 1.22 – Représentation du volume d'influence [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b]

Dans cette approche, V_L est considéré comme étant le volume de non-influence dans lequel de nouvelles bulles peuvent apparaître, il est calculé de la façon suivante :

$$V_L(t) = V_L(0) - \int_0^t V_L(t') J_s(t') V_s(t-t') dt' \quad (1.4.29)$$

avec $V_L(0)$ le volume initial égal au volume du polymère.

Le nombre de bulles N_B est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{dN_B}{dt} = J_s(t) V_L(t) \quad (1.4.30)$$

Pour faciliter l'analyse, et en appliquant la méthode intégrale au problème actuel, une nouvelle fonction indéterminée en temps est définie : V_{cb} . Physiquement, cela représente le volume de la masse fondue entre la surface de la bulle et la position radiale dans laquelle la concentration en gaz dissous en solution se rapproche de la concentration initiale en gaz c_0 . Cette région est appelée la région de concentration limite. Cette zone est visible sur la figure 1.22.

$x(r, t, t')$, qui représente la fraction volumique entre le volume de matière fondue compris entre la surface de la bulle et la position radiale normalisée r , et le volume de la région de concentration limite V_{cb} (1.4.31) est également défini.

$$x \equiv \frac{4\pi}{3} \frac{r^3 - R^3}{V_{cb}} \quad (1.4.31)$$

En se plaçant en $x = S$, il est obtenu :

$$x_s = \frac{4\pi S^3 - R^3}{3 V_{cb}} \quad (1.4.32)$$

Ce qui implique une relation entre V_s , x_s et V_{cb} :

$$V_s = x_s V_{cb} \quad (1.4.33)$$

Une nouvelle variable pour la concentration C est également définie (1.4.34) :

$$C \equiv \frac{c - c_R}{c_0 - c_R} \quad (1.4.34)$$

Les équations (1.4.31) et (1.4.34) transforment un problème ayant des limites se déplaçant avec des conditions aux limites variables en un problème de limite fixe avec des conditions aux limites constantes. C est égale à 0 à la surface de la bulle ($x = 0$), et est égale à 1 à l'extrémité de la limite de concentration ($x = 1$). Un profil de concentration peut alors être choisi, tel que :

$$C = 1 - (1 - x)^{N_d+1} \quad (1.4.35)$$

avec N_d , l'ordre le plus élevé des polynômes. En général, un profil de concentration cubique est utilisé, soit $N_d = 3$.

Par transformation, le système à résoudre pour la croissance des bulles prend la forme suivante :

$$\frac{dV_{cb}}{dt} = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \frac{dc_R}{dt} + \frac{16\pi^2 DR^4}{V_{cb}} \frac{dC/dx|_{x=0}}{\int_0^1 (1 - C) dx} \quad (1.4.36)$$

$$V_{cb} = \frac{4\pi(c_R R^3 - c_0 R_c^3)}{3K_H \mathfrak{RT}(c_0 - c_R) \int_0^1 (1 - C) dx} \quad (1.4.37)$$

v) Résultats obtenus

Les équations pour la croissance des bulles ont été résolues en utilisant la méthode *Gear*. Les équations non linéaires sont résolues selon la méthode de *Brown*. Les équations régissant la nucléation simultanée et l'évolution des bulles ont été résolues en utilisant un schéma de différence finie.

SHAFI et al. [Shafi1996] ont implémenté ce modèle pour un système LDPE - N_2 , et ont observé l'influence des paramètres d'entrées (tension de surface, coefficient de diffusion,...) : par exemple, ils ont observé que diminuer la tension de surface augmente le taux de nucléation. Ils ont également observé que la taille finale des bulles dépend du taux de nucléation et de la dynamique de croissance des bulles.

MAO et al. [Mao2006] ont mis en œuvre les données de SHAFI et al. [Shafi1996] en modifiant le modèle pour distinguer deux étapes : l'expansion de la phase gaz (bulle) et la croissance de la mousse. La figure 1.23 montre a) le rayon de la première bulle (pendant l'expansion libre), b) la pression de la bulle (pendant l'expansion libre), c) la concentration pendant la nucléation, et d) le gradient de concentration au bord de la bulle. La figure 1.23.c) montre notamment que la

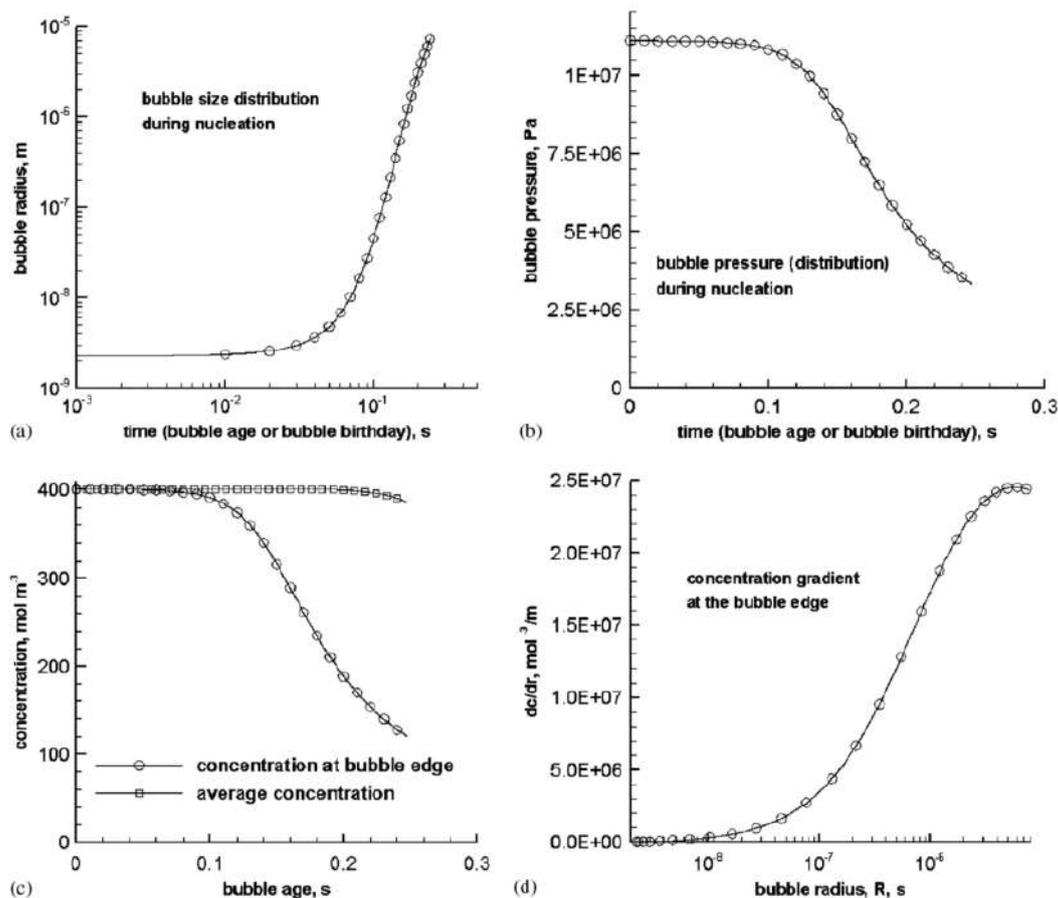


Figure 1.23 – La taille des bulles et la concentration obtenues par MAO et al. [Mao2006]

concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère reste constante à la valeur initiale. Ceci valide donc le choix de prendre $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$.

1.4.4 Modélisation du moussage en continu

a. En couplant l'approche du volume d'influence avec un écoulement macroscopique

SHIMODA et al. [Shimoda2001] ont utilisé le modèle développé par SHAFI et al. [Shafi1996] en le couplant à un modèle d'écoulement macroscopique. Ce modèle permet de décrire les changements de débit et de viscosité en fonction de la fraction volumique de la bulle dans l'écoulement grâce à l'équation suivante :

$$\frac{dP_{\text{polymère}}}{dz} = - \left(\frac{2 + 1/n}{2WB^2} Q \right)^n \frac{m}{B} \left(1 - \frac{V_g}{Q} \right) \quad (1.4.38)$$

avec $dP_{\text{polymère}}/dz$ le saut de pression le long de l'écoulement dans la direction z , m et n des coefficients de viscosité et W et B les caractéristiques géométriques de la filière. Q est le débit

volumique de mousse et il est calculé en fonction du débit volumique de gaz (V_g) et le débit volumique de polymère (V_p) :

$$Q = V_g + V_p \quad (1.4.39)$$

Dans le modèle de SHIMODA et al. [Shimoda2001], il faut découper la filière en N tranches de taille Δz comme illustré sur la figure 1.24 puis calculer le nombre de bulles et déterminer la croissance de celles-ci dans chaque tranche.

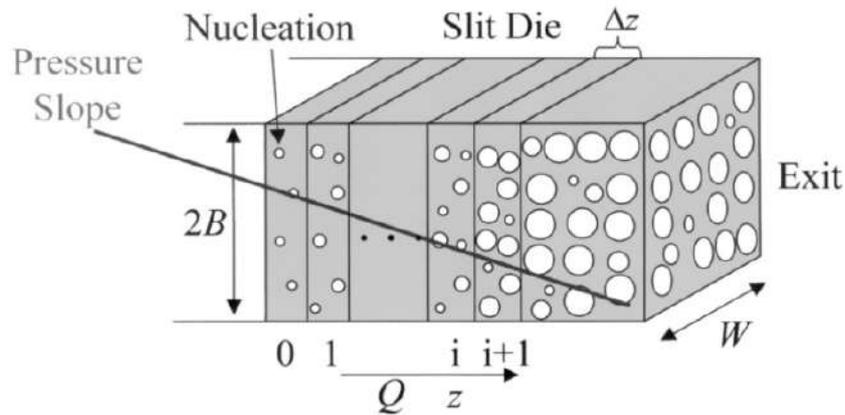


Figure 1.24 – Le découpage de la filière d'après SHIMODA et al. [Shimoda2001]

En comparant à des valeurs expérimentales obtenues grâce à une filière équipée d'une fenêtre en quartz, les auteurs ont trouvé que le modèle donnait une bonne estimation de la taille des bulles. Ils ont confirmé que le modèle était très dépendant de la tension de surface et du coefficient de diffusion comme illustré sur la figure 1.25.

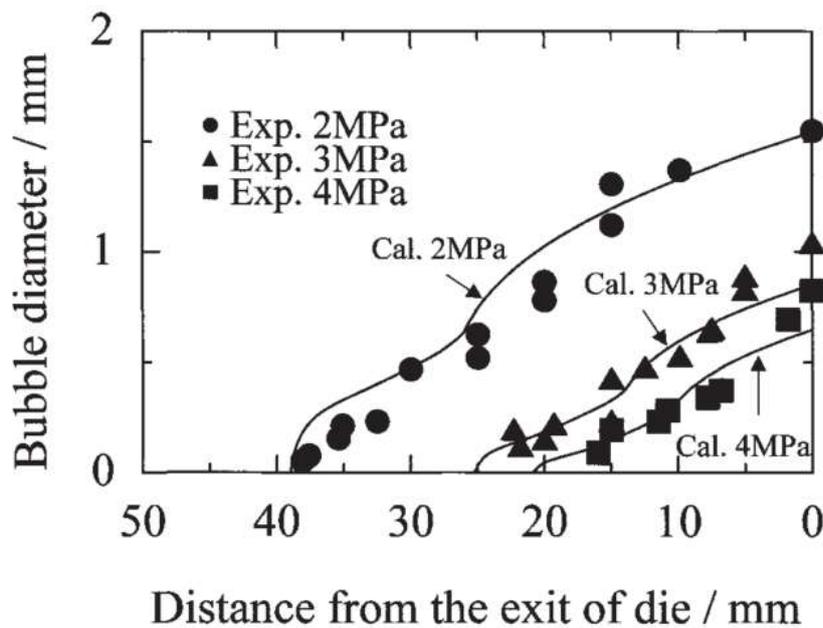


Figure 1.25 – La taille des bulles obtenue par SHIMODA et al. [Shimoda2001]

1.5 Conclusion et contexte

Pour tenir compte des nouvelles réglementations actuelles, l'utilisation des polymères d'origine biosourcée et / ou étant biodégradables est devenue indispensable. En France, les sacs de caisse à usage unique en plastique d'une épaisseur inférieure à 50 μm , sont interdits depuis juillet 2016. De plus, la réglementation demande que la teneur en matière biosourcée dans les sacs plastiques doit augmenter de 60 % d'ici à 2025 [ServicePublic2016]. Les mousses de plastiques sont également concernées par ce genre de problématique : plus de 1000 millions de kg de polystyrène expansé ont été utilisés en 2010 aux États-Unis [Jordan2016]. Il est donc devenu nécessaire d'intégrer des biopolymères dans ces applications pour diminuer l'utilisation des ressources fossiles et disposer de matériaux plus respectueux de l'environnement.

La technique d'extrusion assistée par CO_2 supercritique est un procédé propre permettant de créer des mousses de polymères avec des porosités allant jusqu'à 95 %. Ce procédé a beaucoup été étudié dans la littérature ces dernières années, spécialement avec le PLA. Le binaire CO_2 / PLA, est, de plus, beaucoup étudié ce qui permet de connaître les valeurs de diffusion ou de solubilité. Cependant, malgré toutes ces études, le PLA moussé n'est toujours pas fabriqué industriellement de cette façon à cause de certains verrous technologiques : la fragilité du matériau ou encore sa faible résistance à l'état fondu tendent à provoquer des structures faiblement moussées.

Dans cette thèse, il a été choisi d'étudier le moussage de mélanges à base de PLA et d'amidon car il a été montré que cela permettait d'améliorer la biodégradabilité du PLA et ses propriétés barrières : deux points fondamentaux dans le domaine de l'emballage. Cependant, les deux polymères présentent de mauvaises propriétés de compatibilité dues aux caractères hydrophile de l'amidon et hydrophobe du PLA. MIHAI et al. [Mihai2007] ont tout de même montré que pour un mélange contenant 67 % de PLA et 33 % de TPS, des masses volumiques de mousses de 34 kg m^{-3} peuvent être obtenues sans agent couplant. L'ajout d'un agent compatibilisant permet néanmoins d'avoir une structure plus fine et homogène. Expérimentalement, il a été choisi d'observer l'influence des conditions opératoires sur la structure de la mousse de PLA seul et de l'amidon thermoplastique. Des mélanges de PLA et d'amidon, qu'il soit natif, pour jouer le rôle d'agent nucléant, ou thermoplastique, pour avoir une amélioration de la biodégradabilité, sont testés sans agent comptabilisant.

Pour avoir une meilleure compréhension du procédé, notamment pour illustrer la compétition entre la nucléation et la croissance des bulles, un modèle est développé. Il est basé sur un des modèles de la littérature. Il est appliqué aux résultats expérimentaux et permet de connaître le nombre et la taille des bulles.

Matériels et méthodes

2.1	Matières premières	56
2.1.1	Le poly(acide lactique), PLA	56
2.1.2	L'amidon	56
2.1.3	Les mélanges PLA / amidon	56
2.2	Le procédé d'extrusion	58
2.2.1	Description du dispositif expérimental d'extrusion avec injection de gaz	58
2.2.2	Rhéologie capillaire	60
2.2.3	Prélèvement des échantillons à la sortie de l'extrudeuse	61
2.3	Caractérisations des mousses de polymères	61
2.3.1	Structure des mousses	61
2.3.2	Caractérisation thermique des matériaux	63
2.3.3	Étude de la cristallinité	68
2.3.4	Caractérisation mécanique	68
2.4	Extrapolation des données de la littérature	69
2.4.1	Détermination des coefficients de solubilité	69
2.4.2	Relation entre la tension de surface, la pression et la température	74

Ce chapitre *Matériels et méthodes* est divisé en quatre parties. Dans la première, les matières premières utilisées sont détaillées. La deuxième partie présente le procédé d'extrusion utilisé pour la fabrication des mousses de biopolymères. Par la suite, les différentes méthodes de caractérisation des mousses sont explicitées. Enfin, la détermination de la solubilité dans les biopolymères est présentée.

2.1 Matières premières

2.1.1 Le poly(acide lactique), PLA

Le PLA choisi dans cette étude est le grade PLE001 de NaturePlast. Les propriétés du polymère données par le fournisseur sont présentées dans la table 2.1.

Une étude préalable à ce travail au sein du laboratoire a montré une faible influence du séchage du PLA sur les conditions opératoires du moussage et sur les propriétés de la mousse obtenue. Il a donc été choisi dans ce travail de ne pas sécher le PLA.

	Méthode	Unité	Valeur*
Propriétés Générales			
Densité	ASTM D792	/	1,24
MFI (210°C ; 2,16 kg)	ASTM D1238	g/10min	6
Propriétés optiques	/	/	Transparent
Propriétés Thermiques			
HDT Méthode B120	ASTM E2092	°C	51
Propriétés Mécaniques			
Contrainte de traction au seuil élastique	ASTM D882	MPa	60
Contrainte de traction à rupture	ASTM D882	MPa	53
Allongement en traction à rupture	ASTM D882	%	6
Module d'Young	ASTM D882	MPa	3 500
Choc Izod (entaillé)	ASTM D256	J/m	16

Table 2.1 – Les propriétés du PLA fourni par NaturePlast

2.1.2 L'amidon

a. L'amidon natif

L'amidon employé est de l'amidon de maïs B fourni par la société Roquette. C'est une poudre de couleur blanche mate à faiblement jaunâtre. Le fournisseur indique que la perte à la dessiccation de cette matière est de l'ordre de 12,6 % et les particules ont un diamètre moyen inférieur à 200 µm. L'amidon natif sera noté *St* par la suite.

b. L'amidon thermoplastique, TPS

Le TPS (*Thermoplastic Starch*) utilisé dans cette étude est le grade NPWS001 fourni par NaturePlast. Ce polymère a une très bonne perméabilité à la vapeur d'eau, ainsi que de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et au dioxyde de carbone. Il est comestible et digestible et est soluble dans l'eau. Les propriétés du polymère données par le fournisseur sont présentées dans la table 2.2.

Conformément aux recommandations du fournisseur, le TPS n'a pas été séché avant les essais d'extrusion, il doit rester dans des conditions humides.

2.1.3 Les mélanges PLA / amidon

Le but de ces mélanges est d'étudier l'influence de l'amidon sur le moussage du PLA. Les différentes teneurs indiquées ici sont en concentration massique. Le PLA et le TPS sont également moussés seuls. Pour l'amidon natif, trois mélanges différents sont testés, avec des teneurs en masse de :

Parameter	Guide Value	Unit	Test Method
Particle size	2.0 – 3.0	mm	Calliper gauge
Density	1.3 – 1.5	g/cm ³	EN ISO 1183-1/A
Bulk density	800 – 860	kg/m ³	EN ISO 60
Water content	2.5 – 4.5	Weight-%	

Table 2.2 – Les propriétés de l’amidon thermoplastique fourni par NaturePlast

- 99 % PLA + 1 % St
- 98 % PLA + 2 % St
- 95 % PLA + 5 % St (dilution physique d’un *masterbatch*)

En ce qui concerne le TPS, seuls deux mélanges sont testés :

- 80 % PLA + 20 % TPS (*masterbatch*)
- 50 % PLA + 50 % TPS (*masterbatch*)

a. Réalisation des mélanges physiques

Pour les mélanges avec 1 % et 2 % d’amidon natif, il n’a pas été nécessaire de réaliser un premier mélange par extrudeuse. Les granulés de PLA sont mélangés avec l’amidon natif sous forme de poudre dans un récipient. En ce qui concerne le mélange à 5 % d’amidon natif, une dilution du *masterbatch* à 10 % d’amidon a été réalisée. Le *masterbatch* a été mélangé avec du PLA pur dans un récipient, puis inséré dans la trémie de l’extrudeuse pour l’essai de moussage.

b. Réalisation de *masterbatch*

Lors de la mise en œuvre sur notre extrudeuse pour les mélanges PLA / TPS et pour l’amidon à 5 %, il est apparu compliqué d’avoir une alimentation satisfaisante en matière. De plus, il n’était pas possible de trouver un profil de température convenable aux deux polymères lors de l’utilisation du TPS. Tandis que des problèmes d’accumulations d’amidon natif étaient observables pour le mélange à 5 % d’amidon. Il a donc été nécessaire de passer par une étape de *compoundage*.

Ces essais d’extrusion pour la création d’un *masterbatch* ont eu lieu au C2MA de l’école des Mines d’Alès (Centre des Matériaux de l’école des Mines d’Alès) et sont réalisés sur une extrudeuse bi-vis co-rotative BC21 de Clextral de longueur 900 mm avec un diamètre de 25 mm (rapport L/D de 36). La vis est découpée en 12 parties (cf. figure 2.1).

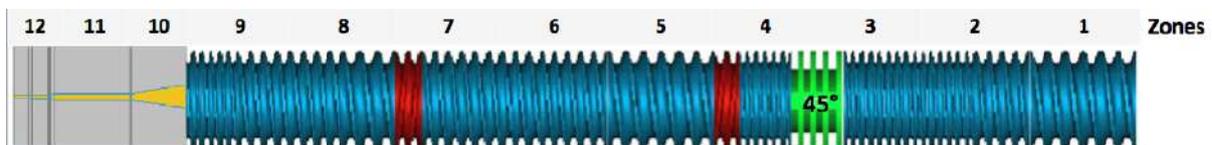


Figure 2.1 – Le profil de la vis BC21

La matrice est introduite dans l’extrudeuse à l’aide d’un doseur gravimétrique de chez KTron. Pour l’amidon natif, un deuxième doseur Ktron est utilisé et permet d’introduire les charges dans l’extrudeuse en zone 5. La vitesse de rotation de vis est fixée à 200 rpm. La filière utilisée a un diamètre de 5 mm. En sortie de filière, le jonc est refroidi en passant dans un bac d’eau à température ambiante, puis il passe dans un sécheur à air. Après extrusion et granulation, les granulés sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 12 heures.

Pour le mélange à base de PLA et d'amidon natif, il a été choisi de le réaliser à une teneur de 10 % permettant de faire des dilutions par la suite. Les profils de températures et débit matières choisis pour ce mélange et pour les mélanges PLA / TPS sont indiqués dans la table 2.3.

Table 2.3 – La réalisation de masterbatch pour les mélanges PLA / TPS et avec 10 % d'amidon

Mélanges	Débits matières et charges (kg h ⁻¹)	Profil de température (zone 1 à 12) (°C)	Couple (N m)	Pression (bar)
80PLA / 20TPS	8 /	60 190 190 190 180 180 180 170 160 160 160 160	64	3
50PLA / 50TPS	8 /	60 180 180 180 170 170 170 160 160 160 160 160	58	13
90PLA / 10St	5,4 0,6	60 190 190 190 180 180 180 170 160 160 160 160	80	4

2.2 Le procédé d'extrusion

2.2.1 Description du dispositif expérimental d'extrusion avec injection de gaz

Le système expérimental utilisé pour la fabrication des mousses est présenté sur la figure 2.2. L'extrudeuse est équipée d'une mono-vis de 30 mm de diamètre et le rapport longueur sur diamètre (L/D) est de 37 (Rheoscam, SCAMEX). L'extrudeuse est divisée en quatre parties. Les trois premières zones correspondent à la vis de longueur 1,05 m. Pour la première zone, le rapport L/D est de 20, tandis que pour les deux suivantes il est de 7,5 chacune. Une partie additionnelle de rapport L/D = 2, correspondant à un mélangeur statique, est ajoutée à la fin de l'extrudeuse avant la filière. Entre chaque partie de l'extrudeuse, un anneau de restriction a été installé afin d'obtenir une étanchéité dynamique, ceci empêche la remontée à contre-courant d'un gaz (typiquement le CO₂) injecté dans le fourreau. Ces anneaux de restriction ont un diamètre de 28 mm et une largeur de 20 mm. Les caractéristiques de la vis sont données dans la table 2.4.

Table 2.4 – Les caractéristiques géométriques de l'extrudeuse

L (m)	D_1 (mm)	D_2 (mm)	B (mm)	e_f (mm)	H (mm)	θ (°)	W (mm)
1,05	30	21-27	30	3,5	4,5-1,5	17,66	25,08

avec L la longueur de la vis, D_1 le diamètre du fourreau, D_2 le diamètre du corps de la vis, B le pas de la vis, e_f l'épaisseur du filet, H la profondeur du chenal, θ l'angle que fait le filet avec un axe perpendiculaire à l'axe de la vis et W la largeur du chenal.

Les granulés de matière sont insérés dans la trémie : l'alimentation de la vis se fait donc par gravité. La première partie, un corps de vis conique et un chenal se réduisant entre les filets, permet le transport du polymère solide puis sa fusion et plastification. Dans les deux parties suivantes, la vis présente une géométrie cylindrique et une profondeur de chenal constante, de la

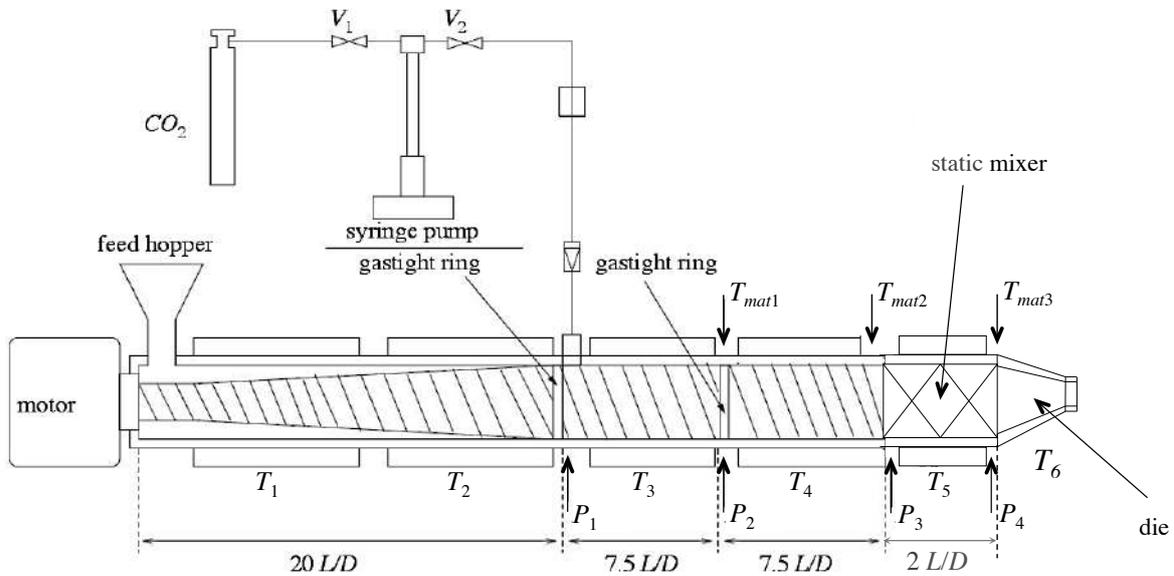


Figure 2.2 – Le système expérimental utilisé

première bague d'étanchéité jusqu'à l'extrémité de la vis. La dernière partie, qui est amovible, est constituée de quatre mélangeurs statiques avec un diamètre de 17 mm (SMB-H 17/4, Sulzer). Dans ce travail, une filière cylindrique de 3 mm de diamètre et de 12 mm de longueur a été utilisée (cf. figure 2.3).

La température de fourreau est régulée à six endroits : T_1 et T_2 avant le port d'injection du CO_2 , T_3 et T_4 après le port d'injection, T_5 pour le mélangeur statique et T_6 pour la filière. La pression est mesurée en quatre points : P_1 après le port d'injection, P_2 après la bague d'étanchéité, P_3 avant le mélangeur statique et enfin P_4 avant la filière.

Le CO_2 est injecté dans l'extrudeuse à l'aide d'une pompe seringue (260D, ISCO). La pression du CO_2 est maintenue légèrement supérieure à la pression P_1 . Le port d'injection du CO_2 est situé à une distance L/D de 20 de la trémie. La pompe ISCO peut travailler soit à débit volumique constant, soit à pression constante. Il est choisi de travailler à débit volumique constant de CO_2 (noté \dot{V}_{CO_2}).

Dans cette étude, seule la rotation de vis est gardée constante pour toutes les expériences. Elle est maintenue à 30 rpm. Les autres paramètres (températures et débit de CO_2) sont ajustés pour chaque matière ou mélange et sont donnés dans la partie décrivant les résultats.

En règle générale, le choix a été fait d'injecter le CO_2 dans le polymère fondu dans l'extrudeuse, donc les températures T_2 et T_3 sont légèrement supérieures à la température de fusion. Avant l'injection du CO_2 , il faut avoir une pression suffisante en P_1 (au moins 10 MPa) donc les températures finales (T_5 et T_6) sont diminuées légèrement. Il faut ensuite fixer la pression dans la pompe à une pression supérieure à P_1 (de quelques bars) pour se placer par la suite en débit volumique constant et injecter le CO_2 dans l'extrudeuse avec l'ouverture de la vanne V_2 . Quand le CO_2 rentre dans l'extrudeuse, la pression dans la pompe et la pression P_1 s'équilibrent. Les expériences de moussage commencent avec \dot{V}_{CO_2} fixé à $1,5 \text{ ml min}^{-1}$. Étape par étape, les températures finales sont diminuées ensemble ($T_5 = T_6$) et les échantillons sont collectés quand le

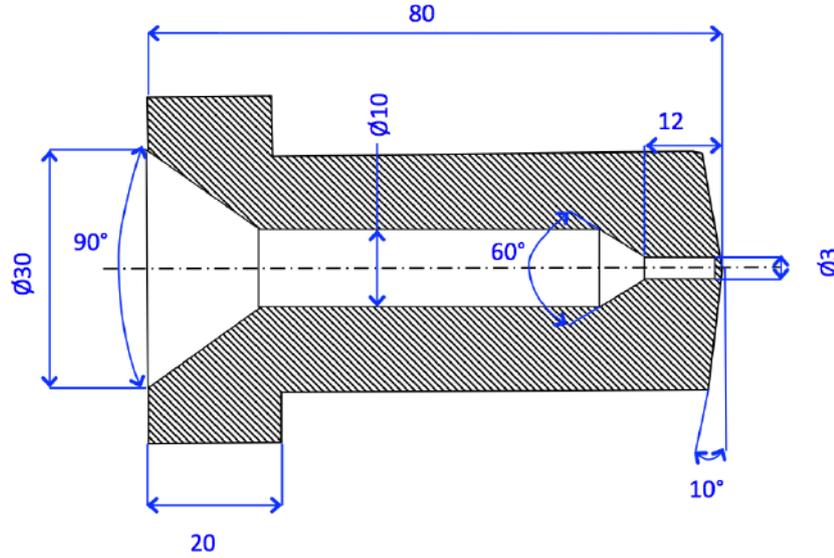


Figure 2.3 – Une représentation schématique de la filière

système est en régime permanent. Ces deux températures sont par la suite appelées "température finale" ou "température de filière". La diminution des températures finales peut mener à une trop forte augmentation de couple et de pression pouvant provoquer un arrêt du moteur à cause des alertes de sécurité machine. Par conséquent, il faut accroître la plastification du polymère pour diminuer le couple et la pression. Ceci peut être fait en augmentant la quantité de CO_2 injecté (augmentation de \dot{V}_{CO_2}). Les essais sont arrêtés quand la pompe seringue est vide.

2.2.2 Rhéologie capillaire

Le principe de la rhéologie capillaire est de forcer un polymère fondu à travers un orifice capillaire, de longueur L_c et de diamètre D_c , en connaissant le débit de polymère $\dot{m}_{\text{polymère}}^m$ (voir paragraphe suivant) et la perte de charge engendrée dans le capillaire ΔP_c . L'écoulement dans le capillaire est supposé de type Poiseuille-tube : fluide incompressible, écoulement laminaire, isotherme et établi, pas d'effets d'extrémités (entrée et sortie) et pas de glissement à la paroi. De plus, on considère que les effets de la pression et de la température (auto-échauffement par dissipation visqueuse) sur la viscosité sont négligeables aux régimes expérimentaux classiques. Lorsque que toutes ces conditions sont réunies, on peut alors calculer le taux de cisaillement apparent $\dot{\gamma}_{\text{apparent}}$ et la contrainte à la paroi τ_{apparent} , et en déduire la viscosité du polymère η .

$$\dot{\gamma}_{\text{apparent}} = \frac{4\dot{m}_{\text{polymère}}^m}{\rho_p^{H_2O} \pi (D_c/2)^3} \quad (2.2.1)$$

$$\tau_{\text{apparent}} = \frac{D_c \Delta P_c}{4L_c} \quad (2.2.2)$$

$$\eta = \frac{\dot{\gamma}_{\text{apparent}}}{\tau_{\text{apparent}}} = \frac{\pi D_c^4 \Delta P_c}{128 L_c \dot{m}_{\text{polymère}}^m} \quad (2.2.3)$$

avec $\rho_p^{H_2O}$, la masse volumique du polymère.

2.2.3 Prélèvement des échantillons à la sortie de l'extrudeuse

En sortie d'extrudeuse, lorsque le système est dans un état stable, les échantillons sont prélevés sur une période de temps de 30 s. Ces échantillons sont notés $X_T_V_{CO_2}$ avec X la composition du mélange, T la température finale ($T_5 = T_6$) et V_{CO_2} le débit de CO_2 choisi sur la pompe. Les échantillons collectés à chaque essai sont précisés dans la partie décrivant les résultats.

Le débit massique de polymère ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$) est calculé en sortie de filière grâce à l'équation (2.2.4) avec la masse m de l'échantillon et t la période de temps pour prélever l'échantillon (ici 30 secondes) :

$$\dot{m}_{\text{polymère}}^m = \frac{m}{t} \quad (2.2.4)$$

À l'aide du débit massique de polymère, la fraction massique en CO_2 peut être calculée par :

$$w_{CO_2} = \frac{\dot{V}_{CO_2} \times \rho_{CO_2}^{\text{pompe}}}{\dot{V}_{CO_2} \times \rho_{CO_2}^{\text{pompe}} + \dot{m}_{\text{polymère}}^m} \quad (2.2.5)$$

où $\rho_{CO_2}^{\text{pompe}}$ est la masse volumique du CO_2 dans la pompe, soit à 5 °C (température de la pompe) et à P_1 , la pression dans le port d'injection de CO_2 . Cette masse volumique est obtenue sur le site de NIST [NIST2016] et calculée par l'équation d'état de Span et Wagner [Span1996].

2.3 Caractérisations des mousses de polymères

2.3.1 Structure des mousses

a. Porosité : totale, ouverte, fermée

- La porosité est définie comme étant le ratio de volume vide par rapport au volume total. La porosité (ε_T) est calculée de la façon suivante :

$$\varepsilon_T = \frac{V_{\text{Porosité}}}{V_{\text{Total}}} = 1 - \frac{\rho_m^{H_2O}}{\rho_p^{H_2O}} \quad (2.3.1)$$

avec $\rho_m^{H_2O}$ la masse volumique apparente de l'échantillon moussé déterminée par pycnométrie à eau et $\rho_p^{H_2O}$ la masse volumique du polymère solide déterminée sur un échantillon après extrusion par pycnométrie à eau.

- La porosité ouverte (ε_O), c'est à dire la porosité accessible par l'extérieur et représentant le rapport du volume de cellules ouvertes sur le volume total, peut être calculée par :

$$\varepsilon_O = \frac{V_{\text{Porosité ouverte}}}{V_{\text{Total}}} = 1 - \frac{\rho_m^{H_2O}}{\rho_m^{He}} \quad (2.3.2)$$

avec ρ_m^{He} la masse volumique de la mousse excluant les pores ouverts déterminée par pycnométrie à hélium (AccuPYC 1330, Micromeretics).

- Enfin, la teneur en cellules ouvertes (notée OC), définie comme le rapport entre la porosité ouverte et la porosité totale, est calculée à l'aide de l'équation :

$$OC = \frac{\varepsilon_O}{\varepsilon_T} \quad (2.3.3)$$

b. Expansion : un phénomène qui peut s'exprimer avec divers indicateurs

- L'expansion totale (E_T) (appelée aussi taux d'expansion) est souvent utilisée dans la littérature à la place de la porosité. Elle est également calculée :

$$E_T = \frac{\rho_p^{H_2O}}{\rho_m^{H_2O}} = \frac{1}{1 - \varepsilon_T} \quad (2.3.4)$$

L'expansion totale donne la même information que la porosité mais en changeant d'échelle, en donnant notamment plus d'importance aux hautes porosités.

- Selon la quantité de CO₂ injectée, l'expansion maximale (E_T^M) peut être calculée [Park1998] :

$$E_T^M = \frac{V_{\text{polymère}} + V_{CO_2}^{\text{ambient}}}{V_{\text{polymère}}} = 1 + \frac{w_{CO_2}}{1 - w_{CO_2}} \times \frac{\rho_p^{H_2O}}{\rho_{CO_2}^{\text{ambient}}} \quad (2.3.5)$$

avec w_{CO_2} la fraction massique de CO₂ et $\rho_{CO_2}^{\text{ambient}}$ la masse volumique du CO₂ à la pression et température ambiante étant égale à $1,78 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ [NIST2016]. Ce calcul est fait avec l'hypothèse que le CO₂ a été utilisé entièrement pour faire mousser l'échantillon [Wang2012].

- À l'aide de l'expansion totale et de l'expansion maximale, le rapport d'expansion (R_E) est calculé. Ce rapport d'expansion permet de savoir si le moussage a été efficace. Pour le calculer, l'équation suivante est utilisée :

$$R_E = \frac{E_T}{E_T^M} \quad (2.3.6)$$

- L'expansion radiale (E_R) est définie comme le ratio entre le diamètre de l'échantillon et celui de la filière (3 mm). Le diamètre de l'extrudat est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse, puis la moyenne de dix mesures est divisée par le diamètre de la filière (3 mm).
- L'expansion longitudinale (E_L) est également calculée en divisant la longueur L de l'échantillon moussé par celle de l'échantillon non moussé à la température de référence pour une même durée t . Il est connu dans la littérature que la principale contribution au débit volumique est la vitesse de rotation de la vis, indépendamment des propriétés du polymère fondu [Rauwendaal2001]. Par conséquent, pour une vitesse de vis fixée, l'hypothèse d'un débit volumique constant avant la filière a été faite, quelles que soient les conditions opératoires. Il en résulte que l'augmentation de la vitesse de la matière à la sortie de filière a été considérée comme représentative de l'expansion longitudinale du gaz. Pour chaque composition, la valeur prise comme référence est précisée.

c. Bilan matière

Grâce aux différentes grandeurs calculées durant l'analyse des mousses, il est possible de remonter à un débit massique. En effet, après prélèvement d'un extrudat sur une période de temps t , le diamètre d et la longueur L ont été mesurés et la masse volumique apparente de l'échantillon a été calculée ($\rho_m^{H_2O}$). Il est donc facile de calculer le débit massique ($\dot{m}_{\text{polymère}}^c$) grâce à l'équation suivante :

$$\dot{m}_{\text{polymère}}^c = \rho_m^{H_2O} v S = \rho_m^{H_2O} \frac{d^2 L \pi}{4t} \quad (2.3.7)$$

v étant la vitesse de sortie de l'échantillon. Une comparaison entre le débit massique mesuré ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$) et le débit massique calculé ($\dot{m}_{\text{polymère}}^c$) est donc réalisée, ce qui permet de vérifier la cohérence des différentes grandeurs caractéristiques de l'échantillon.

d. Microphotographie en microscopie électronique à balayage

Les échantillons sont observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB utilisé est le modèle TM3030 Plus, MiniMEB® de marque Hitachi. Pour réaliser les microphotographies, le signal SE (électrons secondaires) est choisi car la morphologie à analyser est fine. L'énergie primaire envoyée est faible 5 keV. Les échantillons sont cassés à la main et observés sur une coupe transversale.

2.3.2 Caractérisation thermique des matériaux

a. Matières premières vierges

i) Le PLA

Une analyse thermique DSC du matériau a été faite et est présentée sur les figures 2.4 et 2.5. Cette caractérisation thermique permet d'étudier la plage de température d'utilisation. L'analyse permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_{cc}) et les enthalpies correspondantes (ΔH_f et ΔH_{cc}) pour calculer le taux de cristallinité (χ). La détermination du taux de cristallinité est basée sur les équations suivantes :

- L'échantillon ne cristallise pas pendant le cycle de chauffe :

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\infty}} \quad (2.3.8)$$

- L'échantillon cristallise pendant le cycle de chauffe (cristallisation froide) :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f\infty}} \quad (2.3.9)$$

avec $\Delta H_{f\infty}$ l'enthalpie de fusion théorique du matériau 100 % cristallin (ou enthalpie de fusion infinie).

Pour ce faire, un calorimètre différentiel à balayage DSC Q200 de TA Instrument est utilisé. Le gaz de balayage est ici l'azote sec à un débit de 40 ml min⁻¹. Un premier cycle de chauffe entre 10 et 200 °C à la vitesse de 5 °C min⁻¹ est effectué, il est ensuite suivi par un cycle de refroidissement entre 200 et 10 °C à -5 °C min⁻¹, puis ces deux opérations sont de nouveau effectuées.

La figure 2.4 présente le premier cycle de chauffe pour le PLA. Cette figure montre un premier saut endothermique correspondant à la transition vitreuse à 58 °C. Celui-ci est suivi par une relaxation endothermique souvent attribuée au réarrangement moléculaire secondaire dans la phase amorphe des polymères semi-cristallins [Auras2003]. Ceci est dû au fait que le PLA a une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante. Lorsque le polymère est mis en œuvre par extrusion ou injection, celui-ci est ensuite rapidement refroidi de sa température de fusion à la température ambiante. La mobilité moléculaire ralentit, les chaînes sont "gelées" et le matériau passe à l'état vitreux thermodynamiquement instable. Le système va ensuite avoir tendance à atteindre un état d'équilibre par des réarrangements lents, désignés comme étant la relaxation des chaînes de polymère ou le vieillissement physique [Lv2015]. Vers 150 °C un pic de

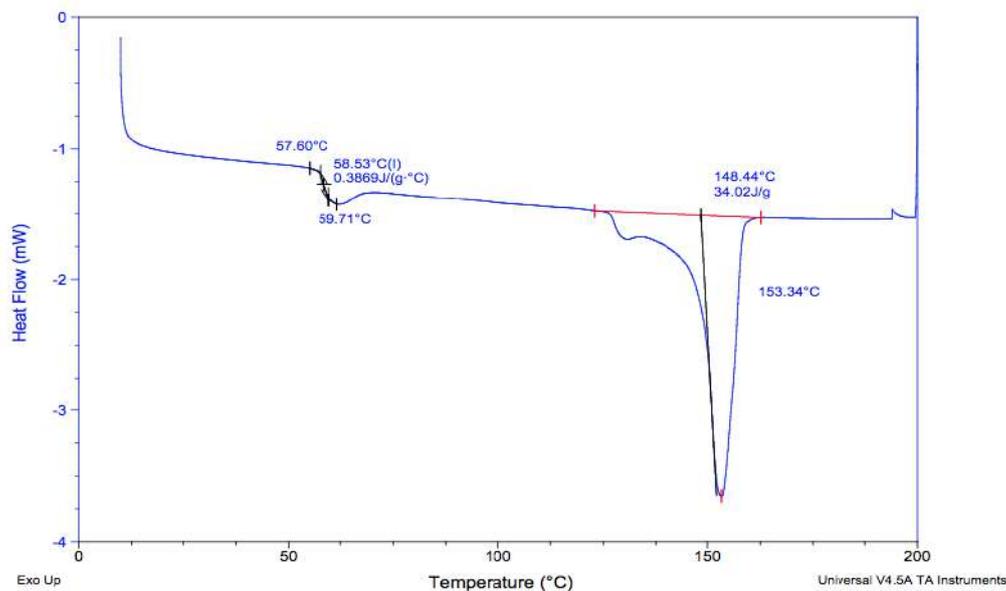


Figure 2.4 – Analyse calorimétrique en DSC du PLA : 1^{er} cycle de chauffe

fusion endothermique est observable. En comparant cette température de fusion à celles reportées dans la littérature (cf. table 1.2, page 15), il est présumé que le PLA fourni par NaturePlast est un PDLA de faible poids moléculaire (entre 5 et 7 kg mol⁻¹). L'enthalpie de fusion infinie pour le PLA est reportée dans la littérature comme étant égale à 93 J g⁻¹ [Fischer1973]. Le taux de cristallinité du matériau est donc de l'ordre de 36 %.

Lors du cycle de refroidissement, la cristallisation n'est pas observable. Ceci est dû à la faible cinétique de cristallisation de ce polymère. Seule une transition vitreuse est visible. La courbe n'est pas présentée ici.

La figure 2.5 montre le deuxième cycle de chauffe pour le PLA. Sur ce second cycle de chauffe, la T_g est présente à 59 °C avec un saut de C_p plus important que pour le cycle 1. La relaxation enthalpique après la transition vitreuse est moins importante, car le premier cycle de chauffe-refroidissement a effacé le « passé thermique » de l'échantillon. À 119 °C un exotherme correspondant à la cristallisation froide est présent. C'est la cristallisation de la phase amorphe. Un endotherme de fusion suit cette cristallisation froide vers 150 °C. Le calcul du taux de cristallinité est effectué à partir de l'équation (2.3.9). Le taux de cristallinité est égal à zéro, ce qui signifie que le matériau est dans un état amorphe.

ii) L'amidon natif

Une analyse thermique DSC a également été réalisée sur l'amidon natif et est présentée sur la figure 2.6. Sur le premier cycle de chauffe, un endotherme très large de 20 °C à 120 °C est observable. Cet endotherme correspond probablement à des transitions spécifiques des composés de l'amidon (l'amylose et l'amylopectine).

Sur le second cycle de chauffe, aucun événement thermique n'est observable sur cette gamme de température de 10 °C à 200 °C.

À la fin des deux cycles de chauffe-refroidissement, une perte en masse correspondant à 4,73 % est visible. L'échantillon est toujours sous forme de poudre blanche en sortie d'analyse indiquant

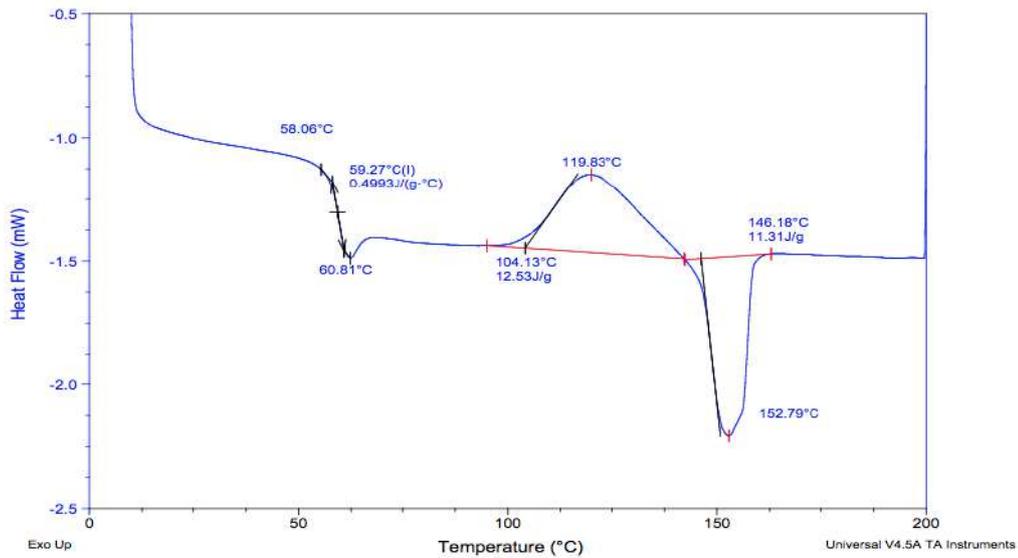


Figure 2.5 – Analyse calorimétrique en DSC du PLA : 2^{ème} cycle de chauffe

qu'il n'y a pas eu de dégradation visible et que cette perte est sûrement liée à l'évaporation de l'eau.

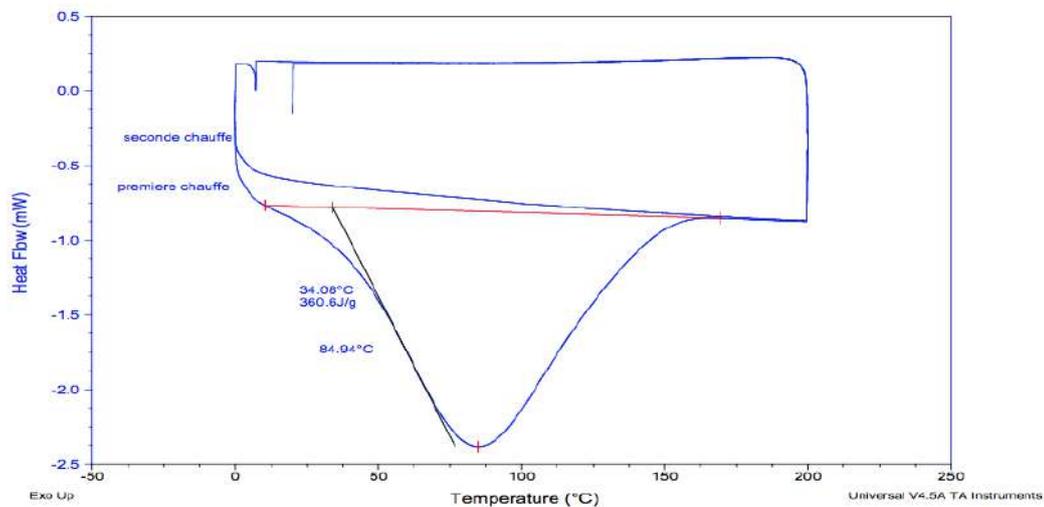


Figure 2.6 – Analyse calorimétrique en DSC de l'amidon natif

iii) Le TPS

Une analyse thermique réalisée pour le TPS est également présentée sur la figure 2.7. Sur le premier cycle de chauffe, trois petits endothermes correspondant très probablement à la fusion des polymorphes du sorbitol, un des plastifiants utilisés, sont présents [Quinquenet1988].

Pendant le cycle de refroidissement non représenté ici, un exotherme pouvant correspondre à la cristallisation d'un polymorphe du sorbitol vers 50 °C est visible. Enfin, la fusion de ce polymorphe sur le second cycle de chauffe est observable.

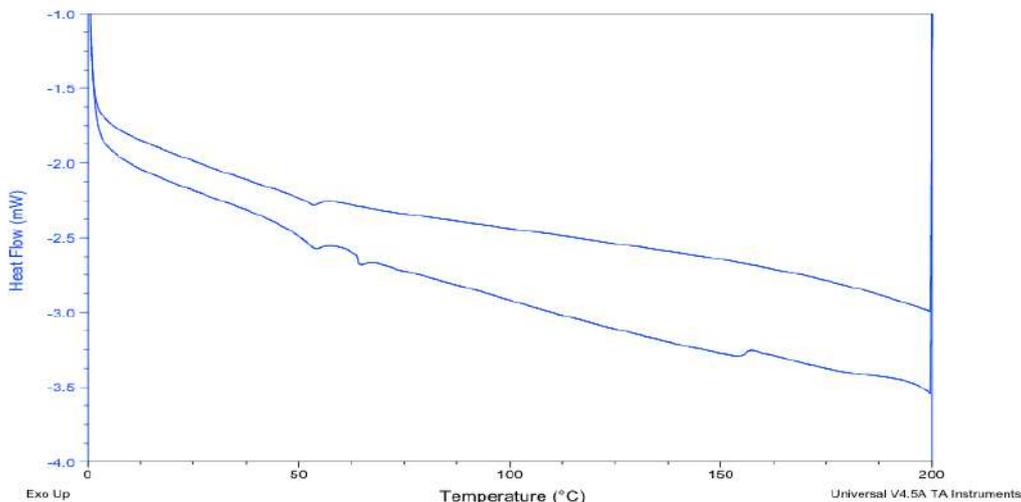


Figure 2.7 – Analyse calorimétrique en DSC du TPS

Une analyse en calorimétrie différentielle à balayage modulée (DSC modulée ou encore MDSC) a également été faite sur ce matériau. La vitesse de chauffe a été de 2 °C min^{-1} avec une amplitude de $0,8\text{ °C}$ sur une période de 40 secondes. La plage de température était de -90 °C à 150 °C . Le résultat de l'analyse se trouve sur la figure 2.8 et représente uniquement le signal *Reversing Heat Flow* de l'analyse en modulation. Ce signal dépend du C_p de l'échantillon au cours de l'analyse. Un saut de C_p correspondant probablement à une transition vitreuse de l'amidon est visible à -45 °C . AVÉROUS et al. [Avérous2004] ont indiqué que la détermination de la transition vitreuse de l'amidon thermoplastique est compliquée car le changement de capacité thermique est assez faible lors de cet événement. Une analyse DMTA est préférable, pour déterminer cette transition vitreuse qui est alors identifiée par un large pic tangente δ .

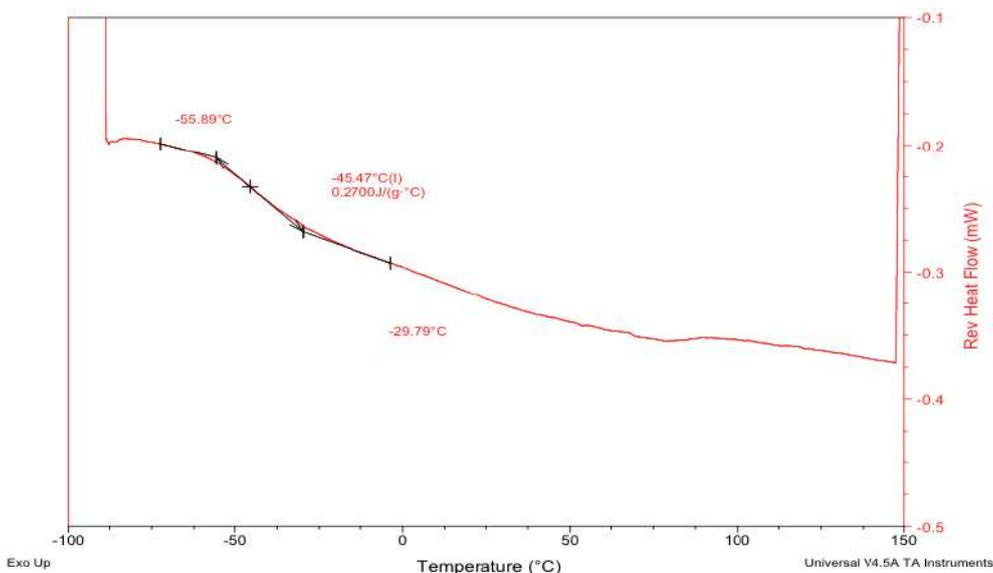


Figure 2.8 – Analyse calorimétrique en MDSC du TPS

b. Les mousses post-extrusion

Pour analyser thermiquement les échantillons, le choix s'est porté sur la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC). En MDSC, une programmation sinusoïdale selon une période et une amplitude données autour d'une programmation linéaire est appliquée sur l'échantillon. Cette analyse renvoie trois signaux :

- Le flux (THF) total (*Total Heat Flow*), correspondant au signal obtenu en DSC classique,
- Le flux (RVHF) lié au C_p (*Reversing Heat Flow*),
- Le flux (NRVHF) lié à la cinétique de chauffe (*Non Reversing Heat Flow*).

L'appareil DSC Q200 de TA Instrument est utilisé. L'étalonnage de l'appareil est fait avec de l'indium pour la température et l'enthalpie, et avec du saphir pour la capacité calorifique. L'analyse est faite dans des creusets en aluminium non hermétiques (NH). Le gaz de balayage est l'azote sec à 50 °C min^{-1} .

L'appareil est utilisé avec le mode MDSC *Heat Only*, c'est-à-dire que la modulation va uniquement chauffer autour de la programmation en température dans les conditions suivantes :

- Programmation en température : de 10 °C à 200 °C à 2 °C min^{-1}
- Période : 60 secondes
- Amplitude : $0,32 \text{ °C}$

La figure 2.9 montre le cycle thermique réalisé sur l'échantillon.

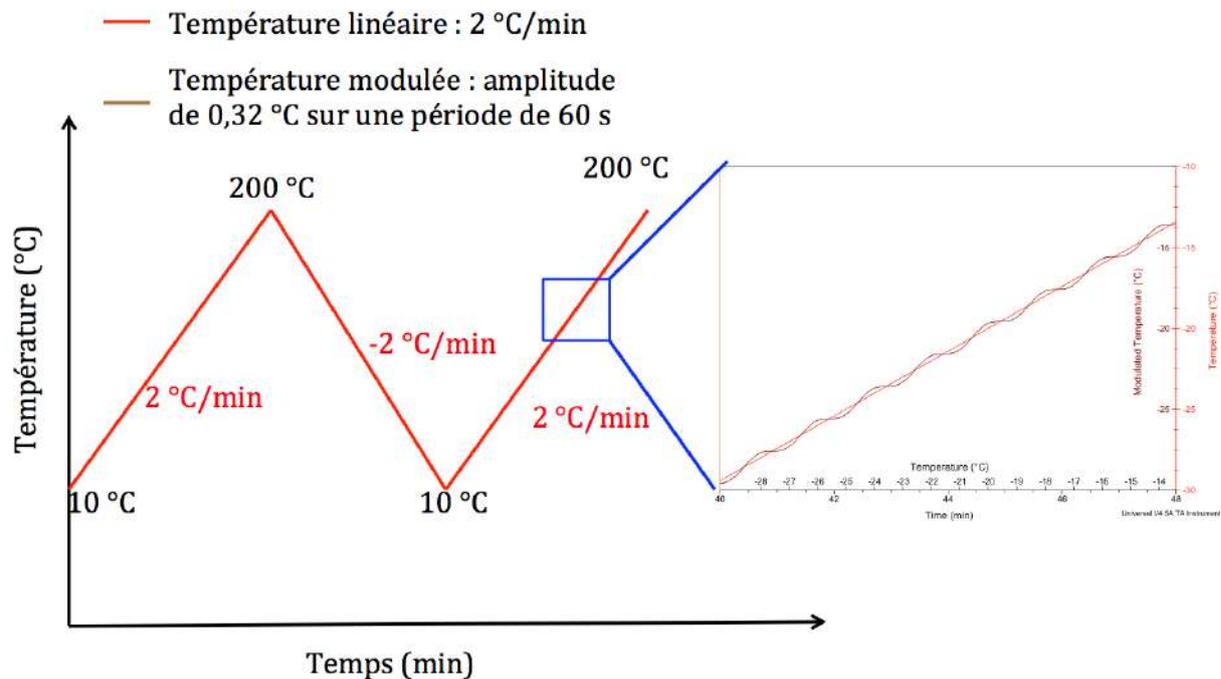


Figure 2.9 – Le profil de température réalisé en MDSC sur l'échantillon

En terme d'interprétation, elle porte sur le premier cycle de MDSC, ce cycle permettant de montrer l'effet du procédé sur l'échantillon. La température de transition vitreuse et le saut de C_p correspondant sont obtenus grâce au signal RVHF, la température de cristallisation froide et l'enthalpie correspondante sont visibles sur le signal NRVHF et la température de fusion et l'enthalpie correspondante sur le THF.

Le taux de cristallinité est estimé en modifiant l'équation (2.3.9) en prenant en compte la teneur en PLA pur et en amidon (ϕ étant la teneur en amidon dans le PLA) :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f\infty}(1 - \phi)} \quad (2.3.10)$$

2.3.3 Étude de la cristallinité

Pour observer la cristallinité, une analyse en diffractométrie par rayons X (DRX) est également réalisée. Cette analyse permet d'avoir une information qualitative sur la cristallinité. L'appareil utilisé est le X'Pert PRO MPD de PANalytical. Les échantillons sont exposés à des rayons X générés par un tube à anticathode en cuivre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes sont collectés sur une plage angulaire en 2θ comprise entre $5,5$ et 45° avec un pas de mesure de $0,033^\circ$ et un temps d'acquisition de $139,7 \text{ s point}^{-1}$.

Chaque diffractogramme est normé par rapport à sa valeur maximale.

2.3.4 Caractérisation mécanique

Les échantillons sont caractérisés mécaniquement par des tests de compression en suivant le protocole de BOCZ et al. [Bocz2016]. Ces tests de compression se font sur un rhéomètre (Thermo Scientific HAAKERheoStress 600 de Thermo Fisher Scientific) avec une géométrie plan / plan (cf. figure 2.10). Les plateaux ont un diamètre de 35 mm.



Figure 2.10 – Le rhéomètre utilisé

Les tests ont lieu à une vitesse de compression constante de $30 \mu\text{m s}^{-1}$. Avec les données obtenues pour chaque échantillon (compression en fonction de la déformation), le module d'élasticité (E) peut être calculé grâce à l'équation suivante :

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} = \frac{\Delta F}{S\Delta\varepsilon} \quad (2.3.11)$$

avec $\Delta\sigma$, $\Delta\varepsilon$, et ΔF les variations de contrainte, déformation et force et S la section de l'échantillon.

S'agissant de mousses avec une structure particulière, il est préférable de passer par le module spécifique ($E_{\text{spécifique}}$), qui est une valeur "normalisée" du module d'élasticité permettant la comparaison de structures constitués de matériaux différents. Ce module est donc calculé en fonction du module d'élasticité et de la densité du matériau (d) (équation (2.3.12)) :

$$E_{\text{spécifique}} = \frac{E}{d} = \frac{\Delta F}{dS\Delta\varepsilon} \quad (2.3.12)$$

Pour chaque lot, cinq échantillons dont le diamètre est préalablement mesuré, sont testés.

2.4 Extrapolation des données de la littérature

2.4.1 Détermination des coefficients de solubilité

a. Le PLA

Dans le chapitre *État de l'art*, la solubilité du CO_2 dans le PLA a été abordée (cf. page 24). MAHMOOD et al. [Mahmood2014] ont déterminé la solubilité du CO_2 dans différents grades de PLA à différentes températures et pressions. Ils ont obtenu ces valeurs en utilisant une approche expérimentale basée sur les données PVT mesurées à partir d'une cellule d'observation sous haute pression. Pour l'analyse qui va suivre, les valeurs obtenues pour un seul des trois PLA testés sont utilisées car la teneur en D(-)-acide lactique n'a pas d'impact significatif sur les valeurs des solubilités. Dans cette étude, l'objectif est d'exprimer la solubilité en fonction de la pression et de la température. La figure 2.11 représente la solubilité en fonction de la pression aux trois différentes températures de l'étude pour le PLA 3001D. Des courbes de tendances ont été tracées par régression linéaire.

La relation entre la solubilité et la pression est de la forme [Bao2006] :

$$S = kP \quad (2.4.1)$$

avec k , le coefficient de la loi de Henry ($\text{g}/(\text{g Pa})$), S la solubilité en g/g de CO_2 dans le polymère, et P la pression (Pa). Cette relation explique pourquoi la courbe de régression linéaire passe par 0. Les coefficients k pour les différentes températures sont donc les coefficients directeurs des droites tracées.

Le coefficient k suit une loi de type Arrhenius avec la température [Keshtkar2014] :

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad (2.4.2)$$

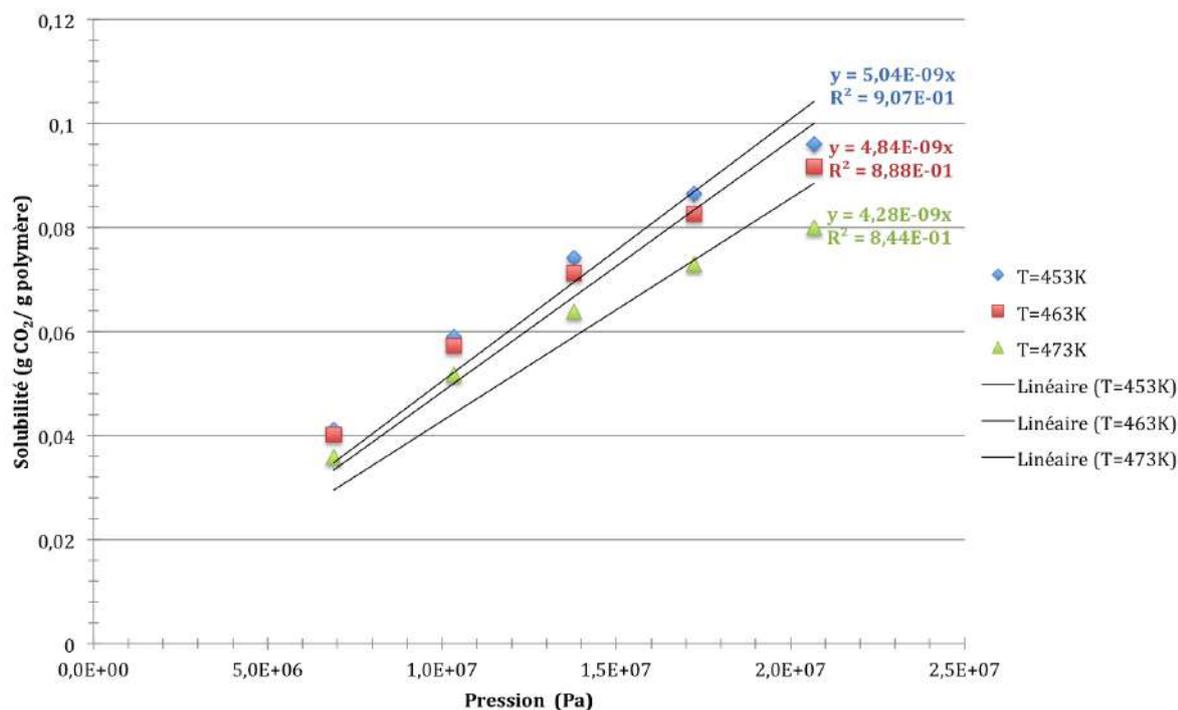


Figure 2.11 – La solubilité en fonction de la pression pour le PLA 3001D d’après MAHMOOD et al. [Mahmood2014]

avec k_0 le coefficient de solubilité $\text{g}/(\text{g Pa})$, \mathfrak{R} la constante des gaz parfaits ($\text{J}/(\text{mol K})$), T la température (K) et ΔH_s l’énergie d’adsorption (J/mol).

Par linéarisation, l’équation (2.4.2) devient :

$$\ln k = \ln k_0 + \left(\frac{-\Delta H_s}{\mathfrak{R}T} \right) \quad (2.4.3)$$

Pour trouver les coefficients k_0 et ΔH_s , la droite $\ln(k)$ est donc tracée en fonction de $1/T$. Les valeurs nécessaires pour tracer la droite se trouvent dans la table 2.5. La figure 2.12 montre la droite obtenue en traçant $\ln(k)$ en fonction de $1/T$.

Table 2.5 – Les valeurs $\ln(k)$ et $(1/T)$ calculé pour le PLA

$S = f(P)$	$y = 5,042E - 9x$	$y = 4,837E - 9x$	$y = 4,278E - 9x$
k ($\text{g g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	5,04E-9	4,84E-9	4,28E-9
T (K)	453	463	473
$\ln(k)$	-19,11	-19,15	-19,27
$1/T$ (K^{-1})	0,0023	0,0022	0,0021

La régression linéaire renvoie donc les coefficients $-\Delta H_s/\mathfrak{R}$ et $\ln(k_0)$ qui sont répertoriés dans la table 2.6, ainsi que les valeurs de ΔH_s et k_0 correspondantes.

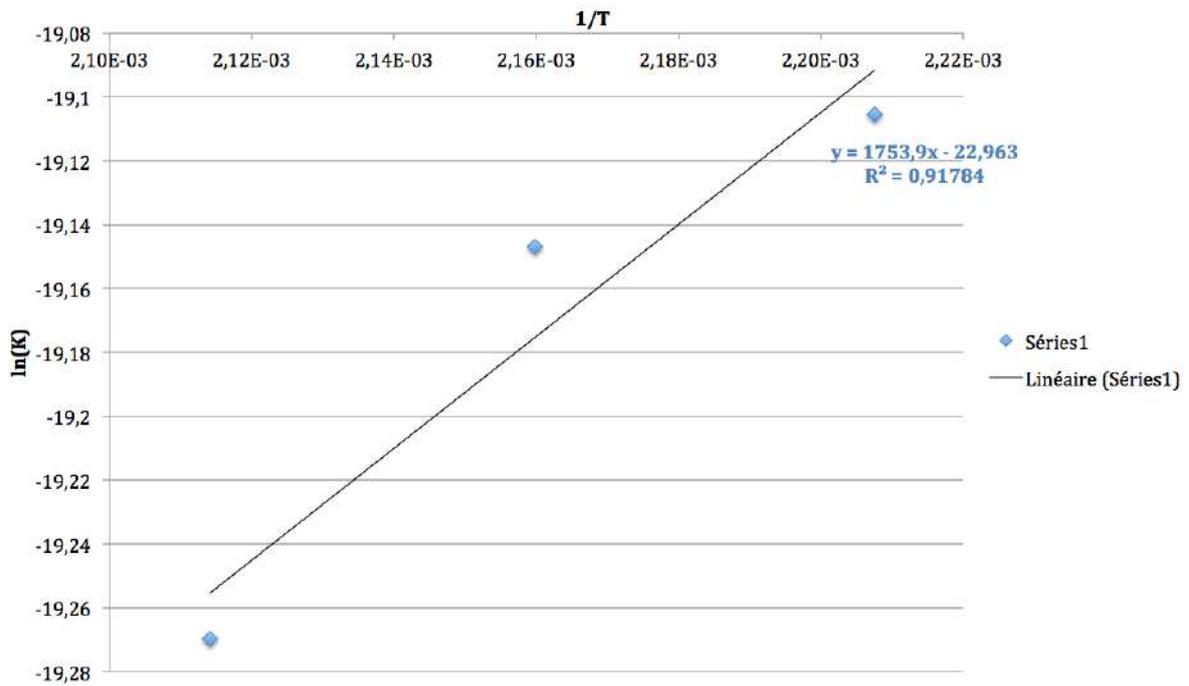


Figure 2.12 – $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ pour le PLA

Table 2.6 – Les valeurs trouvées pour ΔH_s et k_0 à l'aide de la régression linéaire pour le PLA

$-\Delta H_s/\mathcal{R}$	$\ln(k_0)$	ΔH_s	k_0
1753,9	-22,963	-14582,74	1,06E-10

Pour estimer la solubilité du CO_2 dans le PLA, l'équation à utiliser est obtenue en regroupant l'équation (2.4.1) et l'équation (2.4.2), ce qui donne :

$$S = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{\mathcal{R}T}\right) P \quad (2.4.4)$$

Avec les coefficients k_0 et ΔH_s indiqués dans la table 2.6.

b. L'amidon

Il existe très peu d'articles dans la littérature traitant de la solubilité du CO_2 dans l'amidon (cf. page 24). CHEN et al. [Chen2006] ont étudié la solubilité et le coefficient de diffusion dans des mélanges d'amidon et d'eau, mais à une seule température (50 °C). Il est choisi de prendre la publication de MULJANA et al. [Muljana2011] comme référence. Dans cette publication, ils ont déterminé la solubilité du CO_2 dans l'amidon à des températures de 50 et 120 °C pour de l'amidon de pommes de terre et pour de l'amidon de pommes de terre acétate. Les valeurs qui sont étudiées par la suite sont les valeurs pour l'amidon de pommes de terre. La solubilité en fonction de la pression est tracée sur la figure 2.13. Il peut être observé que la solubilité pour la

température de 50 °C passe par un maximum puis diminue. La droite de régression linéaire a donc été déterminée pour la partie linéaire croissante (entre 2 et 8,3 MPa).

Il faut ensuite tracer la droite $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ pour trouver les coefficients k_0 et ΔH_s . Les valeurs nécessaires pour tracer la droite se trouvent dans la table 2.7. La figure 2.14 montre la droite obtenue en traçant $\ln(k)$ en fonction de $1/T$.

Table 2.7 – Les valeurs $\ln(k)$ et $(1/T)$ calculées pour l'amidon

$S = f(P)$	$y = 3,221E - 9x$	$y = 2,060E - 9x$
k ($\text{g g}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	3,22E-9	2,06E-9
T (K)	323	393
$\ln(k)$	-19,55	-20,00
$1/T$ (K^{-1})	0,0031	0,0025

La régression linéaire renvoie donc les coefficients $-\Delta H_s/\mathfrak{R}$ et $\ln(k_0)$ qui sont répertoriés dans la table 2.8, avec les valeurs de ΔH_s et k_0 correspondantes.

Table 2.8 – Les valeurs trouvées pour ΔH_s et k_0 à l'aide de la régression linéaire pour l'amidon

$-\Delta H_s/\mathfrak{R}$	$\ln(k_0)$	ΔH_s	k_0
810,57	-22,06	-6739,1	2,62E-10

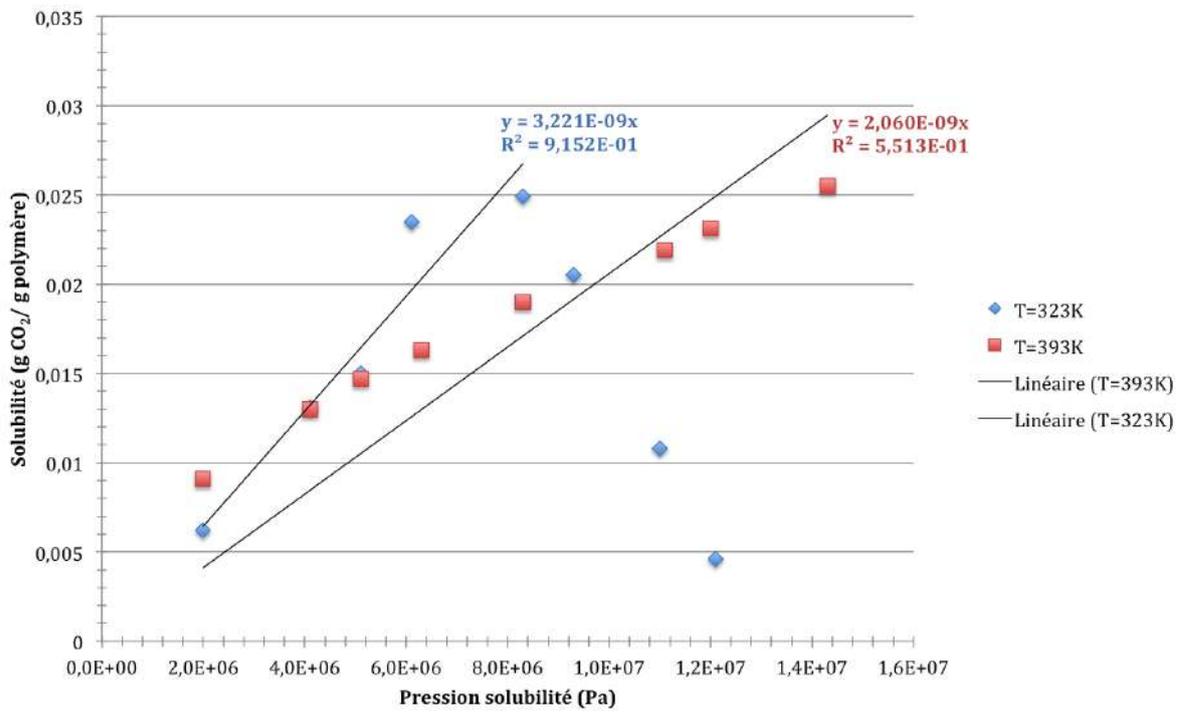


Figure 2.13 – Solubilité du CO₂ dans l’amidon de pomme de terre en fonction de la pression d’après MULJANA et al. [Muljana2011]

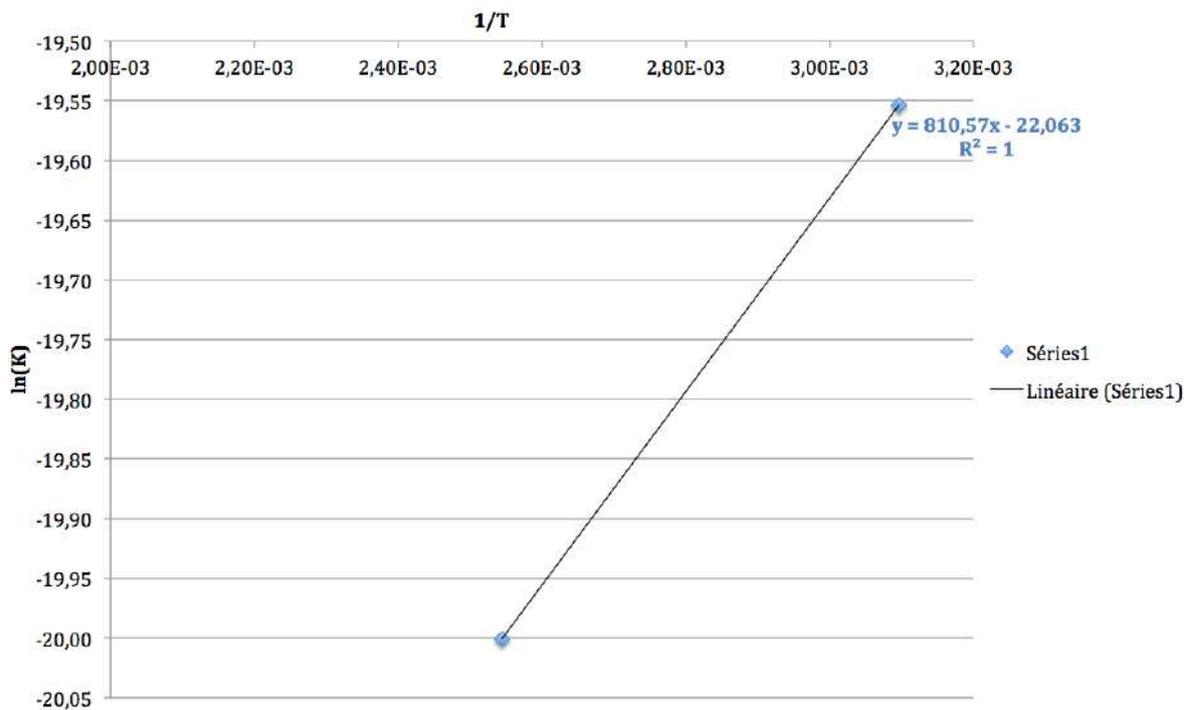


Figure 2.14 – $\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ pour l’amidon

2.4.2 Relation entre la tension de surface, la pression et la température

Dans l'optique d'une modélisation, il est nécessaire de connaître la tension de surface entre le polymère et le CO₂. SARIKHANI et al. [Sarikhani2015] se sont intéressés à mesurer la tension interfaciale entre le CO₂ et le PLA. Ils ont utilisé la méthode de la goutte pendante pour obtenir les résultats présentés ci-dessous et le PLA utilisé était le PLA2002D de chez NatureWorks.

La figure 2.15 représente la relation entre la tension interfaciale et la température en fonction de la pression. Pour chaque pression, une régression du type linéaire est calculée, les coefficients se trouvent dans la table 2.9. Grâce à ces coefficients, il est possible d'estimer la tension interfaciale en fonction de la température pour les pressions correspondantes. La dernière colonne de cette table donne la tension interfaciale calculée pour une température de référence de 103 °C. Il est donc possible de remonter à une relation entre la tension interfaciale et la pression pour cette température de référence, la figure 2.16 en est une interprétation graphique. Une régression de type linéaire a également été estimée et permet de calculer la tension interfaciale entre le PLA et le CO₂ pour la température de 103 °C à différentes pression : $\gamma = -9 \times 10^{-10}P + 0,0313$. Cette relation sera donc utilisée dans la partie modélisation.

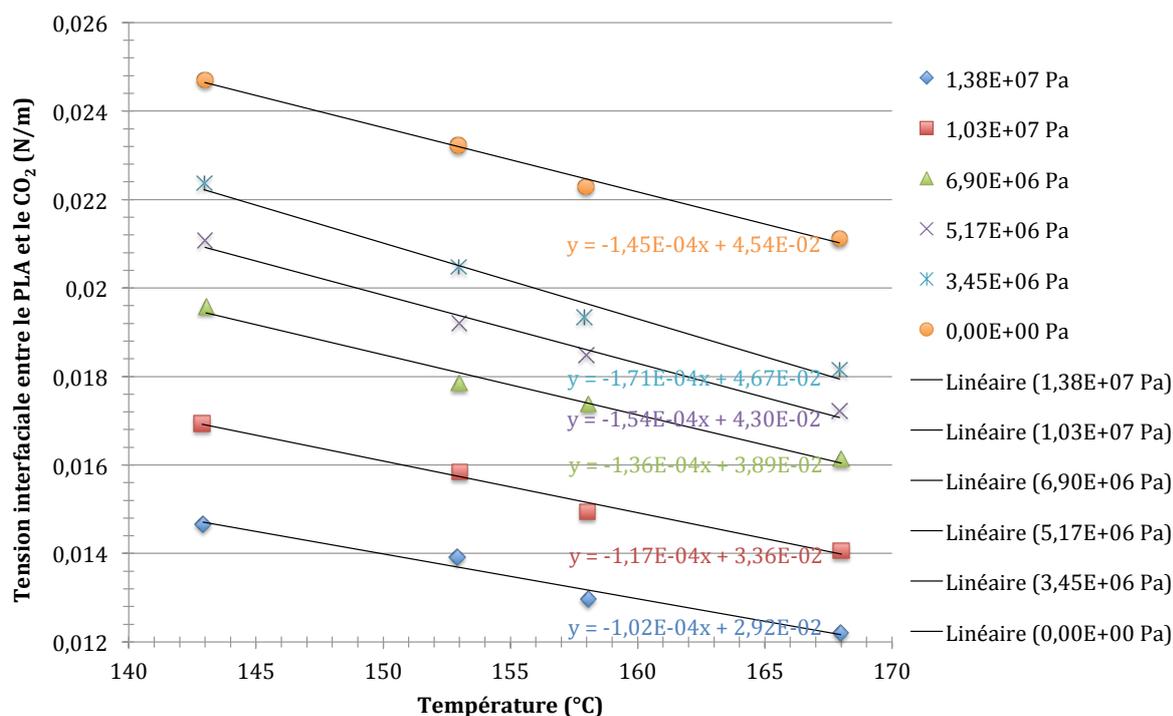


Figure 2.15 – La tension interfaciale entre le PLA et le CO₂ à différentes températures et pressions d'après SARIKHANI et al. [Sarikhani2015]

Table 2.9 – Les coefficients de la régression linéaire ($\gamma = aT + b$) et le calcul de γ pour la température de 103 °C en fonction de la pression

Pression (Pa)	Coefficient a	Coefficient b	γ à 103 °C (mJ m ⁻²)
1,38E+07	-1,02E-04	2,92E-02	0,019
1,03E+07	-1,17E-04	3,36E-02	0,022
6,90E+06	-1,36E-04	3,89E-02	0,025
5,17E+06	-1,54E-04	4,30E-02	0,027
3,45E+06	-1,71E-04	4,67E-02	0,029
0,00E+00	-1,45E-04	4,54E-02	0,030

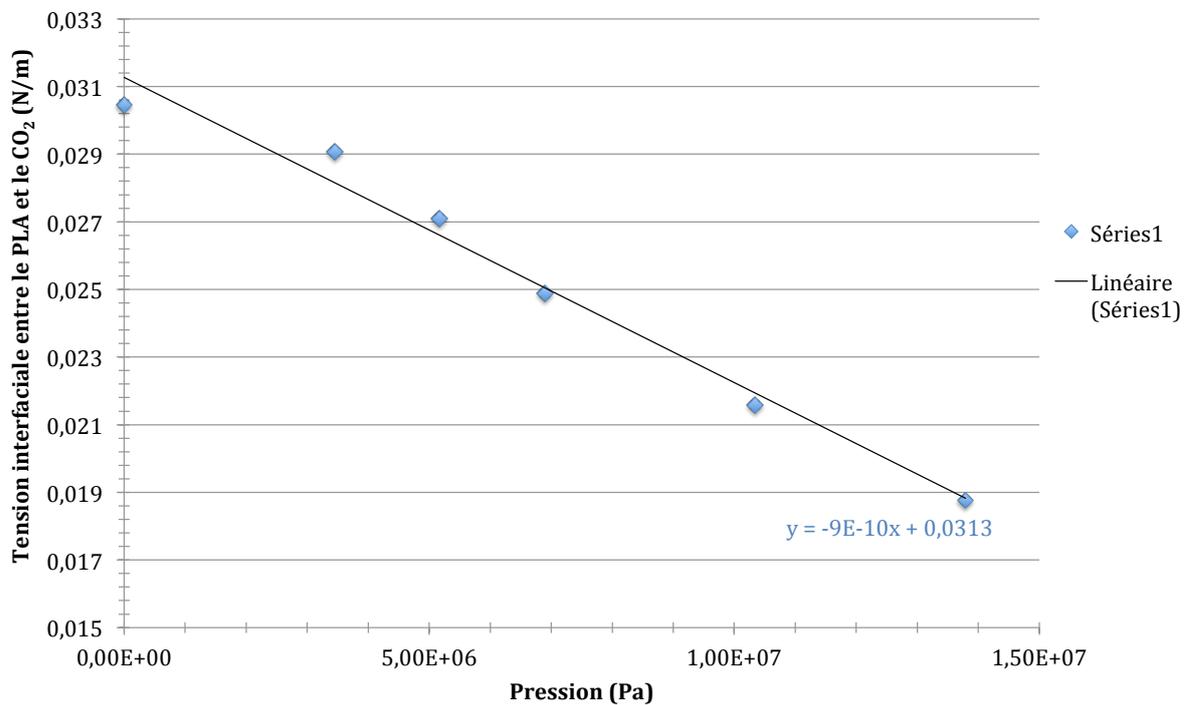


Figure 2.16 – La tension interfaciale entre le PLA et le CO₂ à différentes pressions à T=103 °C

Le moussage du PLA et du TPS

3.1	Influence des paramètres opératoires avec le PLA semi-cristallin	78
3.1.1	Conditions d'extrusion lors du moussage du PLA	78
3.1.2	Réalisation des échantillons de PLA par extrusion-moussage	79
3.1.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA	80
3.1.4	Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA	85
3.1.5	Étude du type d'expansion des mousses de PLA	89
3.1.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA	92
3.1.7	Propriétés mécaniques des mousses de PLA	94
3.1.8	Le changement de phénoménologie est-il reproductible ?	94
3.1.9	Conclusion partielle : le moussage du PLA est dépendant de la température	95
3.2	Influence des paramètres opératoires avec le TPS amorphe	97
3.2.1	Conditions d'extrusion lors du moussage du TPS	97
3.2.2	Réalisation des échantillons de TPS par extrusion-moussage	98
3.2.3	Influence de la température sur la porosité des mousses de TPS	99
3.2.4	Analyse thermique des mousses en TPS	102
3.2.5	Étude du type d'expansion des mousses de TPS	102
3.2.6	Caractérisation morphologique de la structure des mousses de TPS	105
3.2.7	Propriétés mécaniques des mousses de TPS	105
3.2.8	Conclusion partielle : peu d'influence de la température sur le moussage TPS	106
3.3	Conclusion : le PLA et le TPS présentent des comportements très différents	106

Ce chapitre est centré sur le moussage des matières premières vierges. Une première partie sera consacrée au moussage d'un polymère semi-cristallin, le PLA, et notamment à l'influence des conditions opératoires sur les propriétés des mousses : la cristallinité, la morphologie, ...¹ La deuxième partie étudiera le moussage d'un polymère amorphe, le TPS en fonction des conditions opératoires. Ces deux différentes parties permettront de voir l'influence de la nature du polymère et de sa cristallinité sur la mise en œuvre et la qualité du procédé d'extrusion-moussage.

1. La partie sur le moussage du PLA reprend des résultats publiés dans *Journal of Applied Polymer Science* [Chauvet2017a]

3.1 Influence des paramètres opératoires avec le PLA semi-cristallin

3.1.1 Conditions d'extrusion lors du moussage du PLA

La table 3.1 donne les conditions d'extrusion appliquées au moussage du PLA, notamment le profil de température et les différents débits de CO_2 utilisés.

La figure 3.1, quant à elle, représente la pression avant la filière, mesurée en fonction de la température finale. Cette figure montre que pour les échantillons sans CO_2 , la pression varie de manière inversement proportionnelle à la température. Ce résultat était attendu, une baisse de température se traduisant par une augmentation de la viscosité du polymère. Avec l'injection de CO_2 , cette pression diminue et se stabilise à une valeur de 9 MPa. Ceci est probablement dû à une compensation entre deux effets contradictoires sur la viscosité : une plus faible température (donc une plus forte viscosité) et une teneur en CO_2 -sc plus élevée (donc une plus forte plastification donc diminution de la viscosité). Cependant, en deçà de 110 °C, la pression augmente fortement jusqu'à des valeurs de 16 MPa, même avec l'augmentation de la teneur en CO_2 -sc. Ceci est probablement dû à l'effet prédominant de la température sur la viscosité.

Table 3.1 – Les conditions d'extrusion lors du moussage du PLA

Conditions d'extrusion	
T_1	160 °C
T_2	180 °C
T_3	180 °C
T_4	160 °C
T_5	100 - 160 °C
T_6	= T_5
\dot{V}_{CO_2}	1,5 - 3,5 ml min ⁻¹

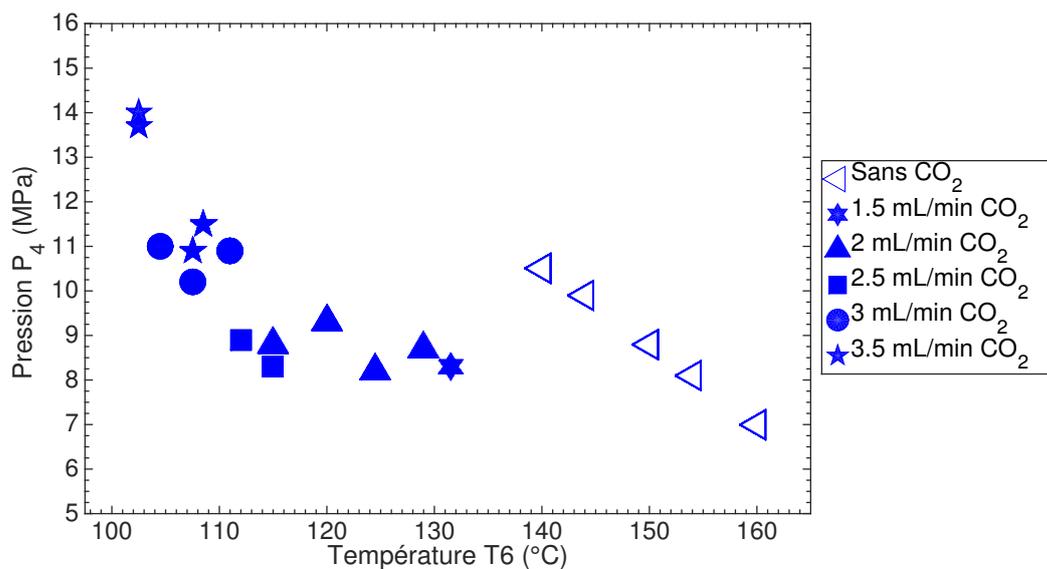


Figure 3.1 – La pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA

Table 3.2 – Les échantillons en PLA collectés

Échantillon	T_6 (°C)	\dot{V}_{CO_2} (ml min ⁻¹)	$\dot{m}_{polymère}^m$ (g min ⁻¹)	P_1 (MPa)	$\rho_{CO_2}^{pompe}$ (g ml ⁻¹)	w_{CO_2} (%)	$P_{saturation}$ (MPa)
PLA_160_0	160	0	43,8	15,2	0,9792	0	0
PLA_154_0	154	0	45,6	15,8	0,9818	0	0
PLA_150_0	150	0	44,1	15,9	0,9823	0	0
PLA_144_0	144	0	43,2	17,0	0,9870	0	0
PLA_140_0	140	0	42,9	17,3	0,9883	0	0
PLA_132_1,5	132	1,5	42,2	17,7	0,9901	3,4	3,8
PLA_129_2	129	2	41,7	18,7	0,9944	4,5	5,0
PLA_125_2	125	2	41,3	18,6	0,9940	4,6	4,8
PLA_120_2	120	2	40,5	19,4	0,9975	4,7	4,6
PLA_115_2	115	2	41,0	19,8	0,9992	4,6	4,3
PLA_115_2,5	115	2,5	40,4	19,5	0,9979	5,8	5,4
PLA_112_2,5	112	2,5	40,0	19,7	0,9988	5,9	5,3
PLA_111_3	111	3	44,2	20,1	1,005	6,4	5,6
PLA_109_3,5	109	3,5	39,0	22,4	1,0105	8,3	7,2
PLA_108_3,5	108	3,5	38,5	21,5	1,0053	8,4	7,1
PLA_107_3	107	3	40,0	21,2	1,0053	7,0	6,0
PLA_105_3	105	3	38,6	21,8	1,0079	7,3	6,0
PLA_103_3,5	103	3,5	37,9	23,6	1,0157	8,6	6,9
PLA_102_3,5	102	3,5	39,0	23,8	1,0166	8,4	6,7

3.1.2 Réalisation des échantillons de PLA par extrusion-moussage

Plusieurs échantillons ont été prélevés en sortie d'extrudeuse, la table 3.2 les recense. Cette table donne le nom de l'échantillon, la température de la filière T_6 , le débit volumétrique de CO₂ (\dot{V}_{CO_2}), le débit massique de polymère ($\dot{m}_{polymère}^m$), la pression d'injection de CO₂ (P_1), la masse volumique de CO₂ ($\rho_{CO_2}^{pompe}$) et la fraction massique en CO₂ dans la mousse (w_{CO_2}) calculée grâce à l'équation (2.2.5) (page 61).

La dernière colonne de la table 3.2 donne la pression de saturation calculée grâce à l'équation (2.4.4) avec les coefficients k_0 et ΔH_s de la table 2.6 (page 71). Il est remarqué que la pression dans la filière (cf. figure 3.1) est plus importante que la pression de saturation. La nucléation a donc lieu juste avant la sortie de la filière, ceci sera expliqué plus en détails dans la partie 3.1.6.

Cette table montre que le débit massique en sortie de filière reste relativement constant pour les échantillons fabriqués à hautes températures, puis diminue avec la diminution de la température. La fraction massique en CO₂ est comprise entre 3 et 9 %. Cette table montre également qu'il a été possible de descendre à une température de filière de 102 °C.

En extrusion, le débit volumique peut s'exprimer de la façon suivante [Vergnes2002] :

$$\dot{V}_{total} = \frac{2\pi N}{60} \left(\frac{D}{2}\right)^2 \frac{\tan \phi \tan \theta}{\tan \phi + \tan \theta} \left[\frac{\pi}{4}(D^2 - d^2) - \frac{eH}{\sin \theta} \right] \quad (3.1.1)$$

avec N la vitesse de rotation de la vis, D le diamètre intérieur du fourreau, θ l'angle que fait le filet avec un plan perpendiculaire à l'axe de la vis, ϕ l'angle que fait la vitesse relative du fourreau avec la vitesse du solide, d le diamètre interne, e l'épaisseur du filet et H la profondeur du chenal.

Cette formule montre donc que le débit volumique dépend de la vitesse de rotation de la vis ainsi que de la géométrie de la vis. Dans nos essais d'extrusion, la vitesse de rotation de la vis est restée constante ce qui indique donc que le débit volumique est censé resté constant. Lorsque l'on ajoute du CO_2 , celui-ci va occuper du volume dans l'extrudeuse. Le CO_2 ayant une densité moindre par rapport à celle du PLA, cet ajout de CO_2 aura donc une influence sur le débit massique en sortie d'extrudeuse qui va diminuer.

Pour les calculs de la porosité et d'expansion, la masse volumique du polymère a été prise égale à $\rho_{\text{PLA}}^{H_2O} = 1,2309 \text{ g cm}^{-3}$ et la longueur de référence d'un échantillon obtenu en 30 s à 160 °C sans CO_2 est égale à 1,43 m.

3.1.3 Influence de la température sur la porosité des mousses de PLA

a. Porosité et expansion totale

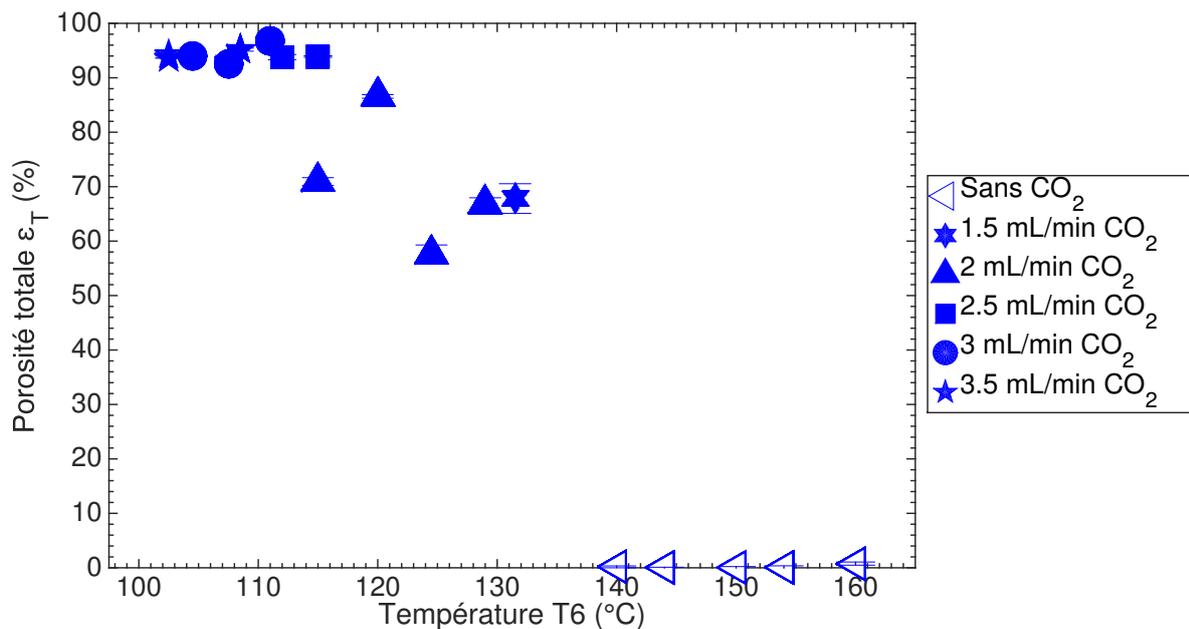


Figure 3.2 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

La figure 3.2 représente la porosité en fonction de la température de la filière. Pour les échantillons sans CO_2 , logiquement, il n'y a pratiquement pas de porosité (moins de 0,7 %). L'addition de CO_2 dans l'extrudeuse, même en petite quantité, permet de créer de la porosité. Avec seulement $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ (c'est-à-dire une fraction massique de 3,4 %), plus de 60 % de porosité est créée.

Le chapitre *État de l'art* a montré qu'il fallait empêcher le gaz de s'échapper pour avoir de la haute porosité. La figure 3.2 montre qu'avec la diminution des températures finales, associée avec une augmentation de la teneur en CO_2 , des porosités supérieures à 96 % peuvent être obtenues.

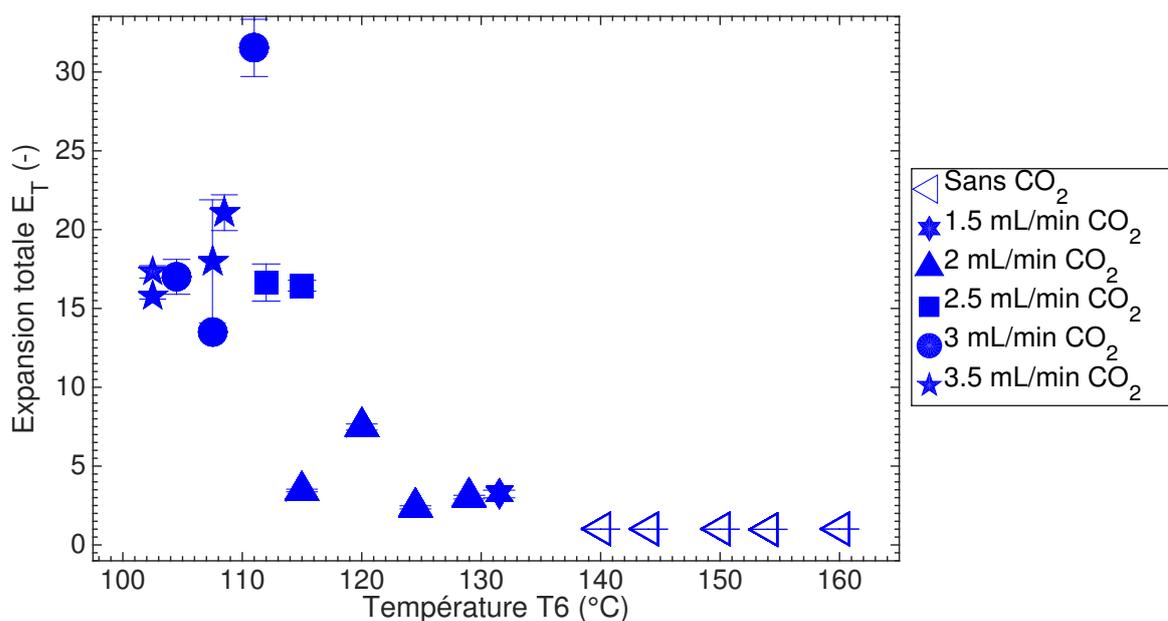


Figure 3.3 – L’expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

La porosité maximale obtenue est de 96,8 % à 111 °C avec 6,4 % de CO₂ pour l’échantillon 111_3.

Avec une plus forte diminution en température, la porosité diminue légèrement (elle passe de 96 % à 93 %) pour une température finale de 109 °C. Ce phénomène de diminution de porosité en-dessous d’une température critique (ou seuil) a été décrit dans de nombreux articles de la littérature pour le PLA et s’explique par l’augmentation de la rigidité du polymère limitant la totale expansion des mousses.

Comme il a été expliqué précédemment, l’expansion totale est une grandeur liée à la porosité mais donnant une meilleure vision dans la zone des hautes valeurs (cf. équation (2.3.4), page 62). La figure 3.3 montre qu’en dessous de 115 °C, l’expansion totale atteint des valeurs faibles (en dessous de 5). Mais avec la baisse de la température, l’expansion totale atteint une valeur de 31,5 avant de diminuer à nouveau.

Ces deux figures montrent qu’à 115 °C, deux teneurs en CO₂ différentes ont été utilisées (4,6 % et 5,8 %, cf. table 3.2). Plus il y a de CO₂, plus l’échantillon sera poreux. Cet effet a déjà été démontré dans la littérature, notamment par LEE et al. [Lee2005].

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

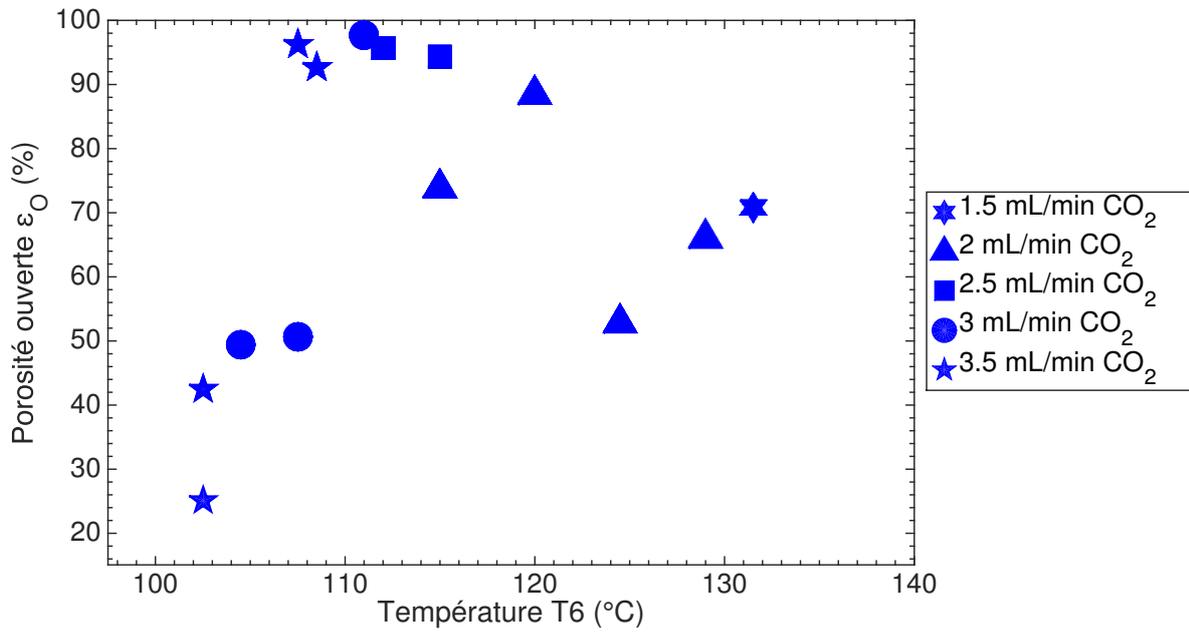


Figure 3.4 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

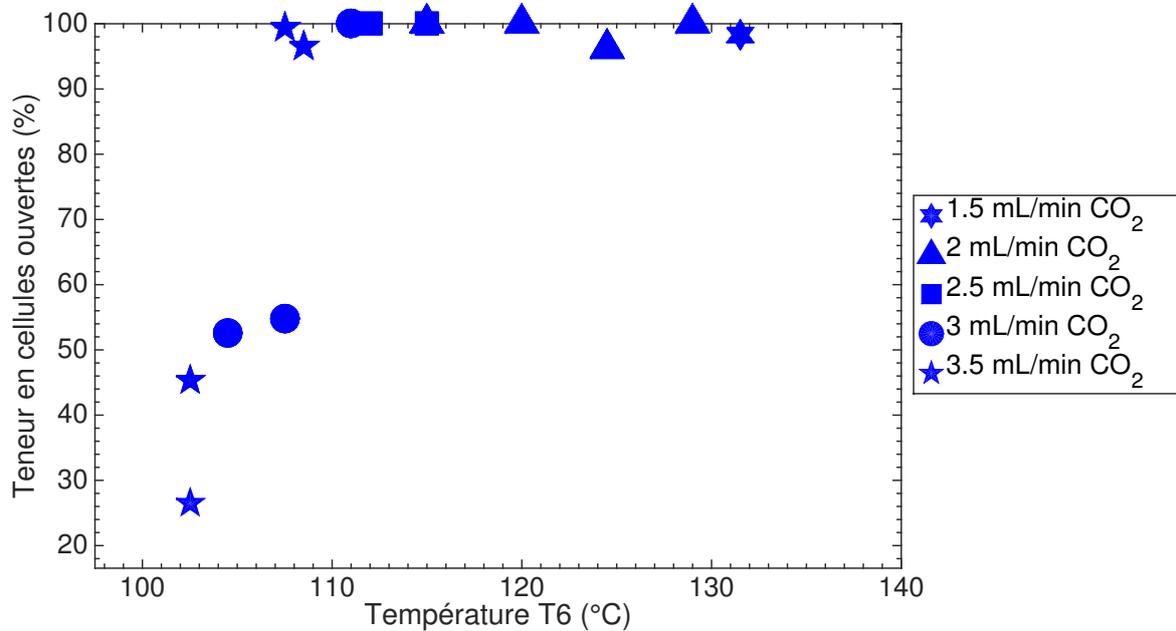


Figure 3.5 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

En terme du type de porosité présente, la figure 3.4 montre la teneur en porosité ouverte en fonction de la température de filière. Il est observé que pour les hautes températures, plus la température de filière est basse, plus il y a de porosité ouverte. Puis, en dessous de 107 °C, la teneur en porosité ouverte diminue. Des résultats similaires ont été trouvés par LEE et al. [Lee2005] avec du polycarbonate. En s'intéressant cette fois-ci à la teneur en cellules ouvertes (ratio entre la porosité ouverte et la porosité totale), il apparaît qu'au dessus de la température critique de 107 °C, la teneur en cellule ouverte est de 100 % (cf. figure 3.5). Par conséquent, pour les échantillons fabriqués entre 107 °C et 132 °C, toute la porosité créée est de la porosité ouverte. Puis en dessous de cette température critique, les deux types de porosité sont créées (ouverte et fermée).

Cet effet peut être expliqué par le fait qu'à haute température, la diffusion diminue avec la température et donc moins de gaz peut s'échapper [Lee2005]. Par conséquent, plus de gaz reste dans la mousse, plus la porosité augmente (cf. figure 3.2), mais ceci est accompagné d'une diminution de l'épaisseur des parois cellulaires, ce qui implique qu'elles sont plus facilement ouvertes.

Avec une plus forte diminution en température, la résistance à l'état fondu (*melt strenght*) augmente, et les parois cellulaires restent fermées à cause de l'augmentation de rigidité du polymère.

c. Confirmation du type de porosité

i) Découpage

Pour confirmer le type de porosité présent, des essais de découpage ont été réalisés sur deux échantillons différents (porosité ouverte et porosité fermée). Pour ce faire, le volume de l'échantillon cylindrique a été mesuré au pied à coulisse, puis l'échantillon est analysé avec le pycnomètre à hélium pour déterminer son volume excluant les pores ouverts. Ce même échantillon est ensuite découpé en deux et l'analyse est répétée. Enfin, l'échantillon est découpé en plusieurs petits morceaux, puis est encore une fois analysé. Le taux de porosité ouverte est ensuite calculé avec l'équation (2.3.2) (page 61).

La figure 3.6 représente la porosité totale, ainsi que les différentes teneurs en porosité ouverte selon l'étape de découpage. Pour le premier échantillon, PLA_107_3,5, le graphique montre que le taux de porosité ouverte n'est pas du tout affecté par les étapes de découpe. Il reste de 91 % quel que soit le stade de découpe étudié. La teneur trouvée en cellules ouvertes, grâce à l'équation (2.3.3), est de 100 %, confirmant que les étapes de découpage n'ont pas d'influence, car les pores sont déjà tous ouverts.

Au contraire, pour l'échantillon PLA_103_3,5, le graphique montre qu'il y a une forte influence du découpage. Pour l'échantillon entier, la teneur en porosité ouverte est d'approximativement 45 %. Cela représente une teneur en cellules ouvertes de près de 50 % avec une porosité totale de l'ordre de 95 %. Lorsque l'échantillon est coupé en deux, le graphique montre que la porosité ouverte augmente légèrement (52 %). Pour le découpage en plusieurs morceaux, celle-ci augmente fortement (80 %). Ces différentes étapes de découpe ont donc pour effet, sur ce type d'échantillon, d'ouvrir des pores initialement fermés.

ii) Gonflement

La figure 3.7 montre le comportement des deux types différents de mousses (à forte porosité fermée ou au contraire à porosité entièrement ouverte) lors d'une mise sous vide dans une enceinte fermée. Il est observé que pour la mousse à porosité ouverte, rien ne se passe, la mousse garde le même volume. Au contraire, pour la mousse à porosité fermée, le volume change, la mousse

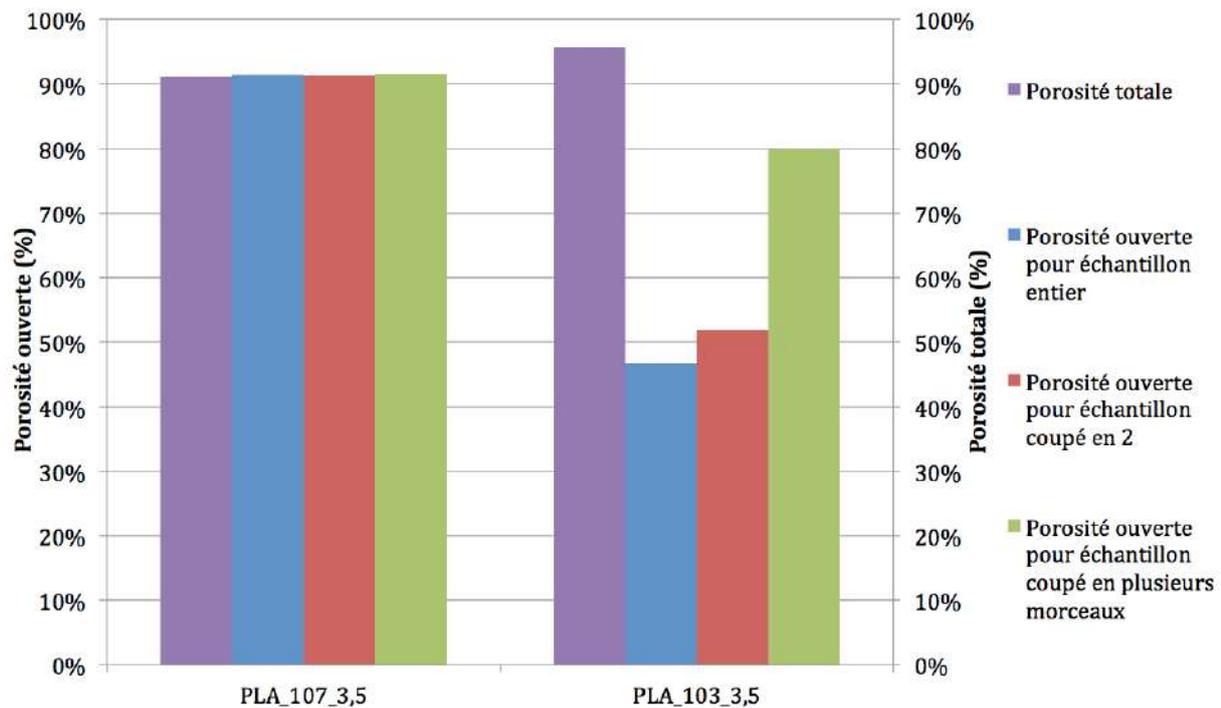


Figure 3.6 – La teneur en porosité ouverte pour deux échantillons de PLA après découpage

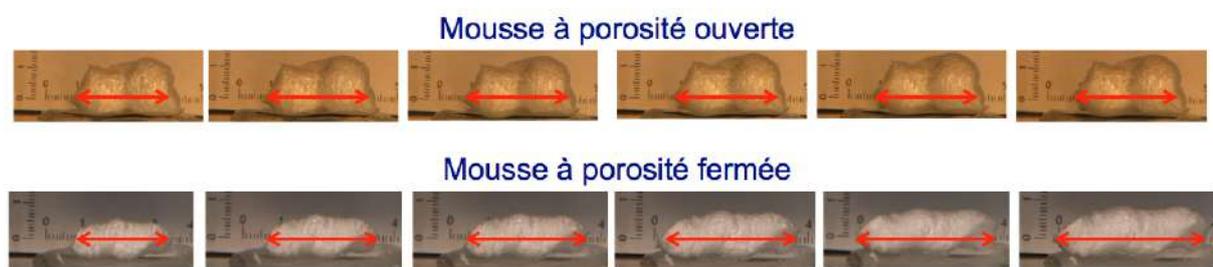


Figure 3.7 – Le gonflement de deux échantillons de PLA placés dans une enceinte sous vide

s’allonge et s’épaissit. Ceci s’explique par le fait que la porosité étant fermée, la pression interne aux pores ne peut s’équilibrer avec la pression extérieure, faisant gonfler l’échantillon.

Le schéma explicatif figure 3.8 montre les différentes étapes. Durant l’étape 1, quand l’échantillon est inséré dans l’enceinte, la force due à la pression qu’exerce l’air contenu dans l’échantillon, est égale à la force due à la pression qu’exerce l’air contenu dans l’enceinte : les deux pressions s’équilibrent. Ceci est vrai en tout point de la paroi de l’échantillon. Lorsque l’air commence à être pompé (cf. étape 2), l’air contenu dans l’échantillon exerce sur la paroi de celui-ci une pression plus grande que celle qui existe dans l’enceinte, le volume de l’échantillon augmente alors pour que les pressions régnant dans la mousse et la cloche s’équilibrent (cf. étape 3). Le volume d’air contenu dans l’échantillon augmente tandis que sa pression diminue de manière à respecter la loi de Mariotte : $PV = \text{constante}$.

Ce type de comportement est à prendre en compte pour les différentes caractérisations. Par exemple, lors des essais MEB, la machine procède à une mise sous vide, il faudra donc veiller à

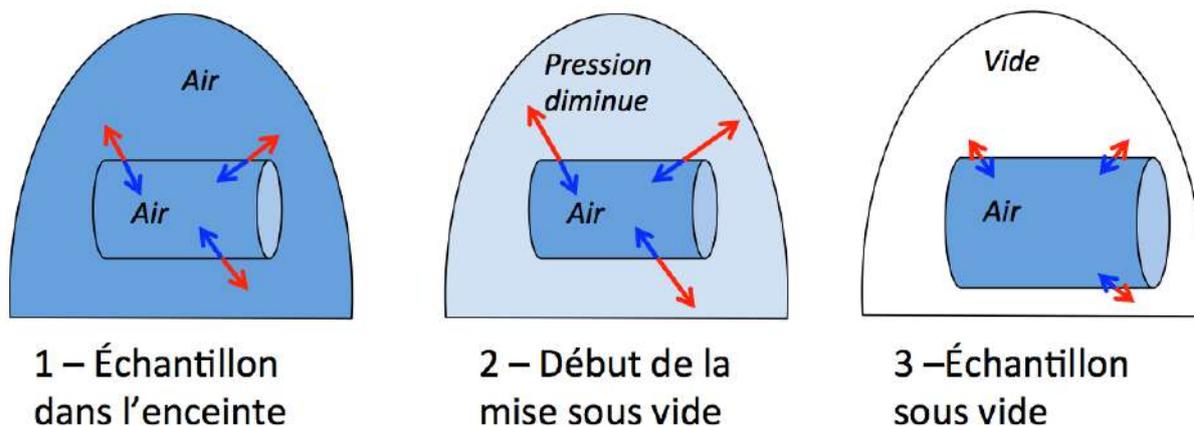


Figure 3.8 – Schéma explicatif du gonflement sous-vide

ce que l'échantillon ne soit pas trop près de l'objectif pour ne pas qu'il y ait de problèmes dus à ce gonflement.

3.1.4 Analyse thermique et mesure de la cristallinité des mousses en PLA

a. Analyse du cycle en MDSC

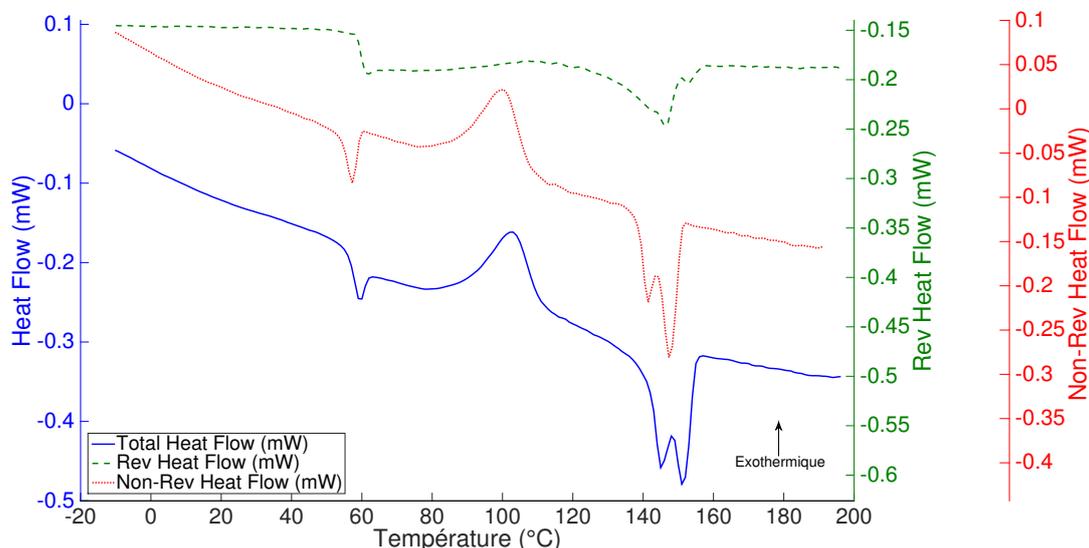


Figure 3.9 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon PLA_111_3

Les mousses ont été analysées par MDSC. Ici, seulement deux courbes types seront présentées (cf. figure 3.9 et figure 3.10) et les valeurs des échantillons analysés se trouvent dans la table 3.3. Pour tous les échantillons analysés, la température de transition vitreuse est de l'ordre de 59 °C n'indiquant aucun effet du moussage avec le CO₂. Cette transition vitreuse est suivie d'un pic endothermique correspondant à une relaxation enthalpique due au vieillissement du polymère [Cai1996 ; Lim2008].

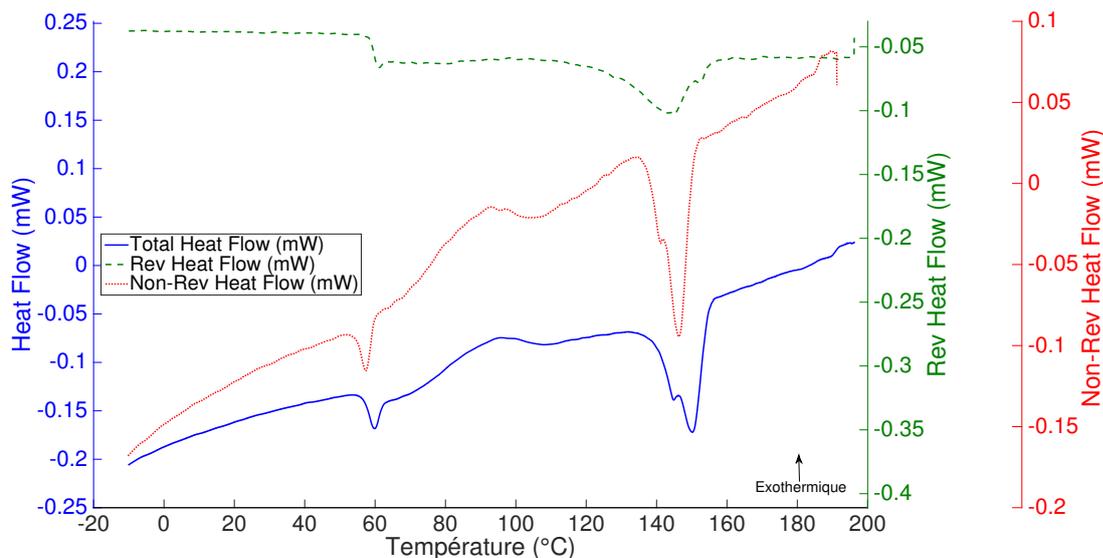


Figure 3.10 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon PLA_102_3,5

Durant l'étape de chauffage, un pic de cristallisation apparaît. Pour les échantillons fabriqués entre 108 et 160 °C, illustré sur la figure 3.9 pour l'échantillon PLA_111_3, le pic de cristallisation froide est resserré avec une enthalpie d'environ 21 J g^{-1} . Par ailleurs, pour les mousses faites entre 102 et 105 °C, le pic de cristallisation apparaît plus large et avec une enthalpie moindre d'environ 13 J g^{-1} (cf. figure 3.10 pour l'échantillon PLA_102_3,5). Il est également remarqué que le pic apparaît à une température plus faible pour ces trois échantillons en comparaison avec les autres échantillons indiquant un changement dans la cinétique de cristallisation.

Une étude faite par JALALI et al. [Jalali2017] a montré l'influence du cisaillement sur la cristallisation. Ils ont notamment observé, qu'avoir appliqué un pré-cisaillement à 10 s^{-1} pendant 10 min sur un échantillon, modifiait la température de cristallisation froide. En effet, la température de cristallisation froide était de 110 °C pour l'échantillon ayant subi le pré-cisaillement, contre 117 °C pour le même matériau n'ayant pas subi de cisaillement. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par le fait qu'appliquer un champ de cisaillement peut augmenter le nombre de noyaux et que, par conséquent, la cristallisation froide est décalée aux faibles températures. Dans l'étude présentée ici, il peut être pensé qu'aux basses températures, le cisaillement est plus important et donc modifie le processus de cristallisation par un phénomène analogue.

La fusion, représentée par un pic endothermique, est également visible. Pour les échantillons fabriqués entre 108 et 160 °C, deux pics de fusion sont observables. Ce phénomène de double pic de fusion du PLA est connu et expliqué dans la littérature par le modèle de recristallisation [Jalali2017; Yasuniwa2004]. En effet, selon ce modèle, le premier pic est attribué à la fusion des cristaux de la phase α tandis que le deuxième est imputé à la fusion des cristaux de la phase α' qui se transforment en cristaux stable (la phase α) à travers le mécanisme de fusion-recristallisation [Jalali2017]. À l'opposé, les échantillons formés entre 102 et 105 °C montrent seulement un pic de fusion avec un épaulement. Tous les échantillons analysés ont une enthalpie de fusion de l'ordre de 25 J g^{-1} .

JALALI et al. [Jalali2017] ont également montré qu'avec l'augmentation du pré-cisaillement avant DSC, le rapport entre les deux pics de fusion diminuait (présence d'un épaulement à la place de deux pics distincts). Ils ont émis l'hypothèse qu'avec une plus forte vitesse de

cisaillement, les cristaux α' formés seraient plus imparfaits. Et donc, en appliquant le mécanisme de fusion-recristallisation, les cristaux imparfaits se transformeraient en cristaux α stables. Les trois échantillons fabriqués à température basse présentent donc un comportement indiquant la présence d'un cisaillement plus important lors de la mise en œuvre.

Les résultats obtenues par BOCZ et al. [Bocz2016] en DSC sont très similaires à ceux présentés ici. Ils ont observé qu'avec la diminution de la température, la porosité augmente, et sur les signaux DSC, le pic de cristallisation froide s'estompe tandis que les deux pics de fusion sont remplacés par un seul pic avec un épaulement.

Table 3.3 – Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA

Échantillon	Reversing HF		Non-reversing HF		Total HF		
	T_g (°C)	ΔC_p (J g ⁻¹ °C ⁻¹)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_f (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)	χ (%)
PLA_160_0	59,8	0,4	97,0	30,1	142,9	30,3	0,2
PLA_140_0	60,7	0,5	92,3	22,9	141,2	25,3	2,6
PLA_111_3	59,8	0,6	88,3	19,9	141,2	25,9	6,4
PLA_108_3,5	59,6	0,5	91,5	21,6	140,8	25,9	4,6
PLA_105_3	59,4	0,4	72,7	14,7	140,6	24,6	10,7
PLA_103_3,5	59,6	0,4	76,3	13,1	139,7	27,4	15,3
PLA_102_3,5	59,8	0,4	77,6	12,1	139,5	25,7	14,6

b. Analyse du taux de cristallinité

Les taux de cristallinité des échantillons analysés en MDSC ont été calculés avec l'équation (2.3.9) (page 63). Il est observé dans la table 3.3, pour les échantillons fabriqués à une température supérieure à 108 °C, que la cristallinité reste relativement faible (environ 5 %). Cependant, pour les échantillons fabriqués à une température inférieure à 105 °C, la cristallinité a augmenté (environ 14 %).

Des résultats similaires ont été obtenu par MIHAI et al. [Mihai2007]. Ils ont indiqué que malgré l'utilisation de températures d'extrusion basses, le PLA ne pouvait pas cristalliser significativement pendant le processus d'extrusion, car cela augmenterait rapidement la viscosité du matériau. Cependant, grâce à la plastification du PLA avec le CO₂, la cristallinité en sortie de filière est développée pendant la croissance cellulaire avec l'étirement des parois cellulaires.

Dans leur étude sur le cisaillement, JALALI et al. [Jalali2017] ont montré qu'après avoir appliqué du pré-cisaillement sur un échantillon, celui-ci avait un plus fort taux de cristallinité, ce qui indiquerait qu'une quantité significative de nucléis induits par cisaillement a été formée. De plus, la littérature a également montré que la cristallisation peut avoir lieu dans la filière et que la cinétique de cristallisation est principalement fonction de la température, du temps de mise en œuvre, de la concentration en CO₂, du cisaillement dans la filière ainsi qu'à l'extension associée à la croissance des bulles en sortie de filière [Gupta2007 ; Schultz2001 ; Wang2012]. NOFAR et al. [Nofar2014a] ont montré que la vitesse de cristallisation du PLA avec une faible teneur en D(-)-acide lactique était augmentée avec l'augmentation du CO₂ dissous. Ils ont également observé que la cristallinité était affectée par la densité des nucléis sur la mobilité moléculaire du PLA et par l'effet de plastification résultant du CO₂ à différentes pressions de CO₂. Pour TSUTSUMI et al. [Tsutsumi2016] des analyses DSC ont montré que la cristallinité du PLA changeait en fonction de la température et de la pression durant un traitement au CO₂. Ils en ont conclu que l'inclusion des molécules de CO₂ dans les chaînes de polymères affectait ces dernières et donc la

crystallinité.

En conclusion, le cisaillement et le CO₂ jouent un grand rôle sur la cristallisation. Aux hautes températures de filière, l'effet de cisaillement est moindre sur la cristallinité. À l'opposé, aux basses températures de filière, avec le cisaillement et un temps caractéristique d'agitation thermique plus long, les molécules ont plus de temps pour se ré-organiser et donc la cristallisation est facilitée.

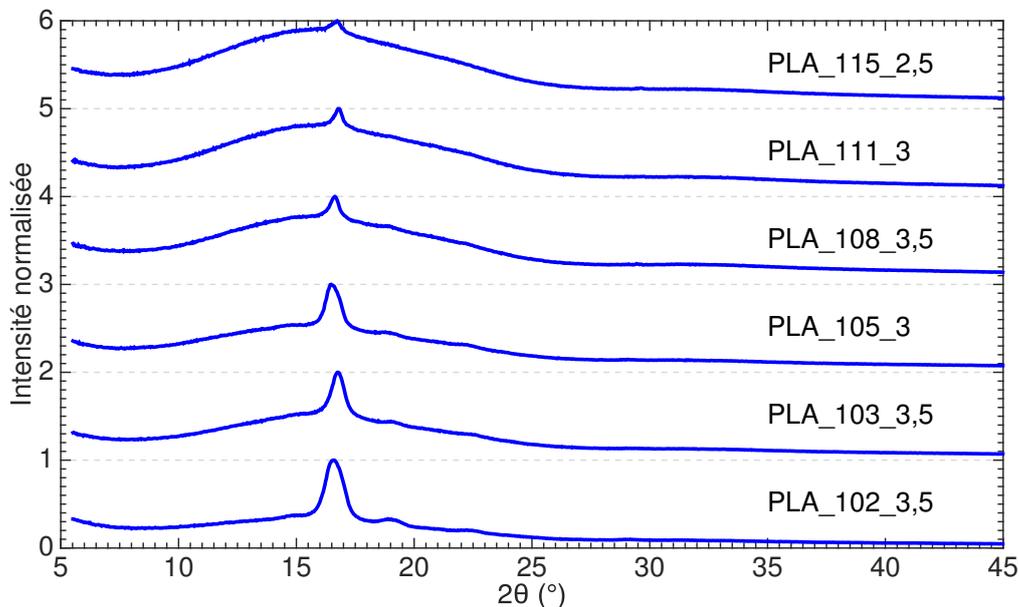


Figure 3.11 – Diffractogrammes aux rayons X pour différentes mousses de PLA

En plus de l'analyse thermique pour déterminer le taux de cristallinité, une analyse diffractométrique aux rayons X (DRX) a également été réalisée pour estimer le taux de cristallinité et est présentée figure 3.11. Tous les échantillons présentent un pic cristallin. Cependant, il est observé qu'avec la diminution de la température, un pic beaucoup plus net se dessine. Ceci est en bon agrément avec les résultats donnés en MDSC listés dans la table 3.3. Qui plus est, le pic est observable à $2\theta = 16,4^\circ$, indiquant la présence de cristaux α [Sawai2002 ; Vleeshouwers1996]. Ceci confirme l'analyse de JALALI et al. [Jalali2017] sur la présence de cristaux α .

c. Relations entre la cristallinité et le moussage du PLA

Le PLA est connu pour avoir une faible résistance à l'état fondu [Lim2008] et cela a un effet sur l'expansion durant le procédé de moussage [Nofar2014b]. Il a été montré dans la littérature que d'améliorer la cinétique de cristallisation du PLA durant le moussage permettrait d'améliorer sa résistance à l'état fondu, en surmontant ses faibles propriétés viscoélastiques et en améliorant ainsi sa moussabilité [Mihai2009 ; Mihai2010 ; Nofar2014b ; Wang2012]. Cette augmentation de la résistance à l'état fondu se fait à travers le réseau de cristaux nucléés et cela permet de minimiser la perte en gaz et la coalescence des cellules [Mihai2009 ; Nofar2014b ; Wang2012]. WANG et al. [Wang2012] ont en effet observé que le module de conservation était doublé pour un PLA avec une cristallinité de 15 %. Ils ont donc suggéré que la cristallinité avait une importance majeure sur la résistance à l'état fondu et qu'elle pouvait être contrôlée durant le procédé de moussage pour diminuer la rupture des parois cellulaires.

De plus, MIHAI et al. [Mihai2010] ont mis en avant la relation entre viscosité et cristallisation. Ils ont observé que la présence de cristallites pouvait augmenter la viscosité du PLA en agissant comme des particules solides dispersées dans l'écoulement de la matrice amorphe.

Dans le cas présenté ici, les échantillons fabriqués à basse température de filière (entre 102 °C et 105 °C) présentent une relative haute cristallinité en comparaison avec les autres échantillons (cf. table 3.3 et figure 3.11). Il est donc assumé qu'au vu de cette augmentation de cristallinité, il y a eu une augmentation de la résistance à l'état fondu durant le procédé d'extrusion. Ceci est en bonne corrélation avec la diminution de porosité en dessous de 109 °C montrée sur la figure 3.2, quand la résistance à l'état fondu devient trop importante et limite l'expansion. De plus, cette augmentation de la cristallinité a un effet majeur sur la porosité ouverte. Les figures 3.4 et 3.5 montrent en effet que la porosité ouverte a diminué pour les trois échantillons montrant une forte cristallinité, indiquant ici qu'il y a une diminution de la rupture des cellules. Ceci rejoint l'analyse de WANG et al. [Wang2012]. En s'attardant sur la figure 3.1, il peut être admis que l'augmentation de la pression dans la filière est donc liée à cette augmentation de la cristallinité et de résistance à l'état fondu, qui joue un rôle sur la viscosité (cf. analyse de MIHAI et al. [Mihai2010]).

3.1.5 Étude du type d'expansion des mousses de PLA

a. Rapport d'expansion

Comme il a été expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, en connaissant la quantité de CO₂ injectée, l'expansion maximale est calculée (cf. équation (2.3.5), page 62). Sur la figure 3.12 est tracée le ratio d'expansion R_E , le rapport entre l'expansion totale réelle et l'expansion maximale pouvant être obtenue, en fonction de la température.

Ce graphique montre que pour les faibles concentrations en CO₂ (à 1,5 et 2 ml min⁻¹, c.-à-d. une teneur de 3,4 et 4,7 % de CO₂), la différence entre l'expansion totale réelle (E_T) et l'expansion maximale (E_T^M) est importante, ce qui entraîne un petit R_E d'environ 10 %. Pour ces échantillons, ceci indique qu'il y a une forte perte en CO₂. Avec la diminution en température, la différence entre E_T et E_T^M diminue, ce qui entraîne un plus fort R_E . Le plus fort R_E obtenue est de 73 % à 112 °C, indiquant que le potentiel moussant total du CO₂ a presque été atteint. Avec une plus forte diminution en température, le ratio d'expansion diminue à une hauteur de 30 %. Cette diminution est due à l'augmentation de la résistance à l'état fondu, empêchant le CO₂ de produire son effet moussant maximal.

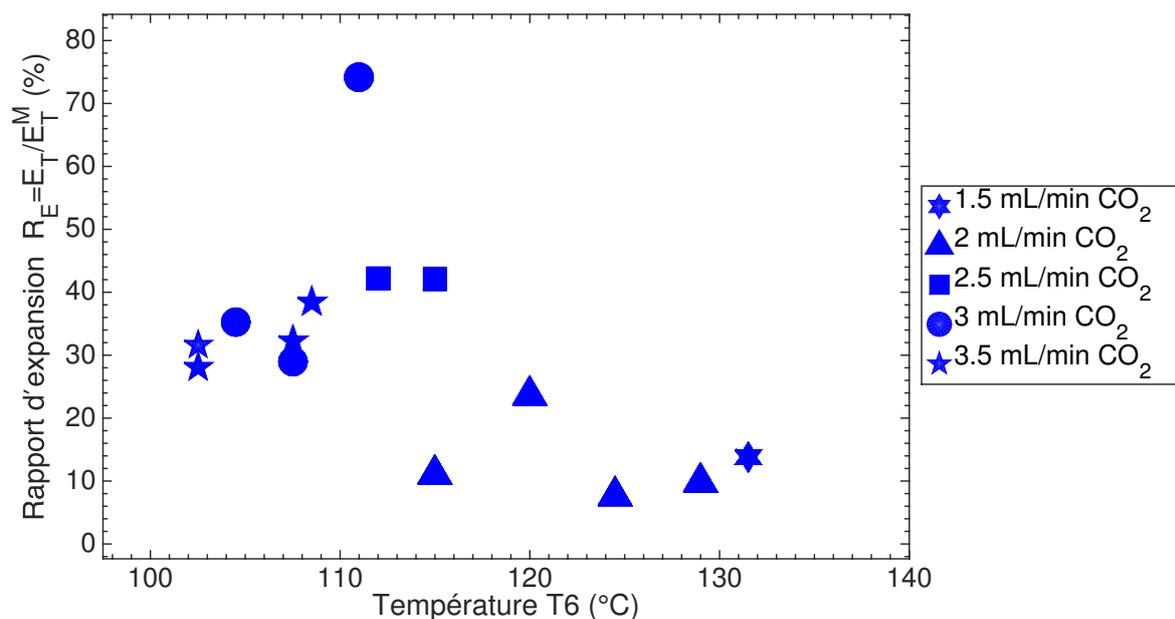


Figure 3.12 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Expansion en sortie de filière

Les figures 3.13 et 3.14 montrent les expansions radiale et longitudinale des mousses en fonction de la température de la filière. Pour l'expansion radiale, il est observé que, comme pour NAGUIB et al. [Naguib2004] avec du polypropylène, avec la diminution de température, une plus haute expansion radiale est atteinte car le gaz pousse les parois de la mousse. À cause de cette augmentation radiale, l'expansion longitudinale diminue légèrement (cf. figure 3.14). L'expansion radiale maximale obtenue est ici de 6, ce qui représente un extrudat de diamètre de 18,5 mm. Avec une plus forte diminution en température, en dessous de la température seuil de 110 °C, l'expansion radiale diminue, au profit de l'expansion longitudinale, qui, elle, augmente. Une valeur de 2,4 a été atteinte à 102 °C (représentant une vitesse de sortie de 7 m min⁻¹). Ce changement de phénoménologie est expliqué par l'augmentation de la rigidité du polymère à basse température. En effet, dans la gamme des basses températures, une peau "froide" se crée à la surface de l'extrudat, le gaz ne peut donc plus pousser les parois de l'extrudat. En conséquence, le gaz va pousser l'échantillon axialement en sortie de filière, augmentant ainsi l'expansion longitudinale.

Le débit massique est calculé $\dot{m}_{\text{polymère}}^c$ à l'aide de l'équation (2.3.7) (page 62) en utilisant le diamètre, la longueur et la porosité de l'échantillon. En calculant le pourcentage d'erreur entre ce débit massique calculé et le débit massique mesuré ($\dot{m}_{\text{polymère}}^m$), il est trouvé que les valeurs varient entre 0,8 % et 30 %. Ce résultat confirme que les valeurs trouvées pour le diamètre, la longueur et la porosité sont dans le bon ordre de grandeur.

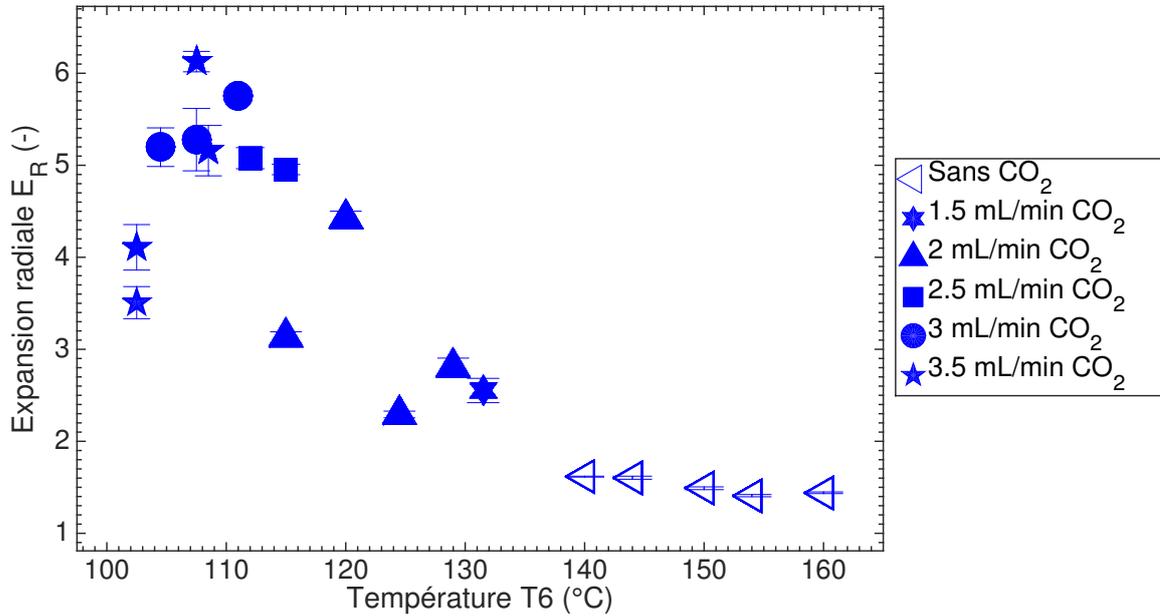


Figure 3.13 – L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

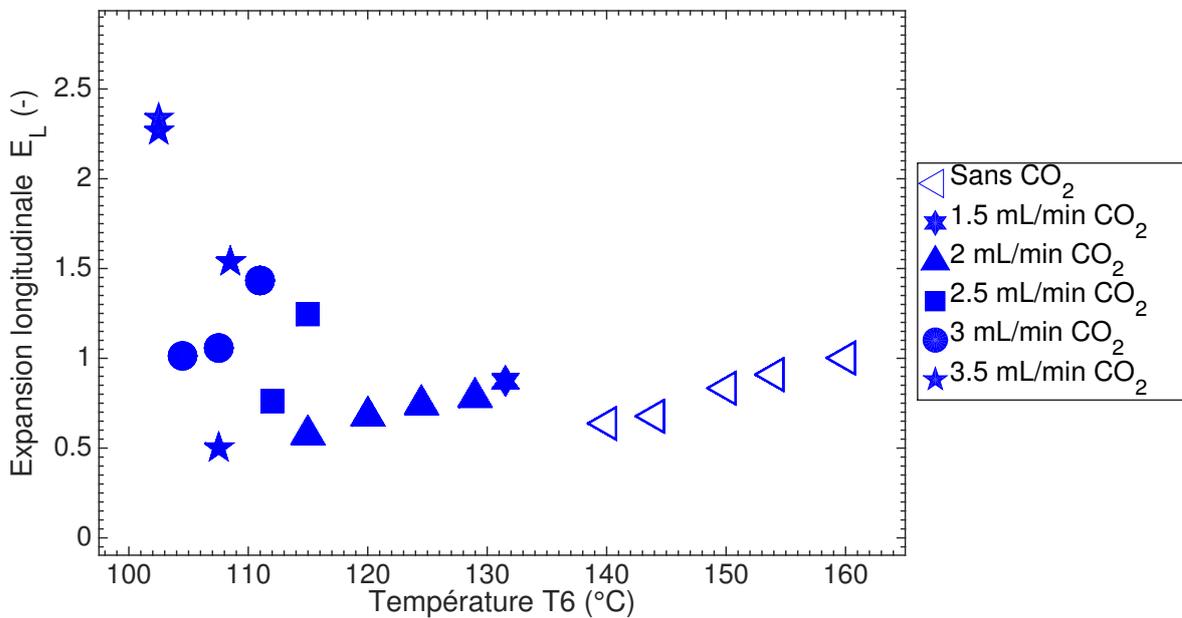


Figure 3.14 – L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

3.1.6 Caractérisation morphologique de la structure des mousses de PLA

a. Morphologie des mousses

Les microphotographies MEB des différentes mousses sont présentées sur la figure 3.15. Ces images témoignent de l'influence de la température sur la taille et le nombre de cellules. Les deux premières images montrent qu'à haute température de filière, peu de pores sont présents, ils sont très gros et la structure est très grossière. Les photographies à 111 et 115 °C montrent que les pores sont plus petits qu'à plus haute température. De plus, les parois des pores sont très déchirées, confirmant que la porosité est ouverte (cf. figure 3.4). Les microphotographies suivantes présentent des porosités plutôt fermées (pour l'échantillon PLA_109_3,5 la teneur en cellules ouvertes est de 96 %). Ces images montrent que les pores sont bien formés. Les pores présentés ici sont plus petits que les pores précédents.

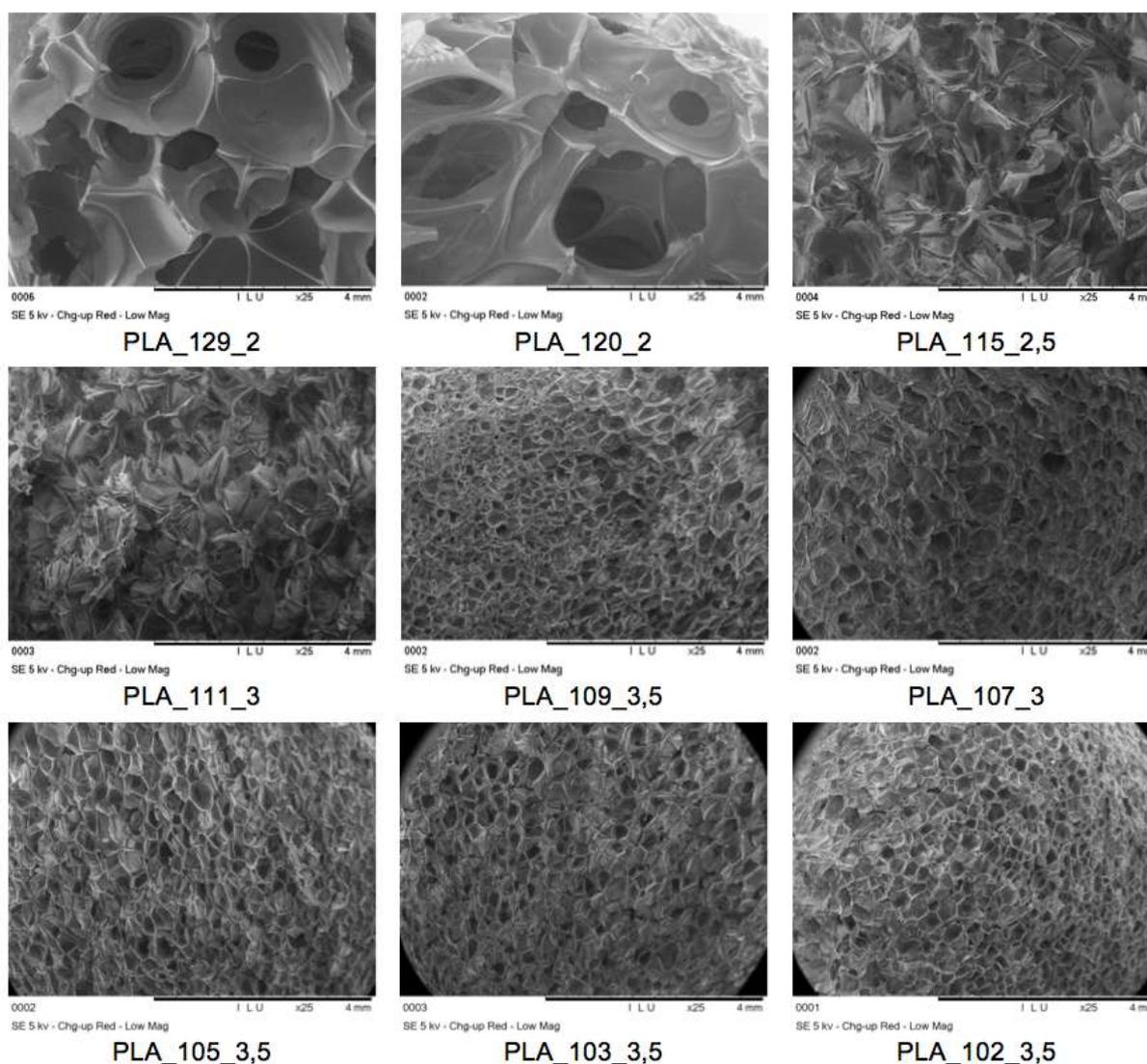


Figure 3.15 – Microphotographies des mousses de PLA en fonction de la température finale

Les images montrent bien ici la compétition entre la croissance et la nucléation. En effet, il apparaît sur les premières images que seules quelques cellules sont visibles, mais que la croissance

a été importante. Dans ce cas des hautes températures, la croissance s'est faite au détriment de la nucléation. À l'inverse, aux basses températures, la nucléation a pris le dessus sur la croissance.

MIHAI et al. [Mihai2010] ont calculé, sur des microphotographies MEB, la densité cellulaire de nucléation. Ils ont observé que pour un PLA semi-cristallin, la densité cellulaire de nucléation était élevée, et que c'était un signe indirect de la formation de noyaux cristallins avant la sortie de la filière. Cette hypothèse rejoint le travail exposé ici, il peut être pensé que les cristaux nés dans la filière ont donc induit de la nucléation de pores.

b. Etude de la dépressurisation le long de la filière

ZHANG et al. [Zhang2011] ont étudié l'influence de la diminution de la température sur la nucléation des bulles par l'intermédiaire de la pression. Ils ont observé qu'avec la diminution de la température, le point de départ de la sursaturation se rapprochait de la sortie de la filière, et que donc, le temps restant pour la croissance des cellules était plus court, ce qui mène à des petites cellules et une structure régulière. Ils en ont déduit que la diminution de la température de la filière est avantageuse pour la nucléation cellulaire, car elle augmente la pression de la matrice et déplace le point de sursaturation au plus proche de la sortie de filière. De plus, par simulation, ils ont effectivement trouvé que la vitesse de dépressurisation augmentait avec la diminution de la température pour un même temps de séjour.

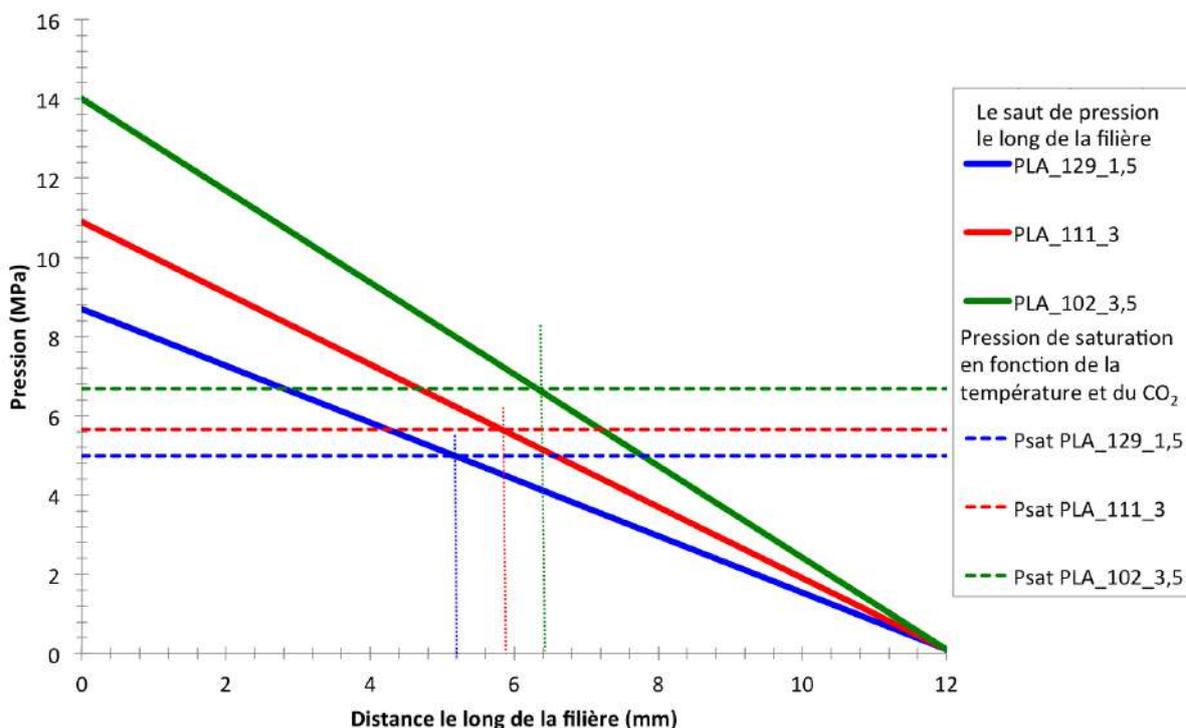


Figure 3.16 – La dépressurisation dans la filière et la pression de saturation en fonction de la distance dans la filière pour différentes mousses de PLA

Dans la présente étude, il a été montré qu'avec la diminution de la température, la pression augmentait dans la filière (cf. figure 3.1) en raison d'une augmentation de la viscosité du polymère. Sur la figure 3.16 est représentée la dépressurisation le long du capillaire de la filière. Il a été choisi ici de représenter cette décroissance de pression de façon linéaire entre la pression P_4 et la pression atmosphérique. La pression de saturation est également tracée. Elle a été calculée grâce à l'équation (2.4.4) (page 71) en fonction de la concentration en CO_2 déterminée avec

l'équation (2.2.5) (page 61) et de la température de la filière. Les trois courbes correspondent à trois températures de filière différentes et donc à des pressions différentes (plus la pression est élevée, plus la température est basse et donc plus il y a de CO_2). Cette figure est en bonne corrélation avec l'analyse de ZHANG et al. [Zhang2011]. En effet pour la courbe verte (plus haute pression), la pression dans la filière croise la pression de saturation à une distance plus importante que pour les deux autres courbes et la nucléation a été plus importante pour cet échantillon, comme observé sur les images MEB, figure 3.15. De plus, la structure est régulière avec de petits pores.

3.1.7 Propriétés mécaniques des mousses de PLA

Le module spécifique d'élasticité est tracé en fonction de la température sur la figure 3.17. Il est observé que le module diminue avec la température. Ceci est largement relié à la température et donc à la porosité. Pour les mousses fabriquées à hautes températures, la porosité est de l'ordre de 70 %, le polymère reste rigide. À partir de 110 °C, le module d'élasticité spécifique reste relativement constant à environ 0,05 MPa. Une comparaison avec des mousses industrielles sera faite dans le chapitre suivant.

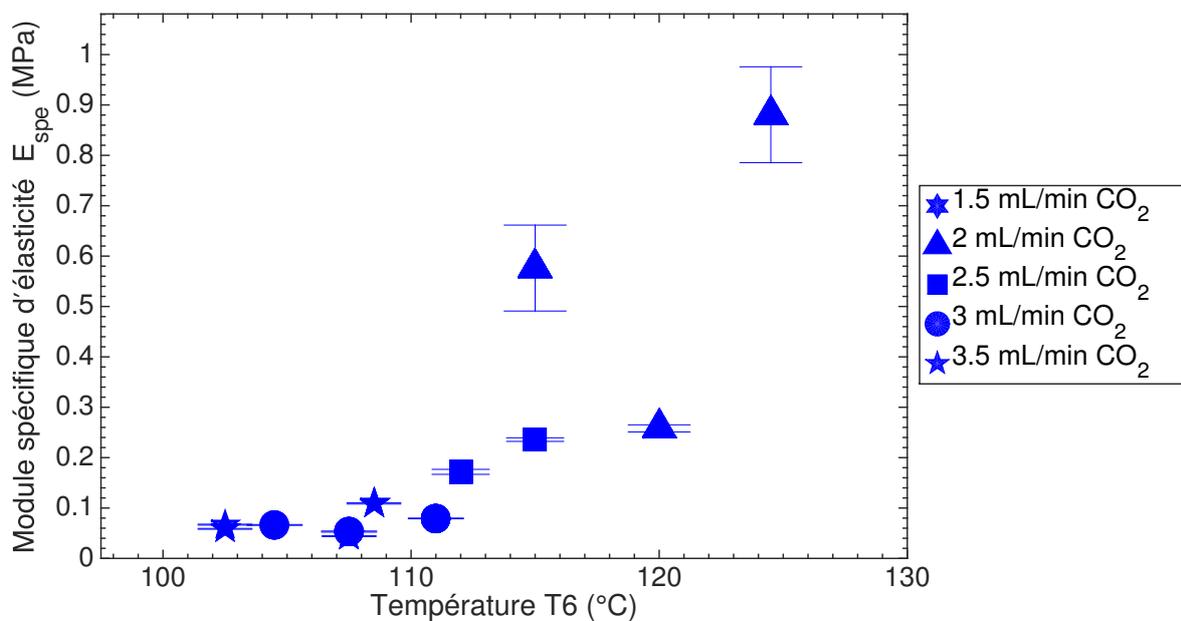


Figure 3.17 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA

3.1.8 Le changement de phénoménologie est-il reproductible ?

La figure 3.18 représente la pression P_4 , la porosité totale et l'expansion totale, radiale et longitudinale en fonction de la température pour un autre essai d'extrusion-moussage du PLA. Dans cet essai, le CO_2 a été injecté à température plus haute en comparaison avec l'essai précédent.

Il est remarqué, que, comme pour le premier essai, la pression reste pratiquement constante pour une température de filière entre 110 et 150 °C, puis la pression augmente à cause de l'augmentation de la viscosité.

Pour la porosité, il est observé que les valeurs à hautes températures sont plus faibles. Comme le polymère était encore trop chaud, le CO₂ s'est échappé de la mousse et a conduit à une faible porosité. Il faut attendre 130 °C pour obtenir des valeurs comparables à l'essai précédent. Après 130 °C, la porosité augmente jusqu'à des valeurs de 96 %. À partir de la température seuil de 110 °C, la porosité diminue légèrement, ce qui est dû à l'augmentation de la résistance à l'état fondu du polymère. La même conclusion est applicable à l'expansion totale.

En terme du type d'expansion en sortie de filière, pour cet essai d'extrusion aussi, au dessus de la température seuil de 110 °C, l'expansion est de type radiale avec un extrudat de mousse avec un gros diamètre et une faible longueur. Tandis qu'en dessous de la température seuil, une expansion longitudinale remplace l'expansion radiale.

Cet ensemble de figures montre le même changement de phénoménologie que pour l'essai d'extrusion précédent. Il peut être aisément supposé que les échantillons obtenus à plus basses températures, présentent une augmentation de la cristallinité et des pores plus petits.

3.1.9 Conclusion partielle : le moussage du PLA est très dépendant de la température

Cette partie sur le moussage du poly(acide lactique) a montré l'importance des conditions opératoires. En effet, selon la température du mélangeur statique et de la filière, deux types de mousses ont été obtenus :

- Au dessus de la température seuil, en sortie de filière, les mousses ont un fort diamètre et présentent seulement de la porosité ouverte. Le taux de cristallinité est faible.
- En dessous de la température seuil, les mousses sont très longues en sortie de filière et présentent les deux types de porosités. Le taux de cristallinité est assez élevé.

Pour ces deux types de mousses des porosités élevées peuvent être obtenues (> 93 %).

La température seuil est de l'ordre de 107 °C. La température de cristallisation froide du PLA utilisé est de l'ordre de 104 °C (cf. figure 2.5, page 65). Il est donc pensé que cette température seuil est liée à la température de cristallisation. En effet, comme l'on expliqué NAGUIB et al. [Naguib2004], le polymère se rigidifie au moment de la cristallisation et cela va limiter l'expansion.

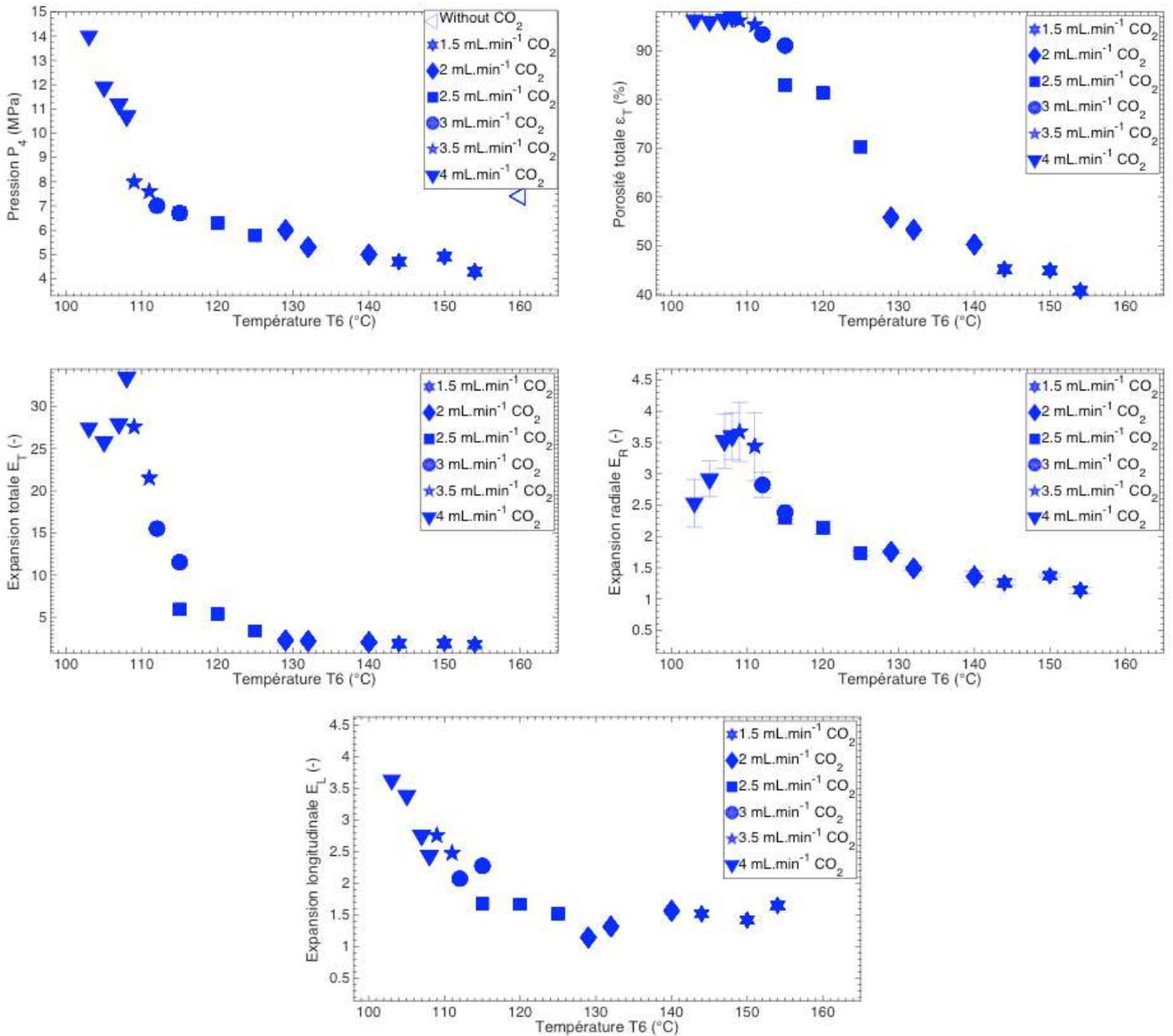


Figure 3.18 – Un essai de reproductibilité d'extrusion moussage avec le PLA

3.2 Influence des paramètres opératoires avec le TPS amorphe

3.2.1 Conditions d'extrusion lors du moussage du TPS

Quelques changements opératoires ont été nécessaires pour l'extrusion du TPS par rapport aux conditions standards décrites dans *Matériels et Méthodes*. Les analyses DSC et MDSC montrent une transition vitreuse peu marquée à -45 °C . Les recommandations du fournisseur sont de chauffer à une température approchant les 150 °C pour transformer le polymère. Pour la zone d'alimentation, il faut réguler la température sous la trémie le plus bas possible pour éviter la formation de bouchon. Ce polymère est sensible à la durée d'exposition, il peut se dégrader thermiquement. Il faut donc faire attention à ne pas avoir un temps de séjour trop important.

Les essais préliminaires avec la filière de 3 mm de diamètre ont permis de déterminer un profil de température satisfaisant avec le polymère non dégradé en sortie et dans un aspect bien fondu. Cependant, cette filière ne convenait pas, car il n'y avait pas assez de pression dans l'extrudeuse, notamment en P_1 , là où le CO_2 est injecté. La filière a donc été remplacée par une filière de 2 mm. Avec le changement de géométrie, le débit de matière en sortie d'extrudeuse était trop faible, il était donc compliqué d'injecter le CO_2 à ce faible débit de matière, car la teneur aurait été trop importante. En outre, la partie *État de l'art* a montré que la solubilité du CO_2 dans le TPS était moins élevée que dans le PLA. La rotation de la vis a donc été fixée à 40 rpm.

Comme il a été expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, la pression dans la pompe est maintenue à une pression supérieure à celle relevée en P_1 , puis les vannes sont ouvertes avec la pompe fonctionnant en débit volumique constant. Lors des essais d'extrusion sans CO_2 , la pression en P_1 était faible et proche de la pression atmosphérique (0,1 MPa). Il a été choisi d'injecter le CO_2 malgré cette faible pression en P_1 . Étonnamment, lors de l'ouverture des vannes pour l'injection du CO_2 , la pression P_1 qui était très faible augmentait brutalement jusqu'à dépasser de 2 MPa la pression dans la pompe. Les essais ont été réalisés plusieurs fois, et le problème est apparu à chaque fois. Il est probable que ce soit dû à la moins bonne solubilité du CO_2 dans le TPS.

Malgré les problèmes rencontrés, il a été choisi de présenter dans cette thèse les résultats d'un essai de moussage de TPS, même si les résultats ne sont exploitables que d'un point de vue qualitatif (notamment sur la quantité de CO_2 injectée) pour observer l'influence du procédé sur ce matériau.

Les conditions d'extrusion sont recensées dans la table 3.4. Contrairement aux essais avec le PLA, la pression avant la filière a été très peu modifiée durant les essais (pression entre 8,2 et 9,6 MPa), il a donc été choisi de ne pas la représenter graphiquement. Le débit minimum choisi sur la pompe était de 1 ml min^{-1} . Il aurait été intéressant de travailler à débit plus faible, mais nous étions dans la limite basse de la pompe.

Table 3.4 – Les conditions d’extrusion lors du moussage du TPS

Conditions d’extrusion	
T_1	50 °C
T_2	150 °C
T_3	150 °C
T_4	130 °C
T_5	86 - 105 °C
T_6	= T_5
\dot{V}_{CO_2}	1 - 2 ml min ⁻¹
N	40 rpm

3.2.2 Réalisation des échantillons de TPS par extrusion-moussage

Les échantillons prélevés sont recensés dans la table 3.5. Comme il a été expliqué dans le paragraphe précédent, la quantité de CO₂ est indiquée dans la table, mais cette valeur n’est qu’une valeur approximative. La teneur en CO₂ est donc également à prendre à titre d’indication. Il aurait été possible de diminuer encore plus la température de filière, mais en raison des instabilités les essais ont été arrêtés à 86 °C. Contrairement au PLA, le débit massique de TPS en sortie a été fortement affecté par l’ajout de CO₂.

La dernière colonne donnant la pression de saturation en fonction de la température et de la quantité de CO₂ injectée permet de comprendre pourquoi l’extrusion-moussage du TPS est un vrai défi. En effet, il est remarqué que la pression P_1 est inférieure à la pression de saturation, cela signifie donc que le CO₂ était en excès dans l’extrudeuse, ce qui a joué un rôle sur l’écoulement.

Pour les calculs de porosité et d’expansion, la masse volumique du polymère a été prise égale à $\rho_{TPS}^{H_2O} = 1,7037 \text{ g cm}^{-3}$ et la longueur de référence mesurée en 30 secondes à 105 °C sans CO₂ est égale à 1,69 m.

Table 3.5 – Les échantillons de TPS extrudés

Échantillon	T_6 (°C)	\dot{V}_{CO_2} (ml min ⁻¹)	$\dot{m}_{\text{polymère}}^m$ (g min ⁻¹)	P_1 (MPa)	$\rho_{CO_2}^{\text{pompe}}$ (g ml ⁻¹)	w_{CO_2} (%)	$P_{\text{saturation}}$ (MPa)
TPS_105_0	105	0	36,92	1,0	0,9175	0	0
TPS_105_1	105	1	30,3	10,0	0,9566	3,1	13,7
TPS_101_1	101	1	32,8	10,6	0,9592	2,8	12,4
TPS_96_1	96	1	28,5	11,3	0,9623	3,3	13,9
TPS_91_1,5	91	1,5	32,2	12,7	0,9684	4,3	17,8
TPS_86_2	86	2	25,8	11,4	0,9627	6,9	27,7

3.2.3 Influence de la température sur la porosité des mousses de TPS

a. Porosité et expansion totale

La porosité en fonction de la température de la filière est représentée sur la figure 3.19. Elle montre que pour le TPS aussi, dès l'injection du CO_2 , 70 % de porosité est créée. La différence notable avec le PLA, est qu'ici, avec la diminution de température, la porosité reste relativement constante autour de cette valeur de 70 %. Le graphique représentant le taux d'expansion en fonction de la température (figure 3.20) montre la même tendance, le taux d'expansion restant relativement constant entre 3,5 et 4,5.

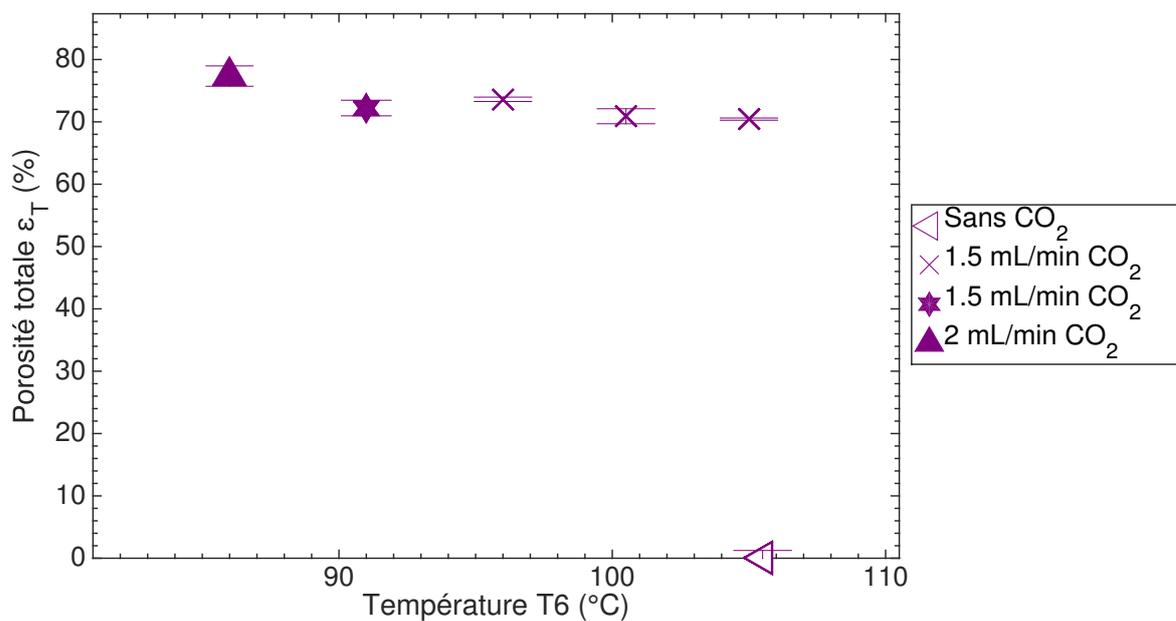


Figure 3.19 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

Pour expliquer ce faible taux d'expansion, une première hypothèse concernant le taux de remplissage de l'extrudeuse peut être émise. Il a été expliqué que les essais d'extrusion-moussage avec le TPS étaient très instables en raison d'une inversion de pression entre P_1 dans l'extrudeuse et la pression dans la pompe. Ceci a été attribué à la faible solubilité du CO_2 dans l'amidon. Il a été supposé que l'extrudeuse n'était pas bien remplie en polymère, et lors de l'injection du CO_2 celui-ci était donc en excès. RIZVI et al. [Rizvi1992] ont en effet expliqué dans leur brevet qu'un remplissage total de l'extrudeuse était nécessaire pour éviter la formation de deux phases distinctes. Dans cette étude, comme le CO_2 est en excès, il y a présence de deux phases distinctes et cela explique donc le faible taux d'expansion.

De plus, LEE et al. [Lee1999] ont étudié l'influence de différents paramètres (température, vitesse de vis et quantité d'eau injectée) sur le moussage d'amidon de maïs avec du CO_2 supercritique en travaillant à des températures similaires à celles de cette étude (entre 80 et 100 °C). Ils ont obtenu des valeurs d'expansion comprises entre 1 et 8,6. Contrairement aux autres polymères, ils ont observé que le taux d'expansion augmentait avec la température du fourreau et que ceci était sûrement dû à la gélatinisation de l'amidon. En effet, l'amidon gélatinisé forme une matrice viscoélastique dans le fourreau et a donc la capacité de retenir le gaz pour former les cellules. Des

résultats similaires ont été obtenus par ALAVI et al. [Alavi1999]. Il aurait fallu étudier d'autres températures et teneurs en CO₂ pour pouvoir observer des résultats similaires.

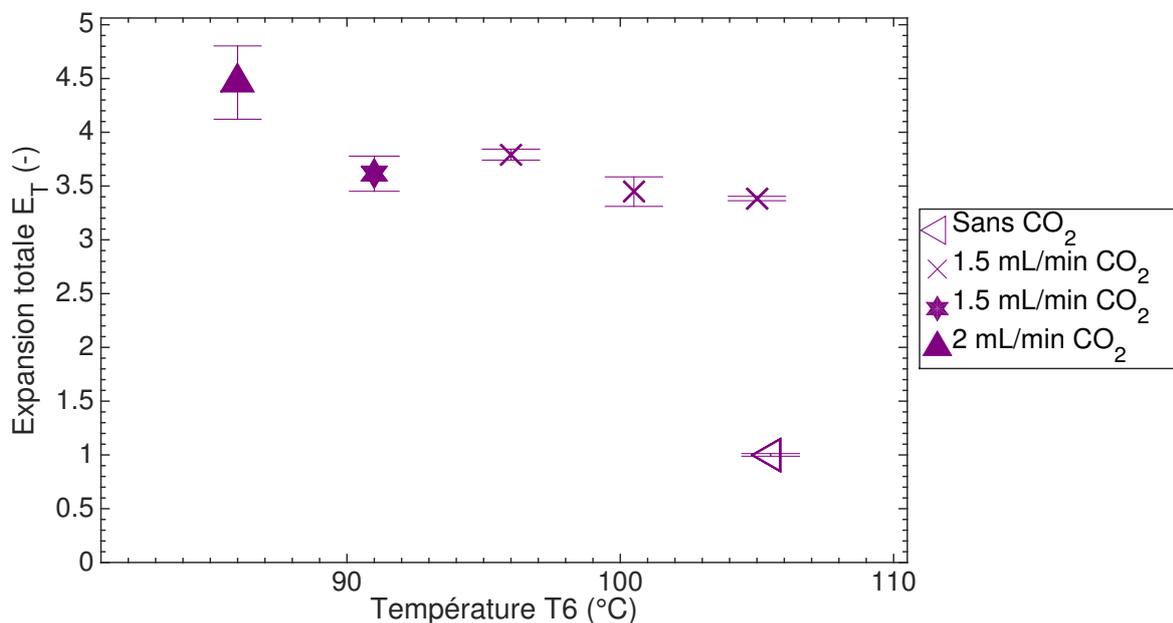


Figure 3.20 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

Les figures 3.21 et 3.22 représentent le taux de porosité ouverte et la teneur en cellules ouvertes respectivement. La première montre qu'avec la diminution de la température, le taux de porosité ouverte reste relativement constant vers 67 %.

La deuxième montre que le taux de cellules ouvertes est compris entre 91 et 97 %, indiquant que quelques cellules fermées sont présentes.

Puisque le TPS a une température de transition vitreuse basse, il est dans un état vitreux à température ambiante. Il n'a pas pu retenir le CO₂ et celui-ci a donc pu casser les parois cellulaires ce qui donne lieu à une forte teneur en porosité ouverte.

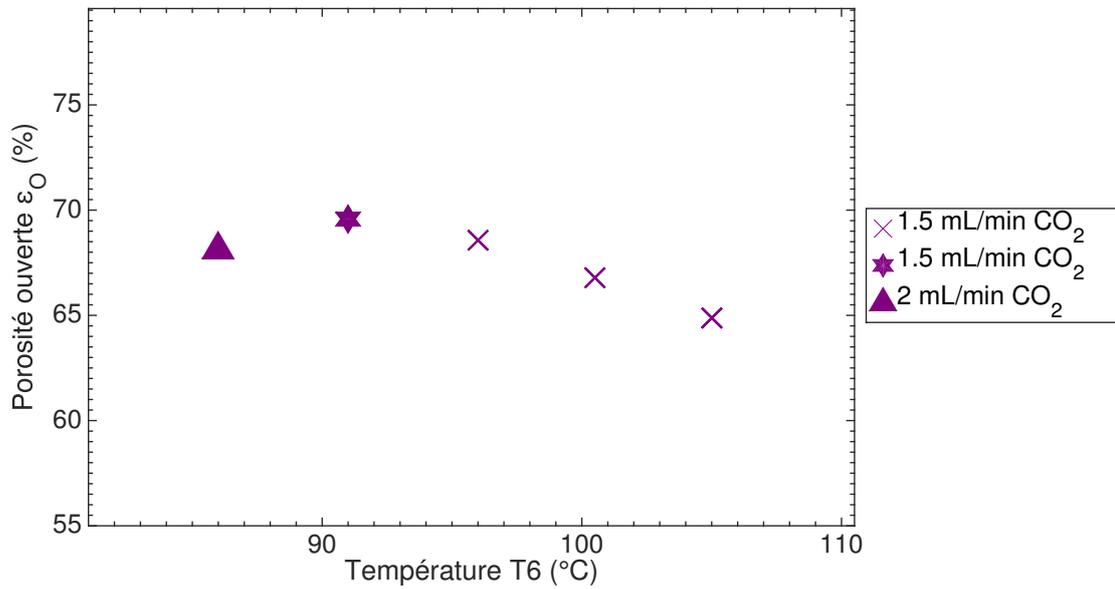


Figure 3.21 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

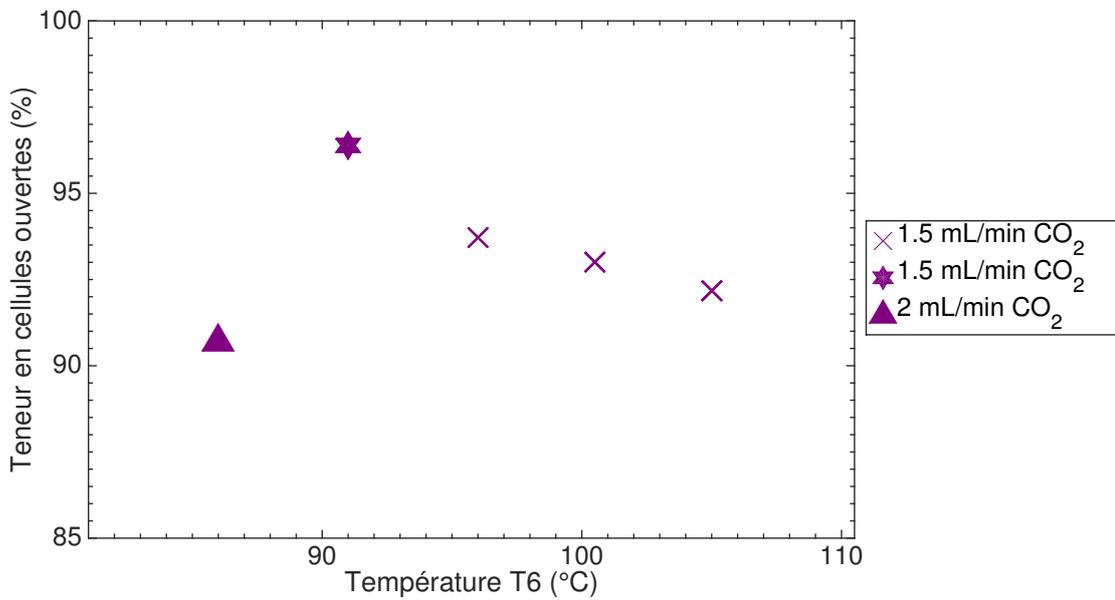


Figure 3.22 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

3.2.4 Analyse thermique des mousses en TPS

La figure 3.23 montre le premier cycle de chauffe pour une mousse de TPS. Les autres courbes ne sont pas visibles ici mais présentent le même comportement. Contrairement à ce qu'il a été observé dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, le saut de C_p n'est plus visible sur la mousse post-extrusion sur le signal *Reversing Heat Flow*. Un large endotherme est visible de 0 à 120 °C et correspond probablement à des transitions de l'amidon. Entre 50 et 90 °C, le pic endothermique pourrait correspondre à la fusion des cristallites d'amylopectine [Forssell1997 ; Fredriksson1998]. Vers -20 °C, un endotherme est présent sur le *Total Heat Flow* et le *Non Reversing Heat Flow*. Cet évènement est réversible car il est retrouvé sur le deuxième cycle de chauffe. Cette transition est probablement liée à la présence de plastifiant dans le TPS.

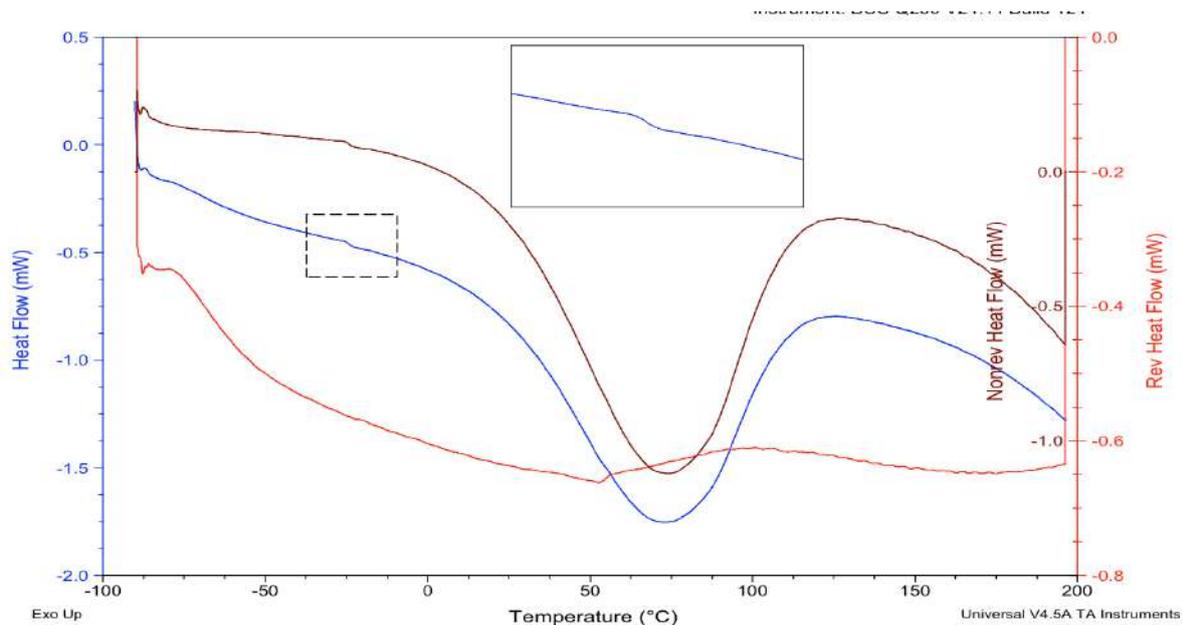


Figure 3.23 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon TPS_105_1

3.2.5 Étude du type d'expansion des mousses de TPS

a. Rapport d'expansion

Le rapport entre le taux d'expansion réel et le taux d'expansion maximal est tracé en fonction de la température sur la figure 3.24. Le rapport varie entre 6 et 13 %, et diminue avec la température. La table 3.5 a montré que pour le point TPS_86_2 la teneur en CO₂ supercritique est supposée égale à 6,9 %, mais la figure 3.19 a montré que la porosité n'avait pas changé par rapport aux autres échantillons. Ceci explique donc pourquoi le rapport d'expansion est très faible pour ce point là : comme il y avait plus de CO₂, la porosité aurait dû être plus importante.

Cette étude confirme que le moussage du TPS est très dépendant des propriétés intrinsèques du matériau.

b. Expansion en sortie de filière

La figure 3.25 représente l'expansion radiale en fonction de la température. Avec l'injection de CO₂, il y a une légère augmentation de l'expansion radiale (du diamètre de l'extrudat) en comparant à l'échantillon obtenu sans CO₂. Cette figure montre, par contre, qu'il n'y a pas de changement notable avec la diminution de la température. Le polymère est très mou en sortie de

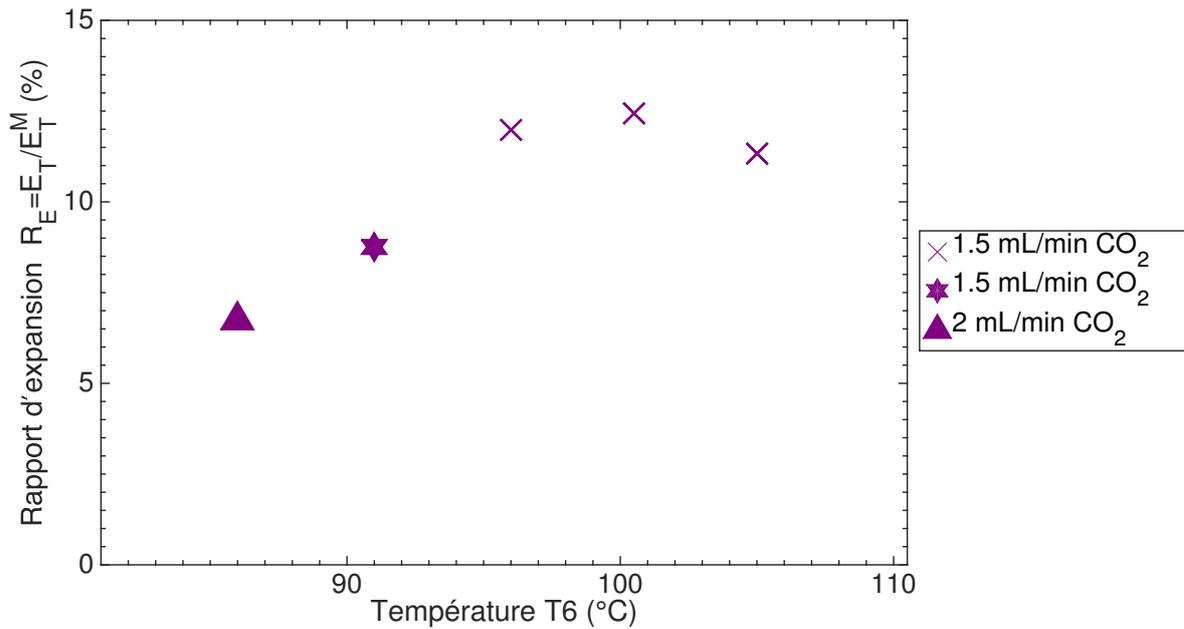


Figure 3.24 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

filrière et donc la structure n'est pas stabilisée, la mousse se rétracte et ne retient pas le CO₂. Ceci est très différent des essais de moussage menés avec le PLA, pour lesquels apparaissait la présence d'une peau solide qui permettait de stabiliser la structure.

L'expansion longitudinale représentée sur la figure 3.26 montre que la vitesse en sortie d'extrudeuse augmente très légèrement avec la diminution de la température. La différence de vitesse entre l'échantillon à 105 °C sans CO₂ et avec 1 ml min⁻¹ de CO₂ est, elle, plus importante.

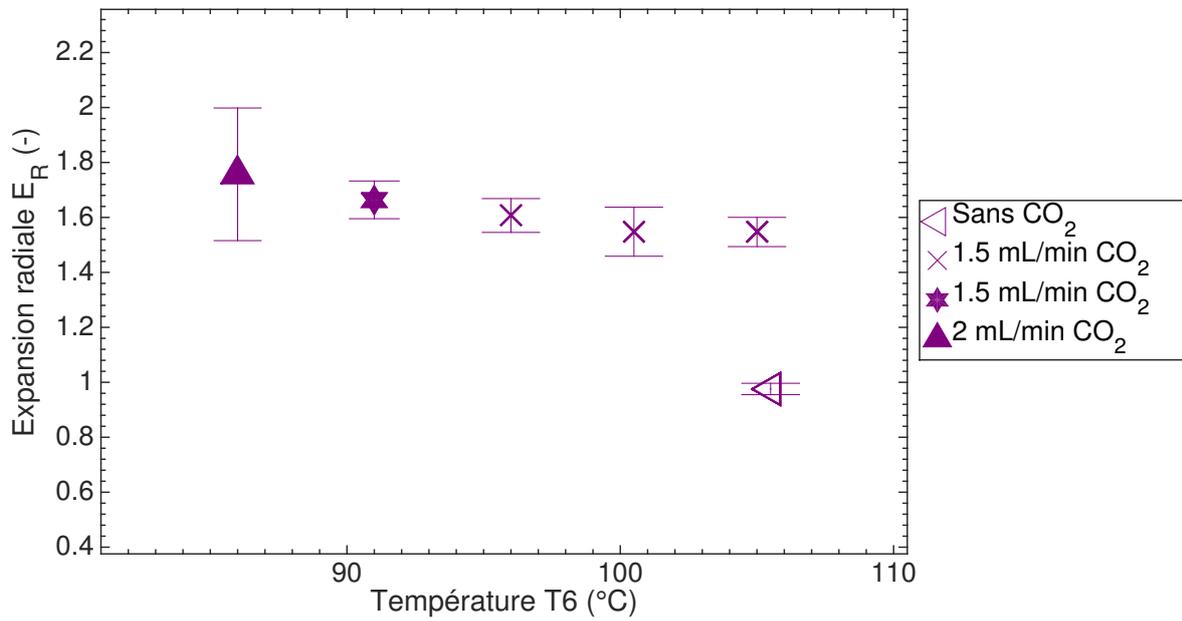


Figure 3.25 – L’expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

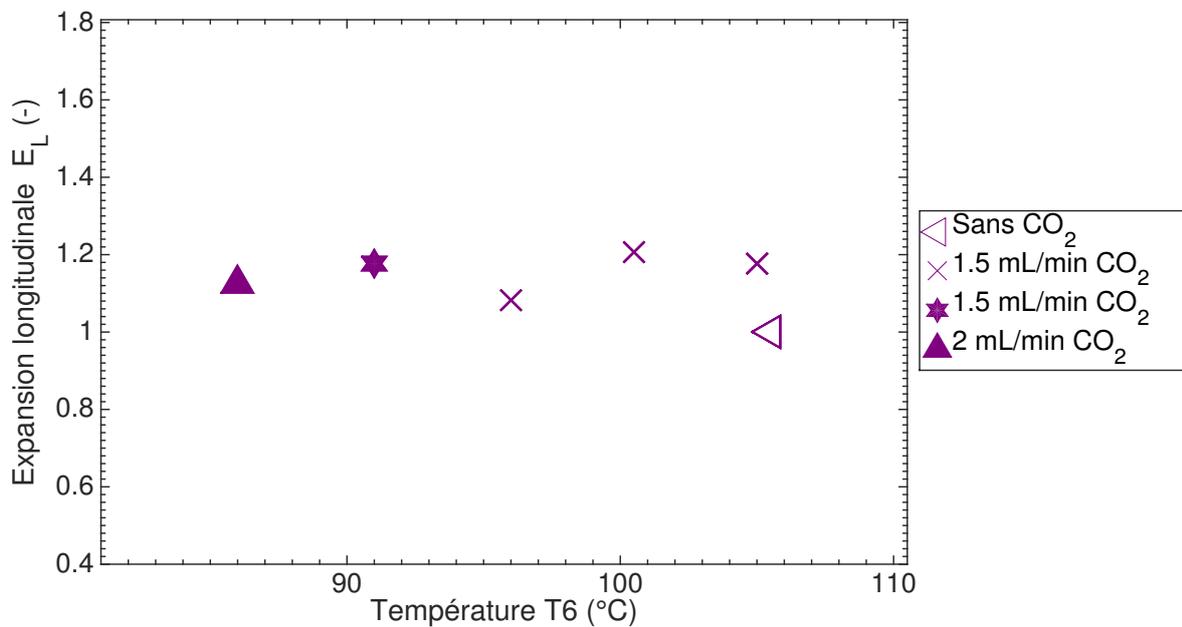


Figure 3.26 – L’expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

3.2.6 Caractérisation morphologique de la structure des mousses de TPS

Les microphotographies MEB des mousses de TPS sont représentées sur la figure 3.27. À haute température, la structure est très inhomogène avec des pores de tailles différentes et non sphériques. Avec la diminution de la température, la densité cellulaire augmente accompagnée par une diminution de la taille des pores. Cependant, avec la diminution de la température, la distribution de taille des pores reste assez large. Il peut être envisagé que des pores aient nucléés et se soient cassés en raison du caractère amorphe du matériau ne permettant pas de stabiliser la structure. L'utilisation du CO₂ en excès lors des essais a nui au moussage, comme l'illustre la coalescence des pores.

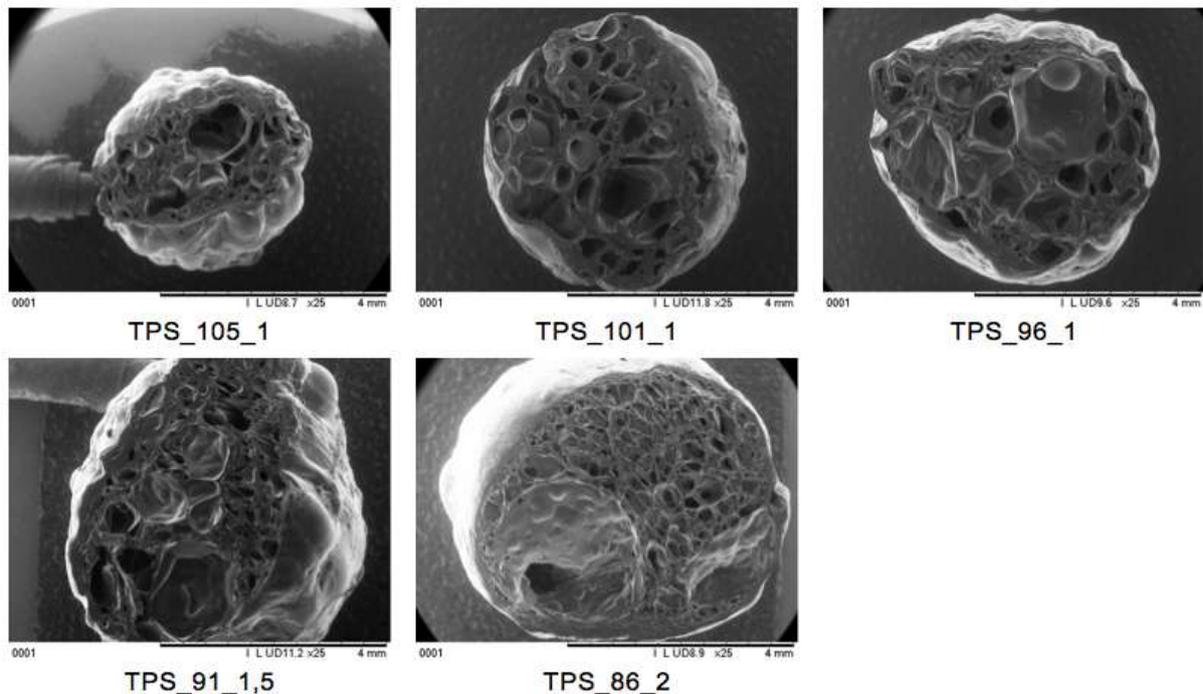


Figure 3.27 – Microphotographies des mousses de TPS en fonction de la température finale

3.2.7 Propriétés mécaniques des mousses de TPS

La figure 3.28 montre le module d'élasticité spécifique en fonction de la température de filière des mousses. La première observation concerne l'effet de la température : à l'inverse des mousses de PLA, le module ne varie que très peu avec la température. La deuxième observation concerne les valeurs de ce module. Pour le PLA, aux hautes températures, le module est important, signifiant que les mousses sont rigides. Ici, le module est très faible pour toutes les températures indiquant que les mousses sont très élastiques. Ceci est attribué à la très basse T_g et au caractère amorphe du polymère à la température ambiante. Il a en effet la capacité de se déformer et de revenir dans son état initial.

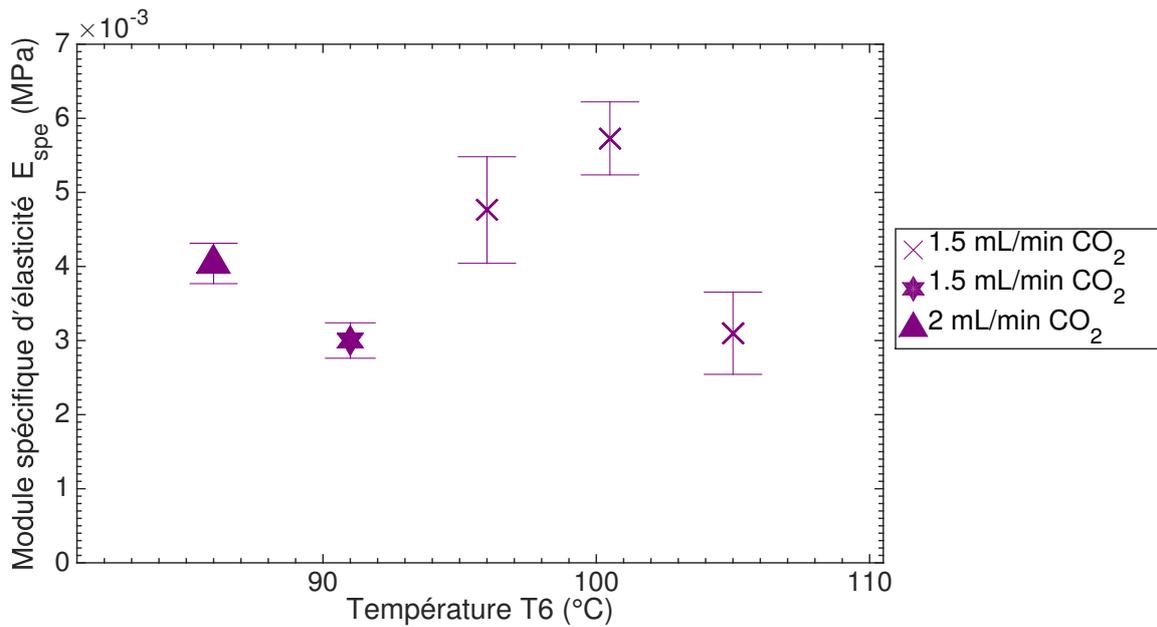


Figure 3.28 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

3.2.8 Conclusion partielle : peu d'influence de la température sur le moussage TPS

Cette partie a montré que le moussage du TPS est très peu dépendant de la température. En effet, même avec la diminution de la température de la filière, la porosité, le type de porosité, le diamètre de la mousse ou encore les propriétés mécaniques restent relativement constants. De plus, il est apparu difficile de mousser correctement le TPS.

3.3 Conclusion : le PLA et le TPS présentent des comportements très différents lors du procédé d'extrusion-moussage

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la différence de comportement entre le PLA et le TPS.

Il a été observé que le moussage du PLA est très dépendant de la température de mise en œuvre. En effet, un changement de phénoménologie a été observé et est illustré sur la figure 3.29.

Aux hautes températures, la porosité augmente avec la diminution de la température. Il a été mis en évidence que le CO₂ permettait d'avoir une forte expansion radiale, car celui-ci pousse sur les parois de la mousse, la longueur des échantillons diminuant légèrement donc avec l'augmentation du diamètre pour un même débit massique. La teneur en cellules ouvertes est de 100 % et les cellules sont de tailles importantes avec une faible densité cellulaire. Qui plus est, les mousses sont plutôt amorphes (le taux de cristallinité est inférieur à 5 %).

Au contraire, lorsque l'on descend sous une température seuil, la porosité des mousses de PLA diminue légèrement. De plus, en raison de l'augmentation de la résistance à l'état fondu et à la création de cristaux dans la filière, le gaz n'arrive plus à pousser les parois de la mousse, il

y a donc une augmentation de l'expansion longitudinale accompagnée par une diminution de l'expansion radiale. Il en résulte que la porosité est plutôt fermée et qu'il y a davantage de petites cellules.

Les tests de compression ont montré qu'avec la diminution de la température, le module diminuait jusqu'à atteindre un palier.

Pour le TPS, le procédé de moussage n'a pas eu le même effet. De la porosité a été créée dès l'injection du CO₂, mais la porosité reste constante avec la diminution de la température. En outre, toute la porosité est ouverte. Comme expliqué dans le chapitre *Matériels et Méthodes*, le polymère est dans un état vitreux à température ambiante (avec la température de transition vitreuse à -45 °C) et, en sortie d'extrudeuse, il reste mou à n'importe quelle température. N'étant pas rigide, il n'a donc pas pu empêcher le CO₂ de s'échapper, ce qui mène à une faible porosité. Les tests de compression ont effectivement confirmé que les mousses sont très élastiques, car le module spécifique d'élasticité est très faible. De plus, il a pu être observé que, dès l'injection du CO₂, celui-ci est en excès et modifie l'écoulement du polymère. Pour améliorer le moussage du TPS, il faudrait travailler à plus haute pression pour ne pas avoir de CO₂ en excès dans l'extrudeuse. Ceci pourrait être fait en travaillant avec une filière de diamètre plus petit et avec une rotation de vis plus rapide.

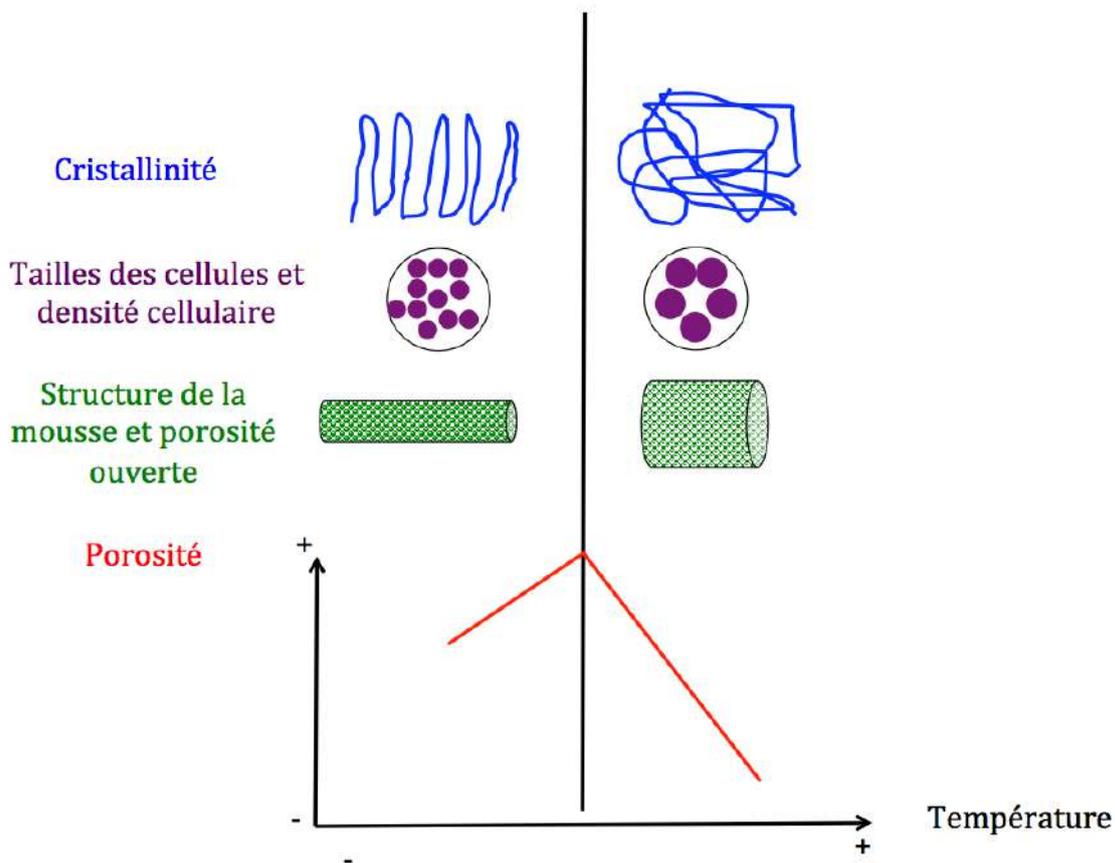


Figure 3.29 – Le changement de phénoménologie pour les mousses de PLA

Le moussage des mélanges de biopolymères à base de PLA

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

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

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

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

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

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

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

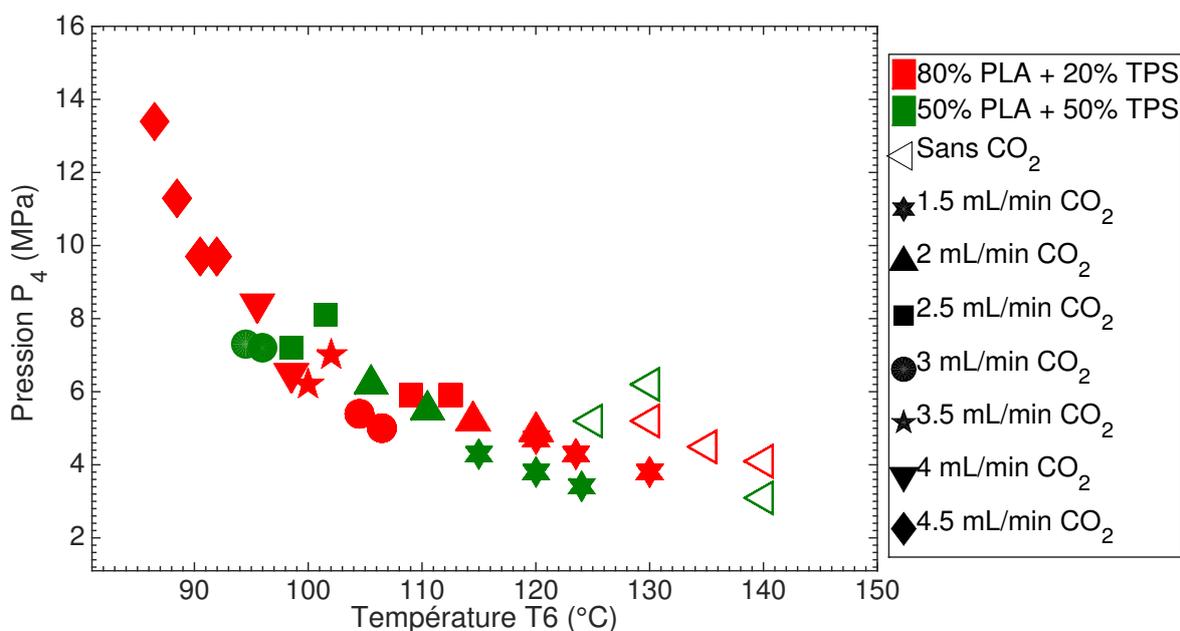


Figure 4.1 – Évolution de la pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS

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

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

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

4.1.2 Réalisation des échantillons PLA / TPS par extrusion-moussage

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

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

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

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

i) Le mélange 80PLA-20TPS

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

ii) Le mélange 50PLA-50TPS

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

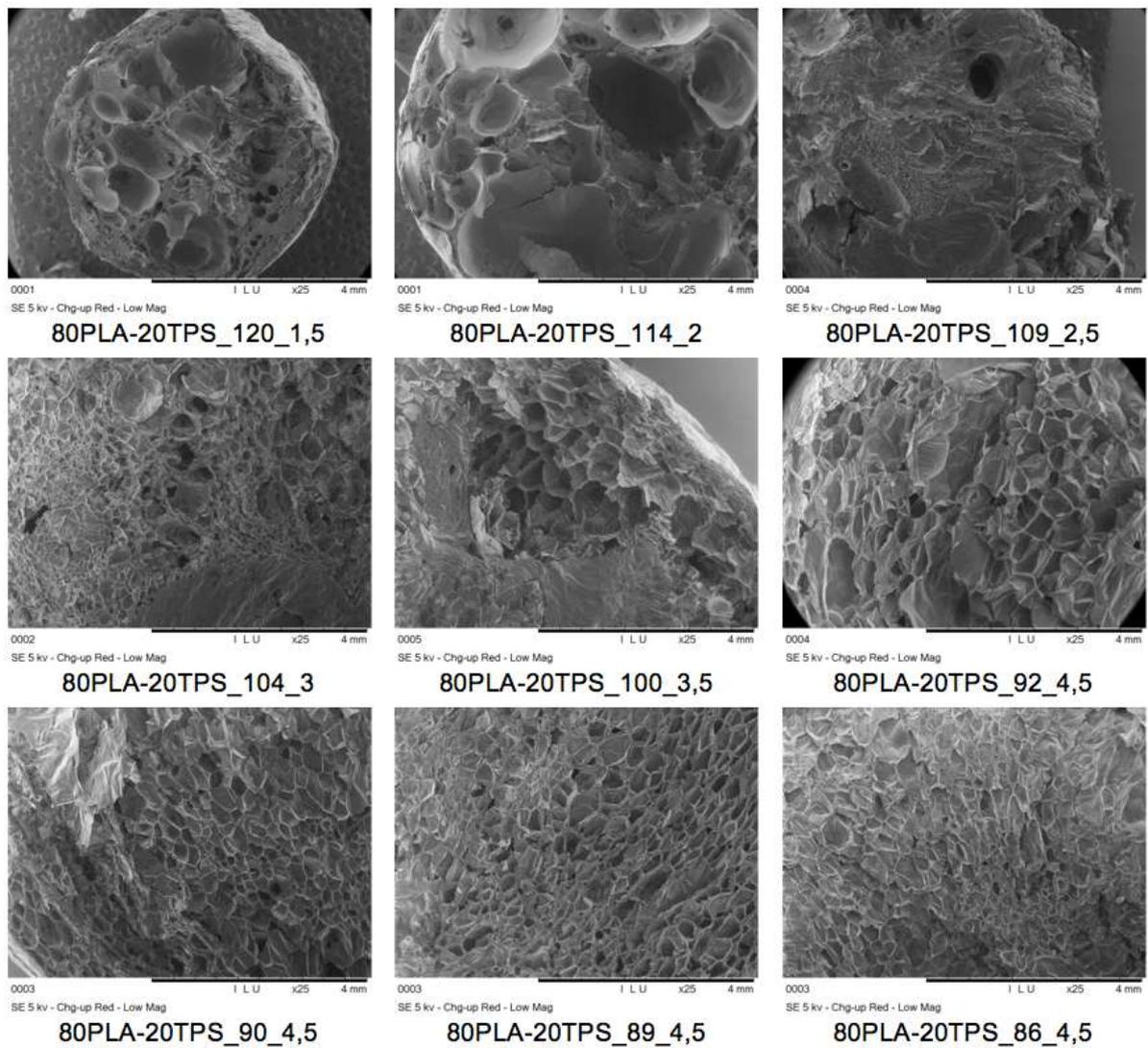


Figure 4.2 – Microphotographies des mousses 80PLA-20TPS en fonction de la température finale

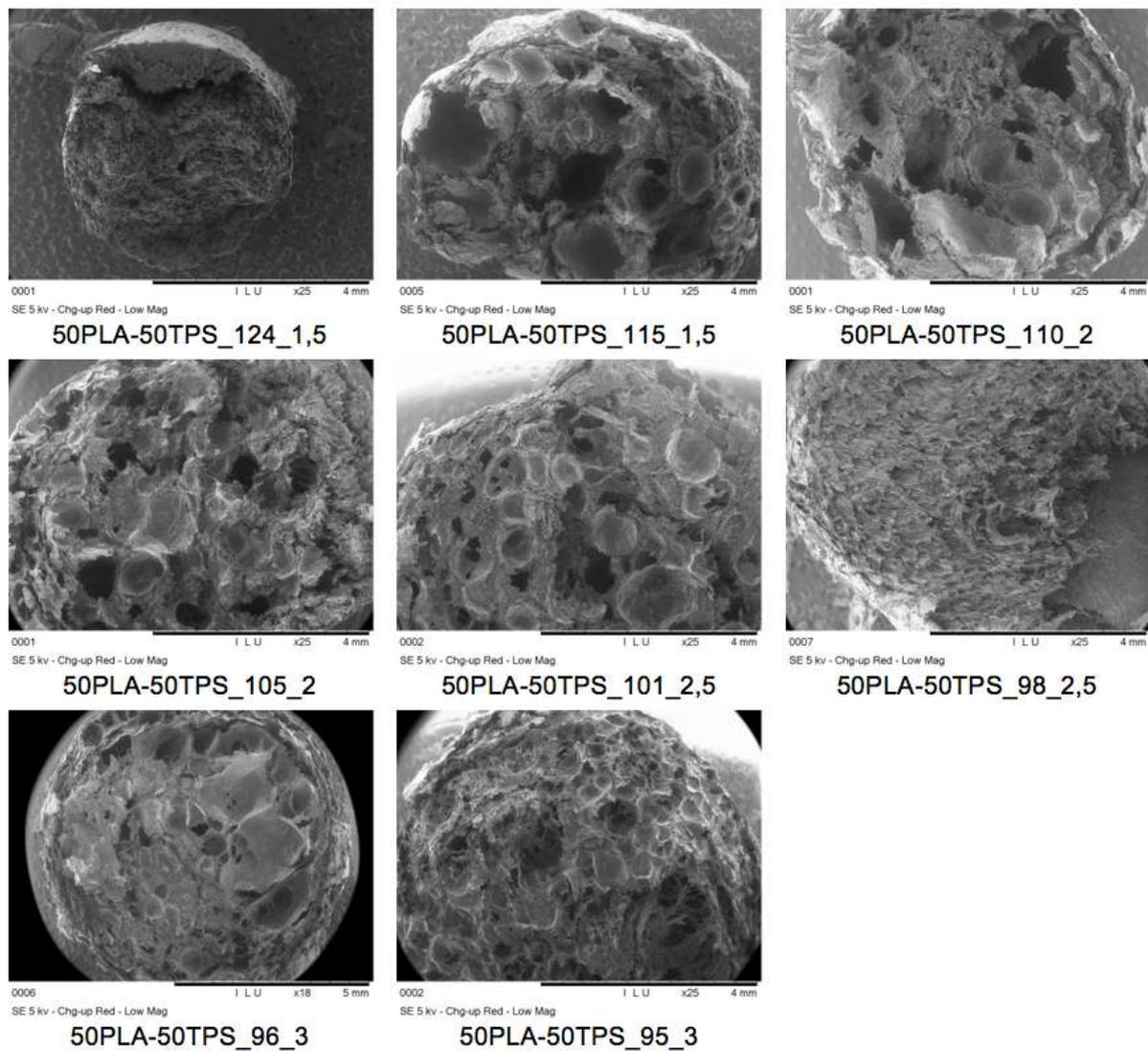


Figure 4.3 – Microphotographies des mousses 50PLA-50TPS en fonction de la température finale

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

a. Porosité et expansion totale

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

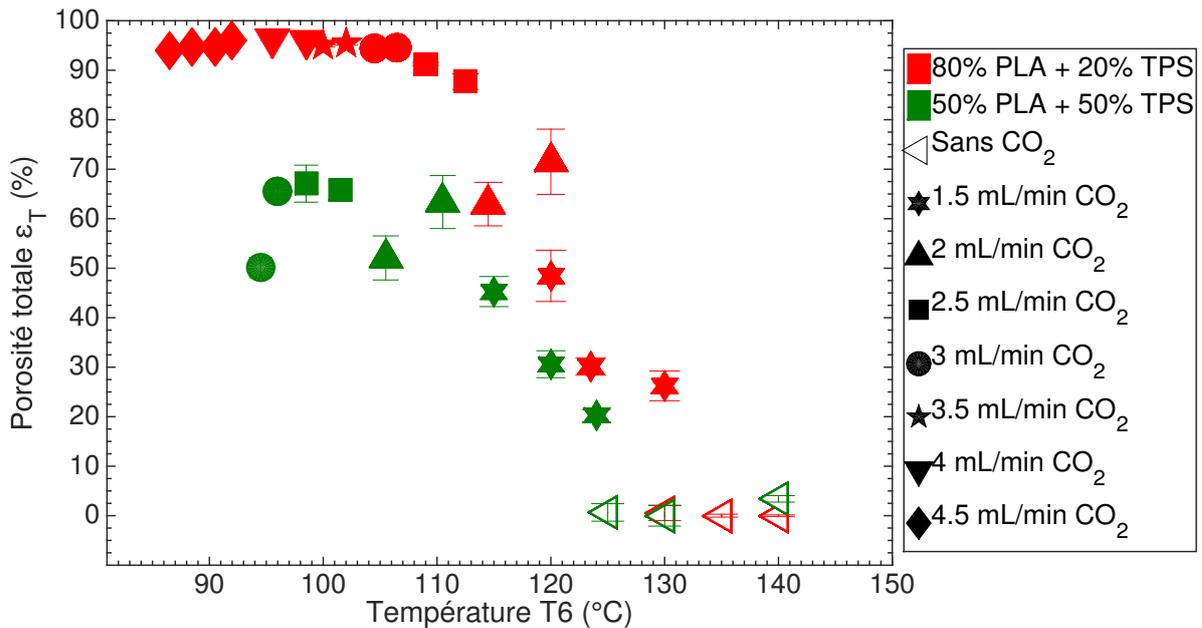


Figure 4.4 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

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

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

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

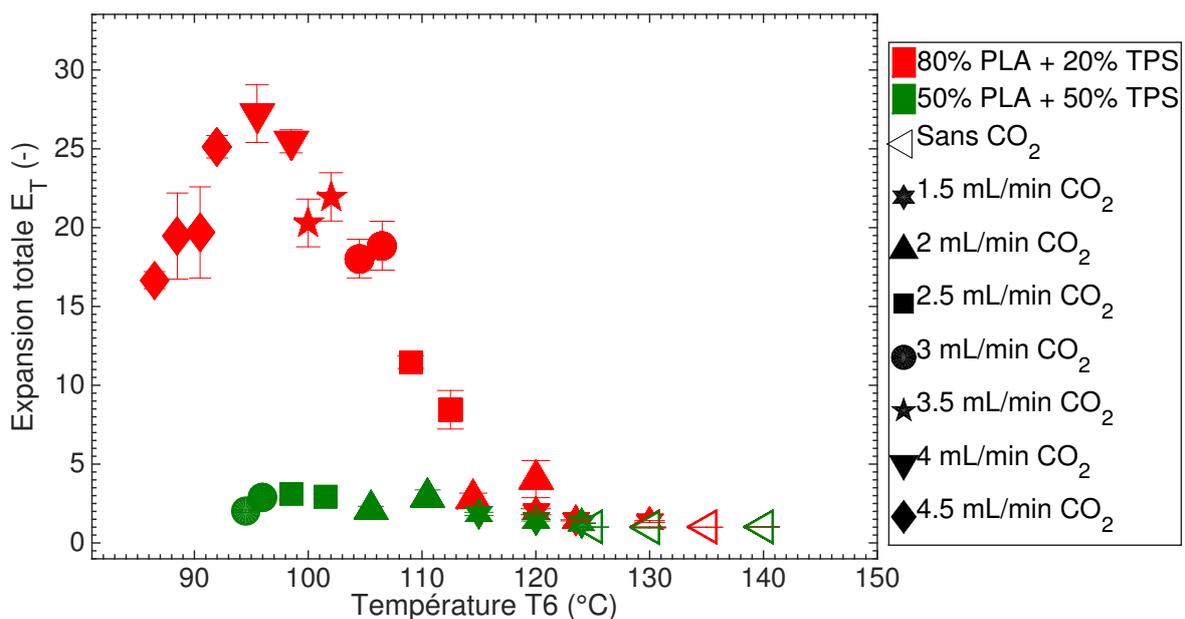


Figure 4.5 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

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

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

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

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

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

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

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

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

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

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

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

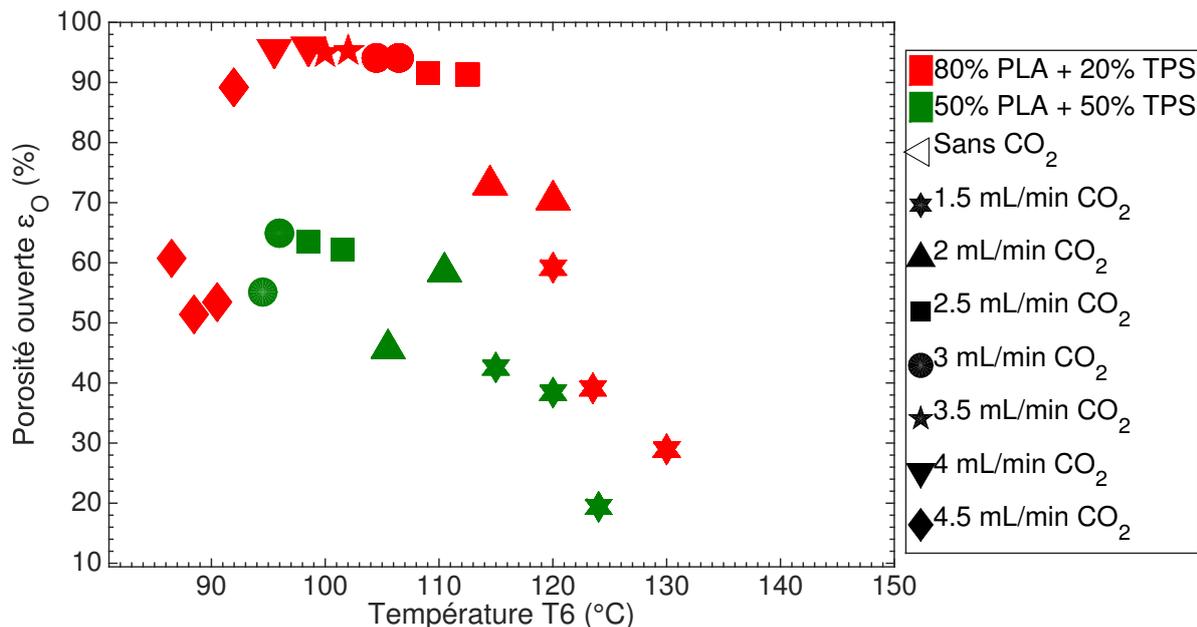


Figure 4.6 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

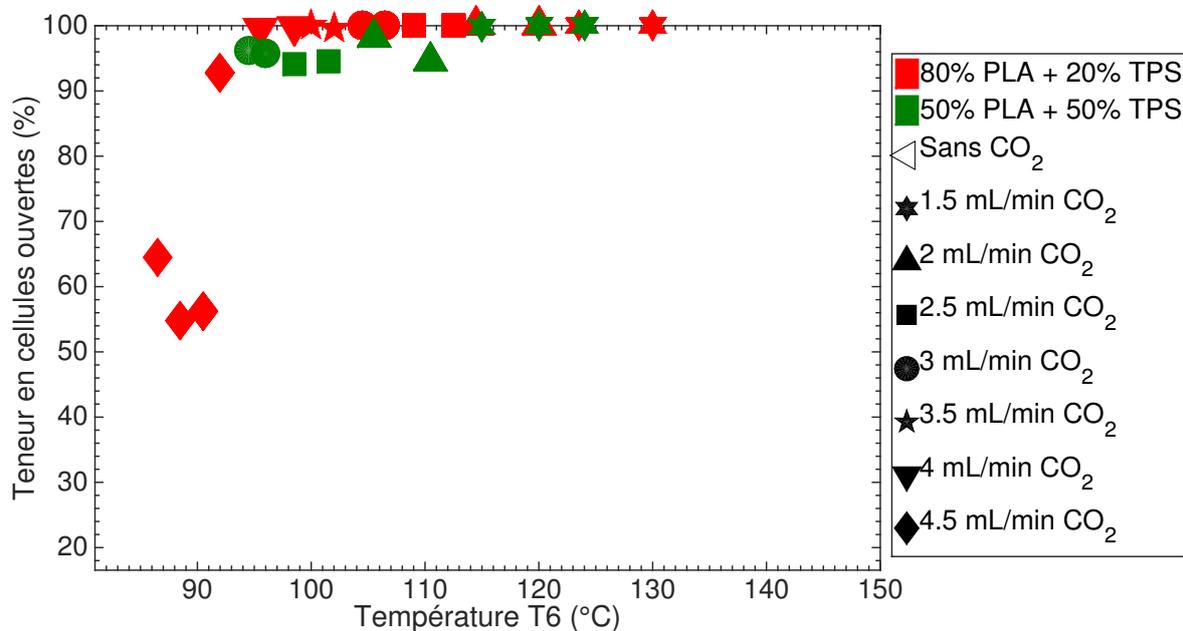


Figure 4.7 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

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

a. Analyse du cycle en MDSC

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

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

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

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

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

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

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

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

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

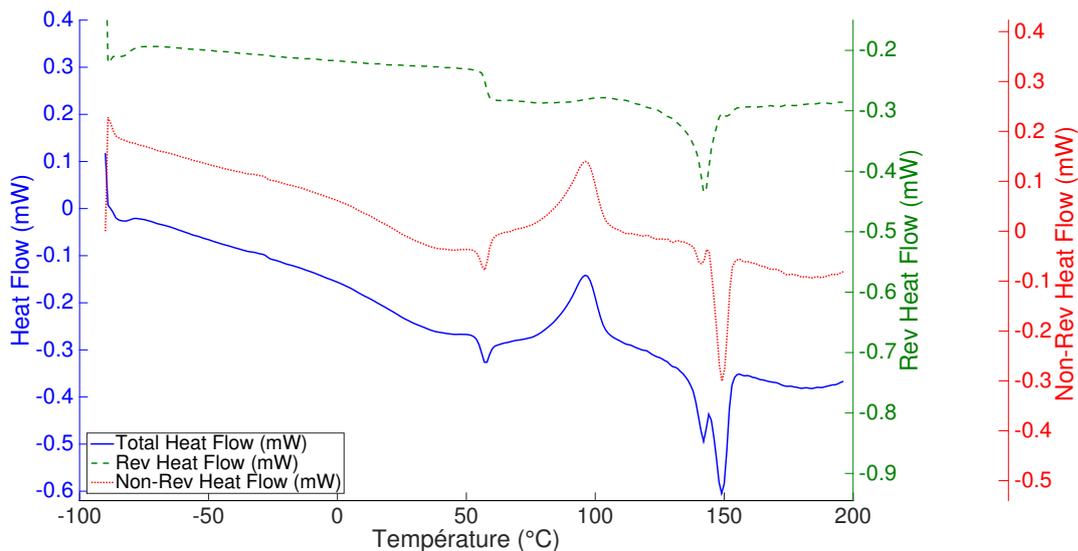


Figure 4.8 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 80PLA-20TPS_104_3

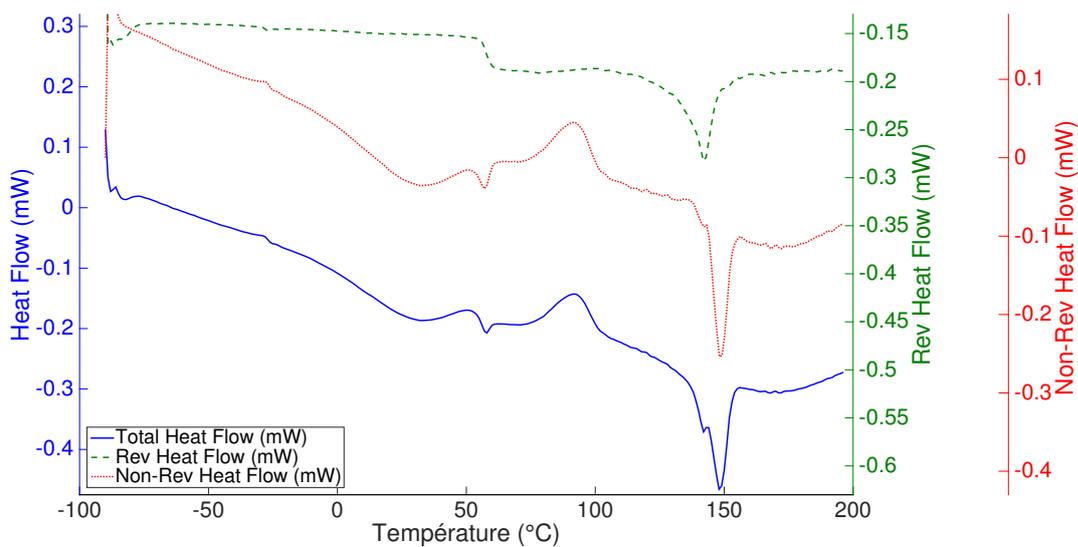


Figure 4.9 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 80PLA-20TPS_86_4,5

ii) Le mélange 50PLA-50TPS

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

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

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

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

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

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

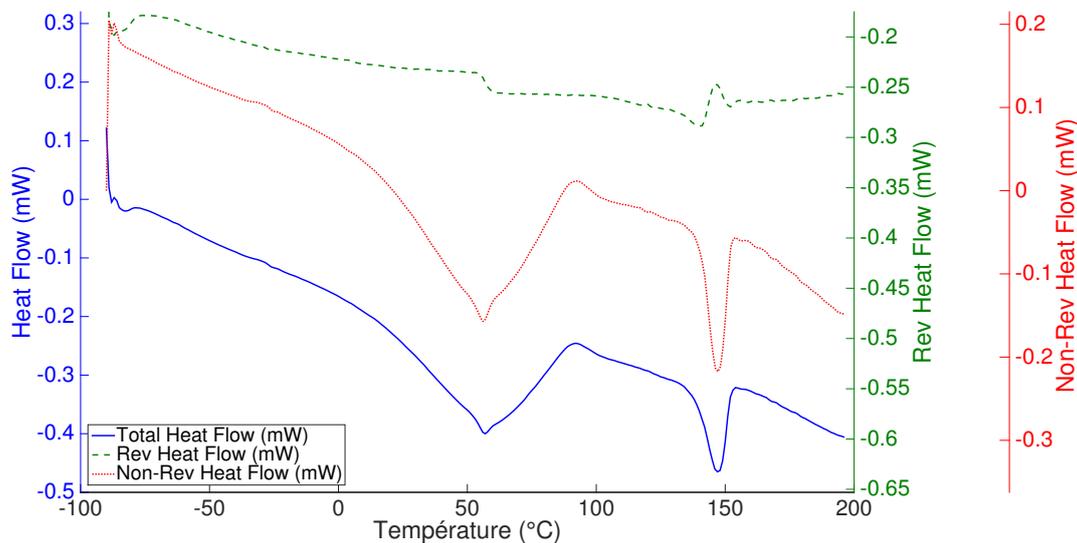


Figure 4.10 – Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 50PLA-50TPS_95_3

b. Analyse du taux de cristallinité

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

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

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

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

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

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

ii) Le mélange 50PLA-50TPS

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

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

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

a. Rapport d'expansion

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

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

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

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

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

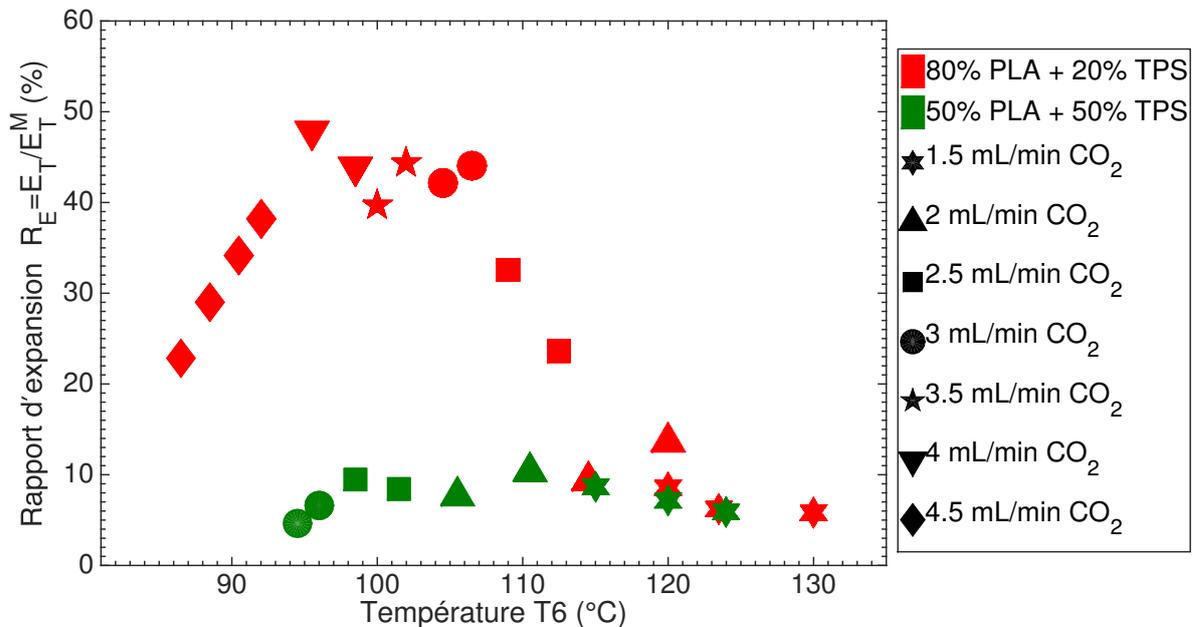


Figure 4.11 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Expansion en sortie de filière

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

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

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

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

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

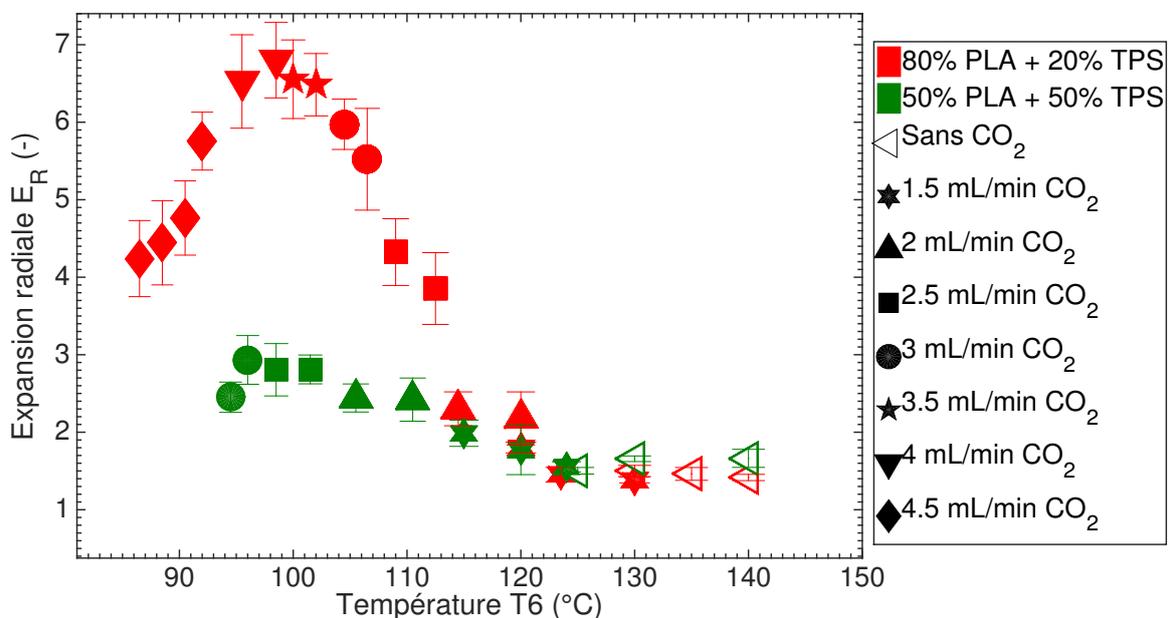


Figure 4.12 – L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

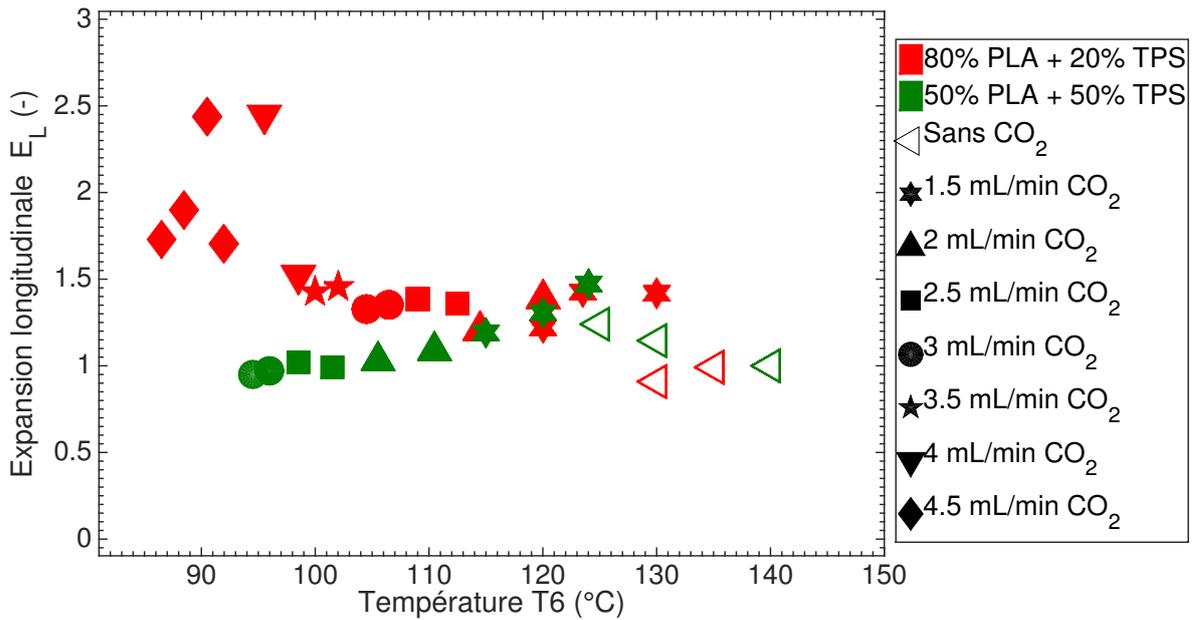


Figure 4.13 – L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

iii) Bilan matière

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

4.1.7 Propriétés mécaniques des mousses de PLA / TPS

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

4.1.8 Conclusion partielle : différence de comportement entre les deux mélanges

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

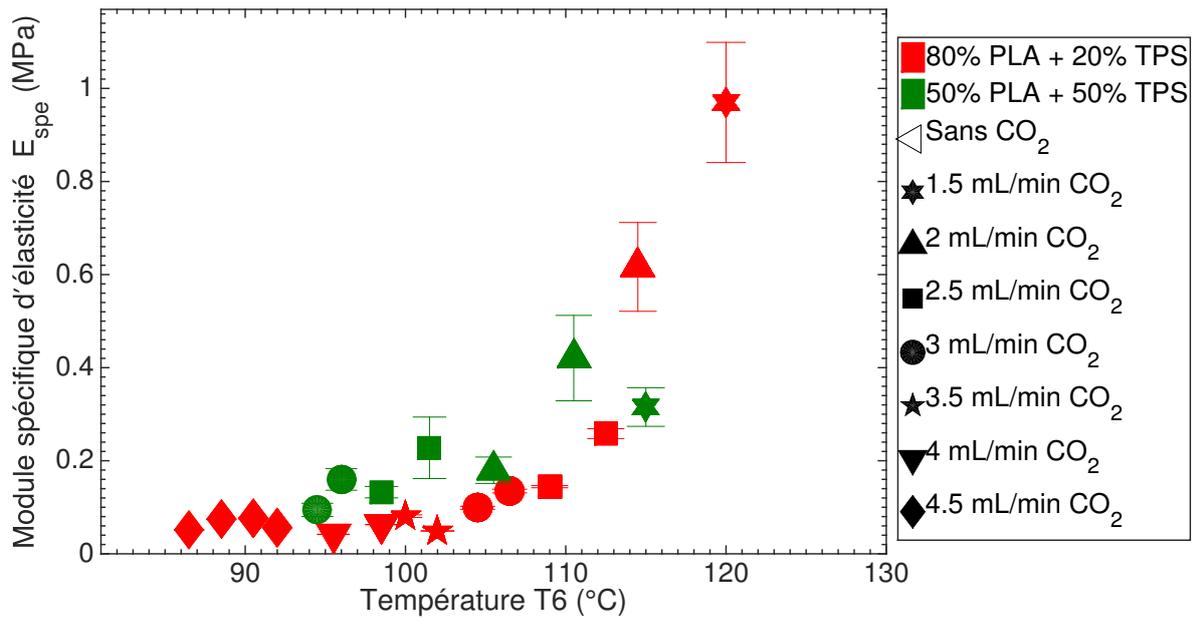


Figure 4.14 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

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

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

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

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

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

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

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

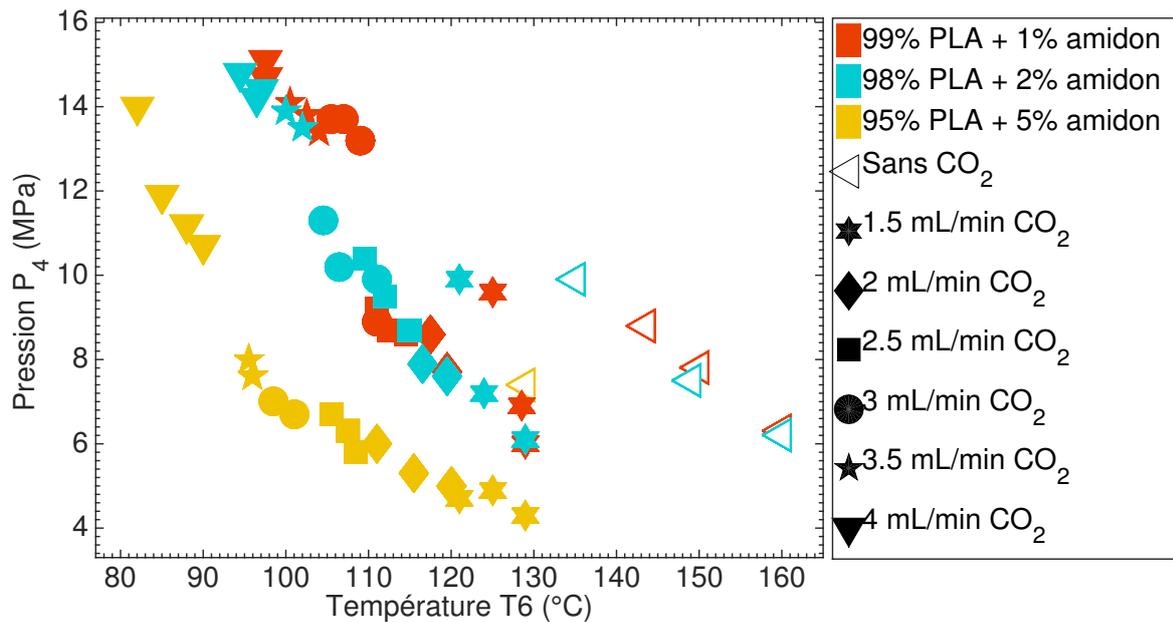


Figure 4.15 – La pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon

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

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

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

Table 4.5 – Les échantillons PLA / amidon collectés

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

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

a. Porosité et expansion totale

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

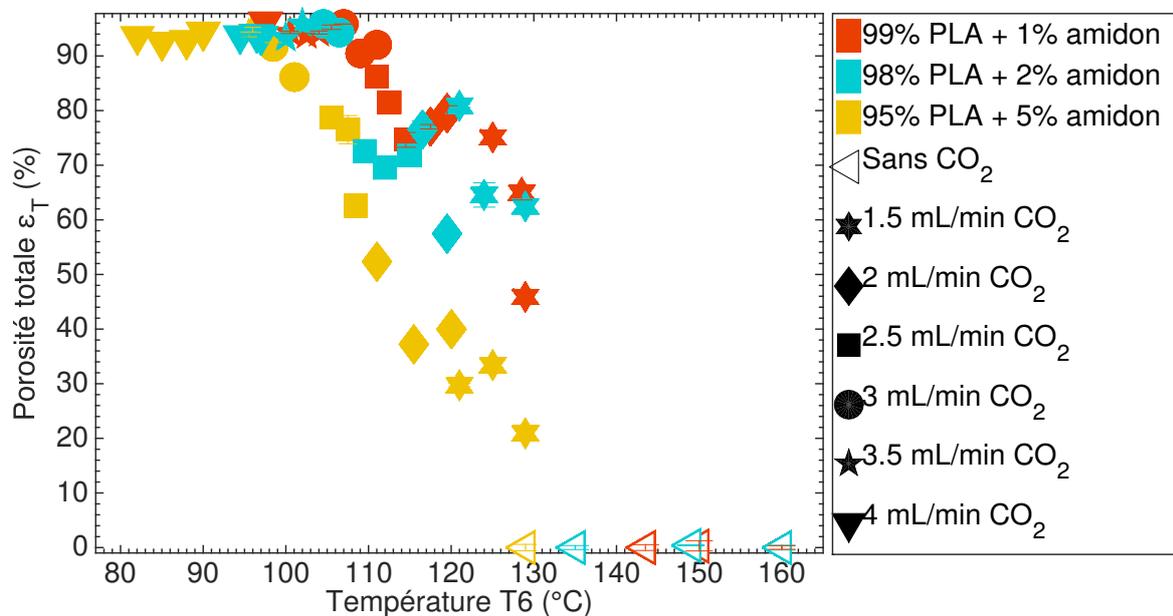


Figure 4.16 – La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

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

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

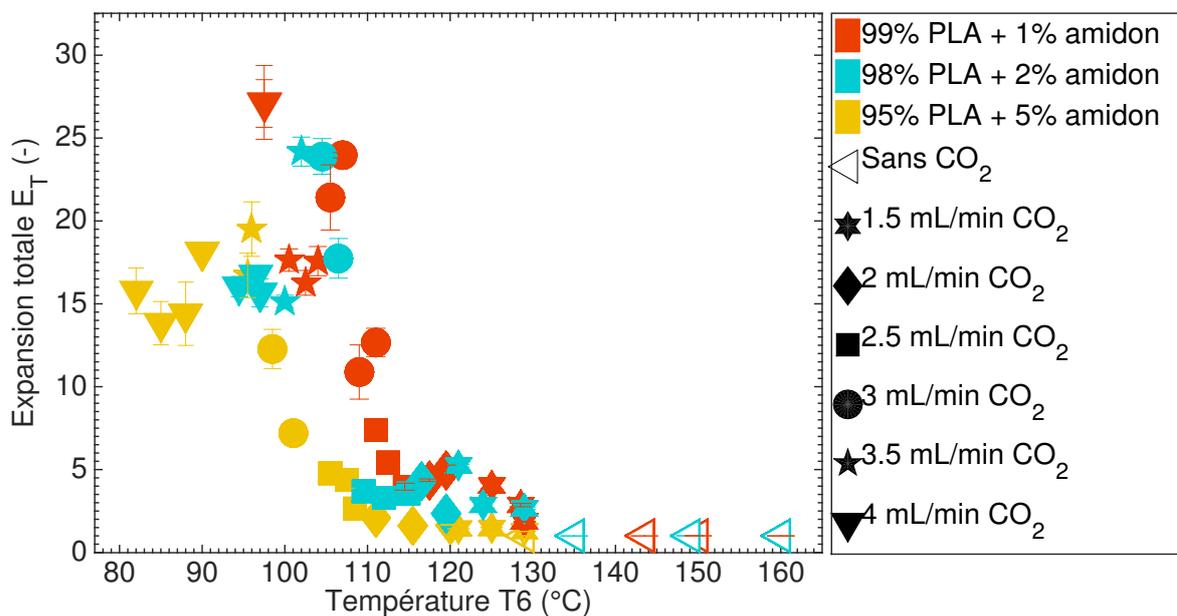


Figure 4.17 – L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Le type de porosité : ouverte ou fermée

Les figures 4.18 et 4.19 montrent respectivement le taux en porosité ouverte et la teneur en cellules ouvertes. Ces courbes sont très similaires à celles obtenues pour le PLA seul : avec la diminution de la température, le taux de porosité augmente jusqu'à atteindre un maximum à une température seuil, puis en dessous de cette température, la porosité ouverte diminue. Pour la teneur en cellules ouvertes, elle est de 100 % au dessus de cette température seuil, puis elle diminue en dessous de cette température. Cette diminution de la teneur en cellules ouvertes est due au fait qu'avec la diminution de la température, il y a une augmentation de la résistance à l'état fondu, et donc le CO_2 ne peut plus casser les parois cellulaires. Cette température seuil diminue avec l'augmentation de la teneur en amidon.

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

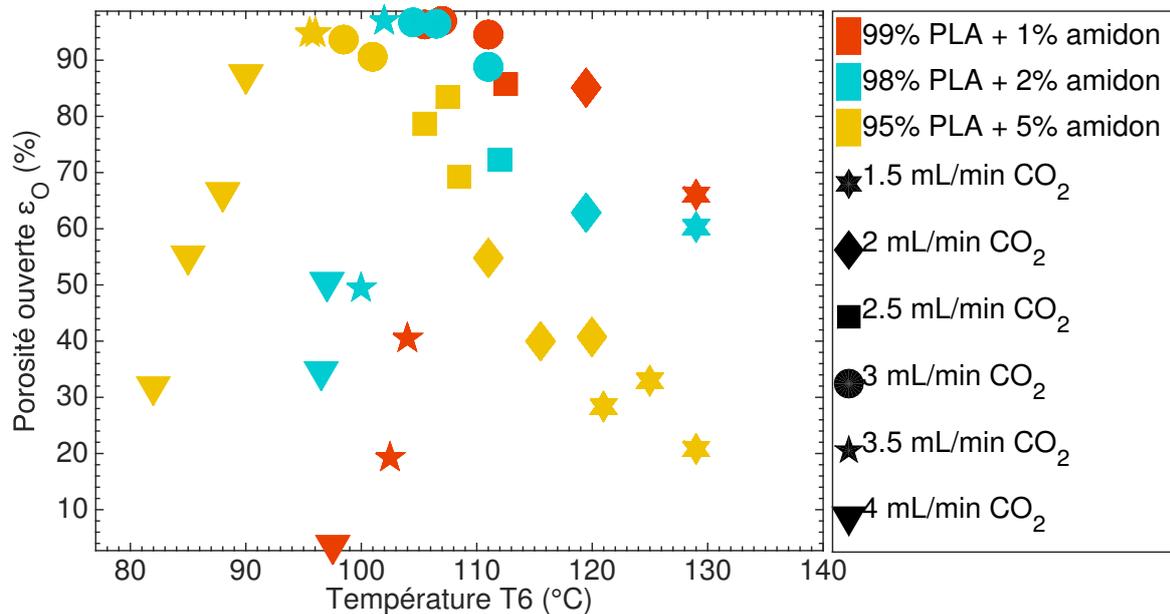


Figure 4.18 – La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

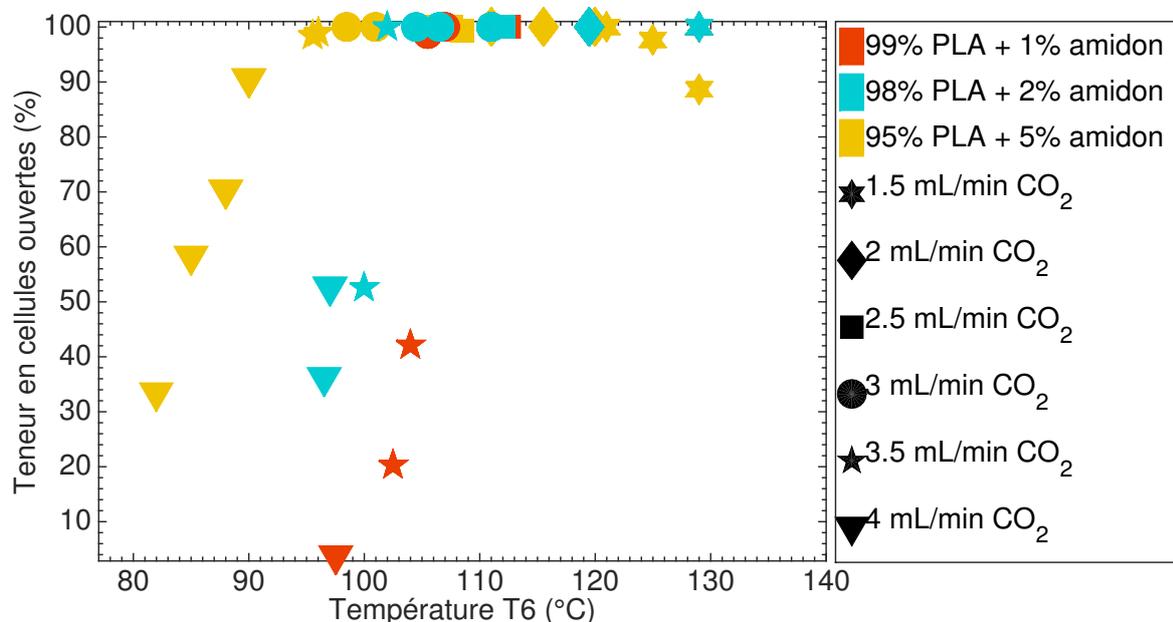


Figure 4.19 – La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d’informations sur les conditions opératoires.

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

a. Analyse du cycle en MDSC

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

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

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

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

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

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

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

b. Analyse du taux de cristallinité

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

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

a. Rapport d'expansion

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

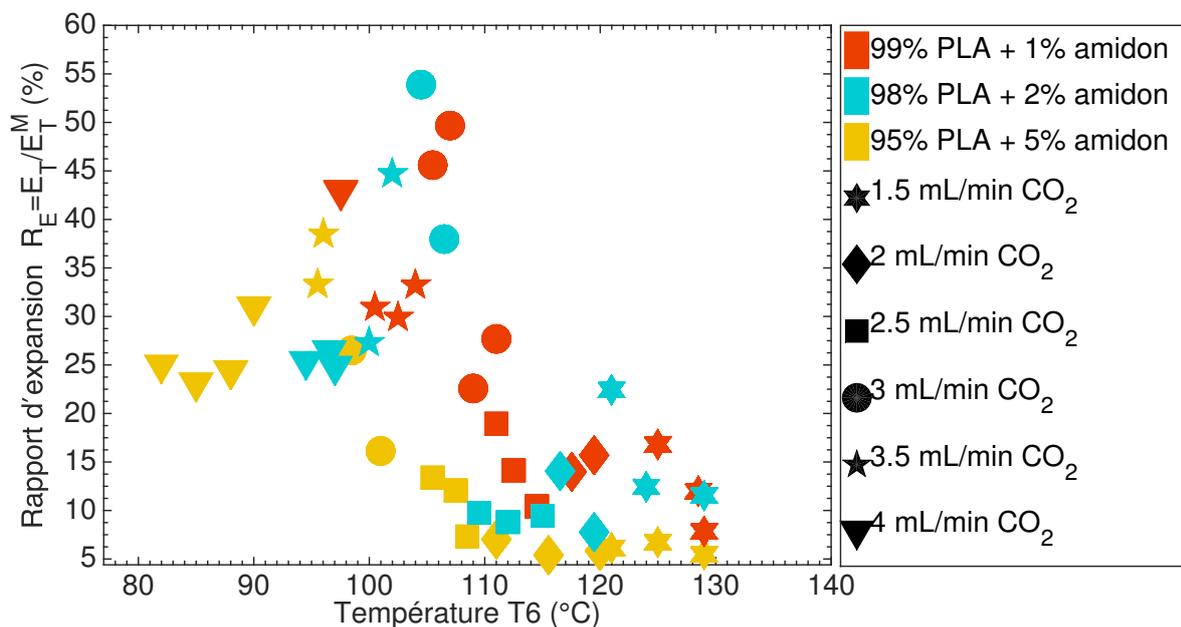


Figure 4.20 – Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

b. Expansion en sortie de filière

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

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

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

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

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

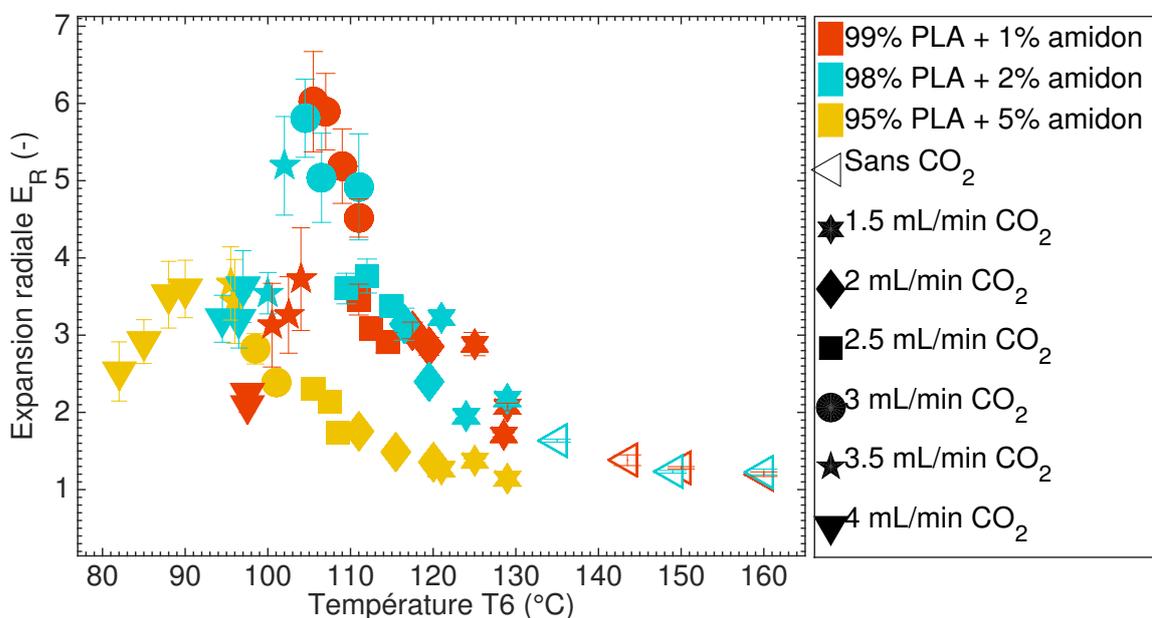


Figure 4.21 – L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

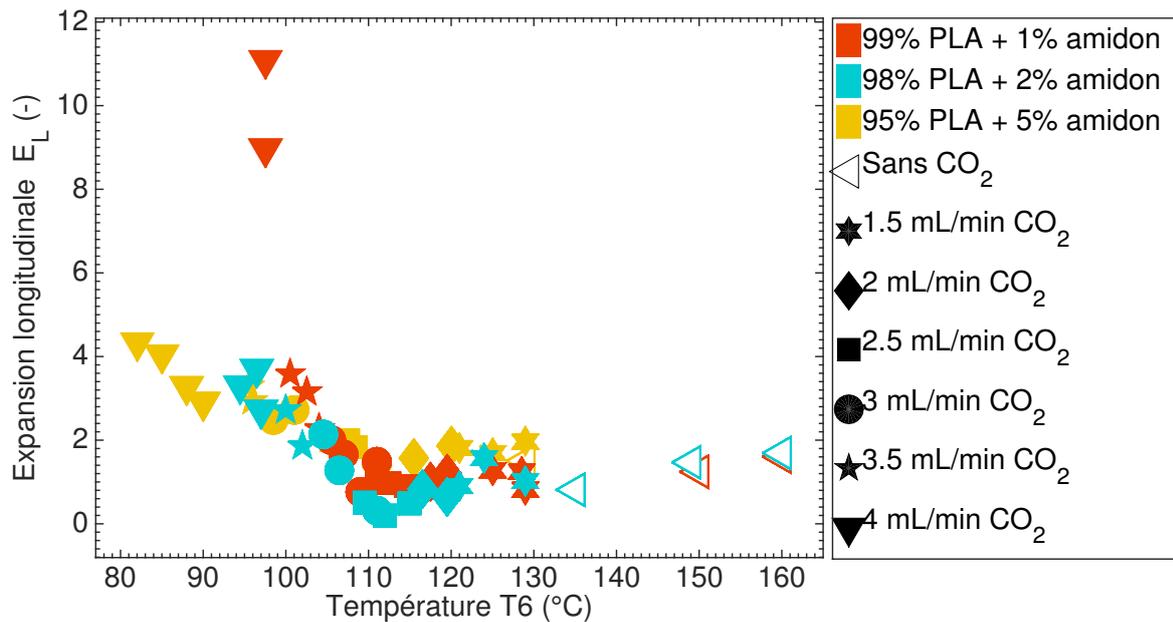


Figure 4.22 – L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

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

i) Le mélange 99PLA-1St

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

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

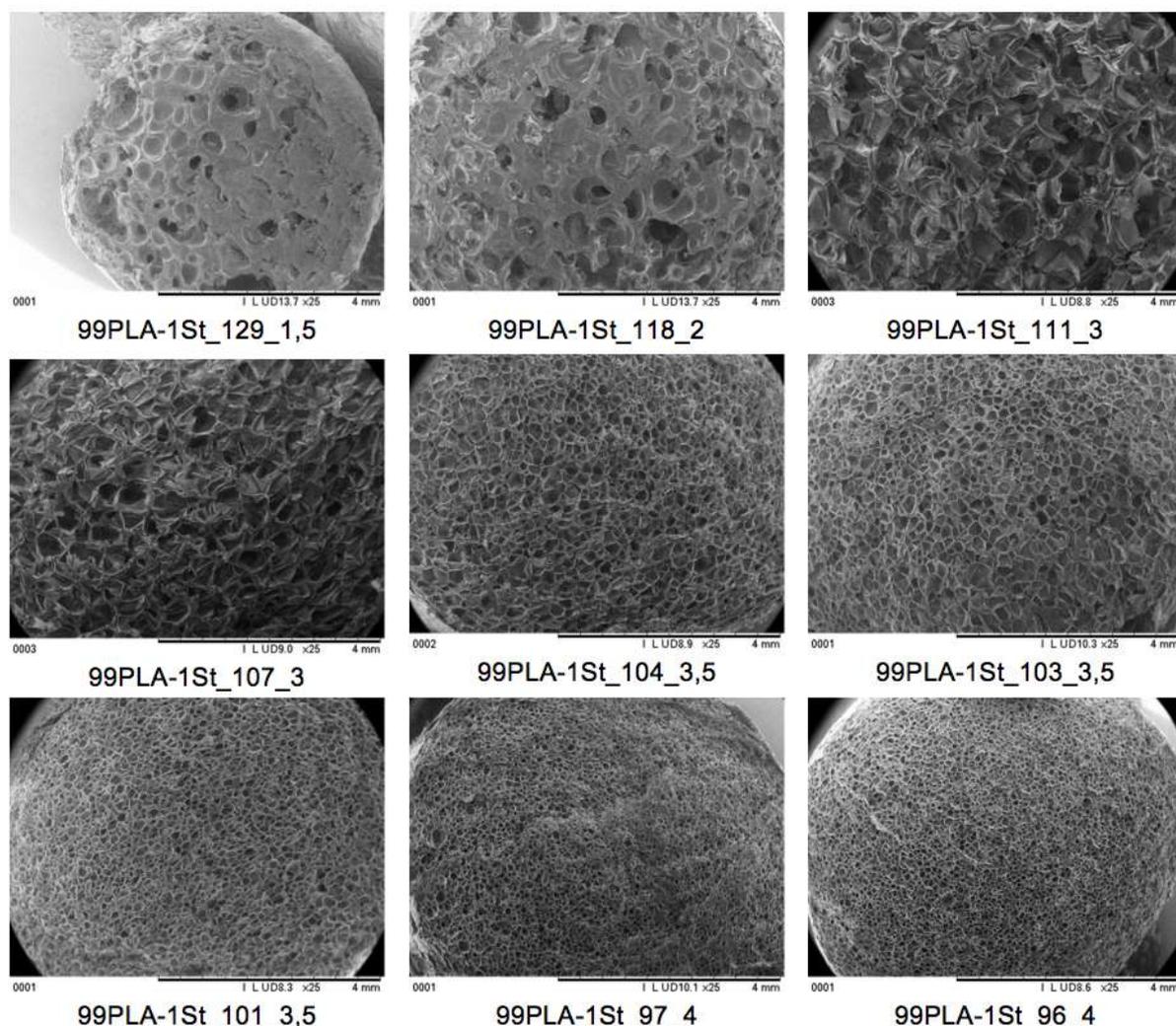


Figure 4.23 – Microphotographies des mousses 99PLA-1St en fonction de la température finale

ii) Le mélange 98PLA-2St

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

iii) Le mélange 95PLA-5St

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

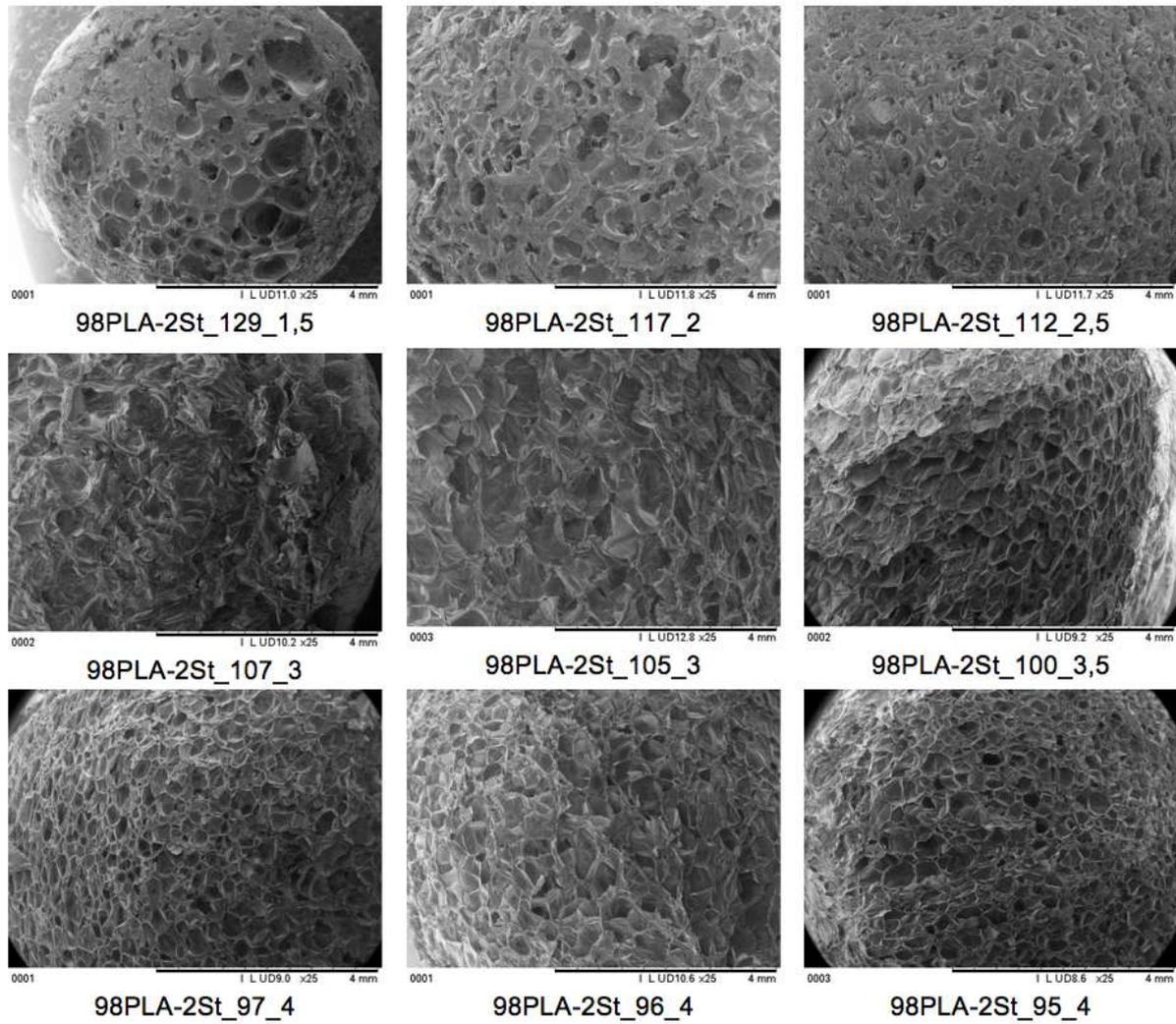


Figure 4.24 – Microphotographies des mousses 98PLA-2St en fonction de la température finale

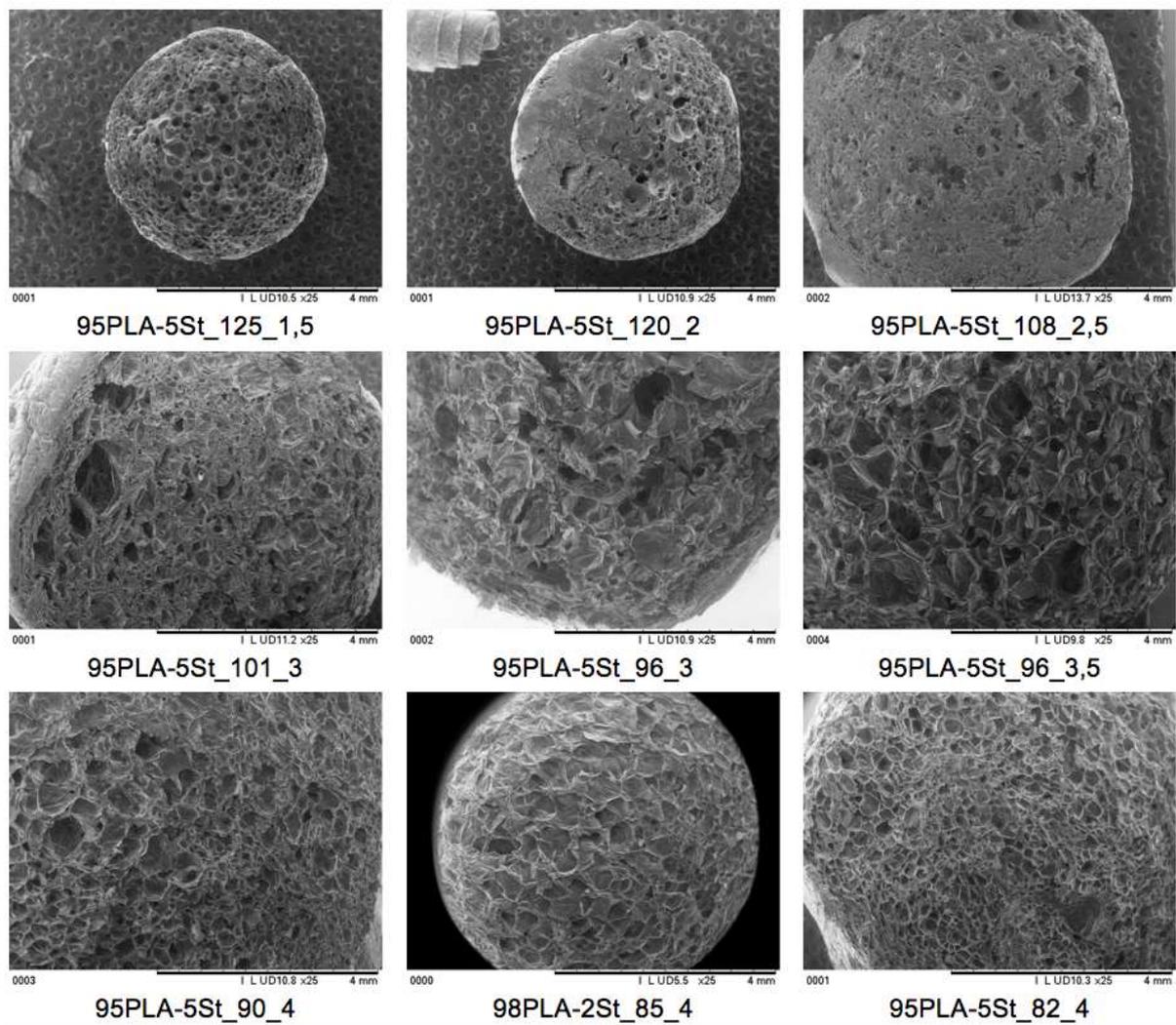


Figure 4.25 – Microphotographies des mousses 95PLA-5St en fonction de la température finale

4.2.7 Propriétés mécaniques des mousses de PLA / amidon natif

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

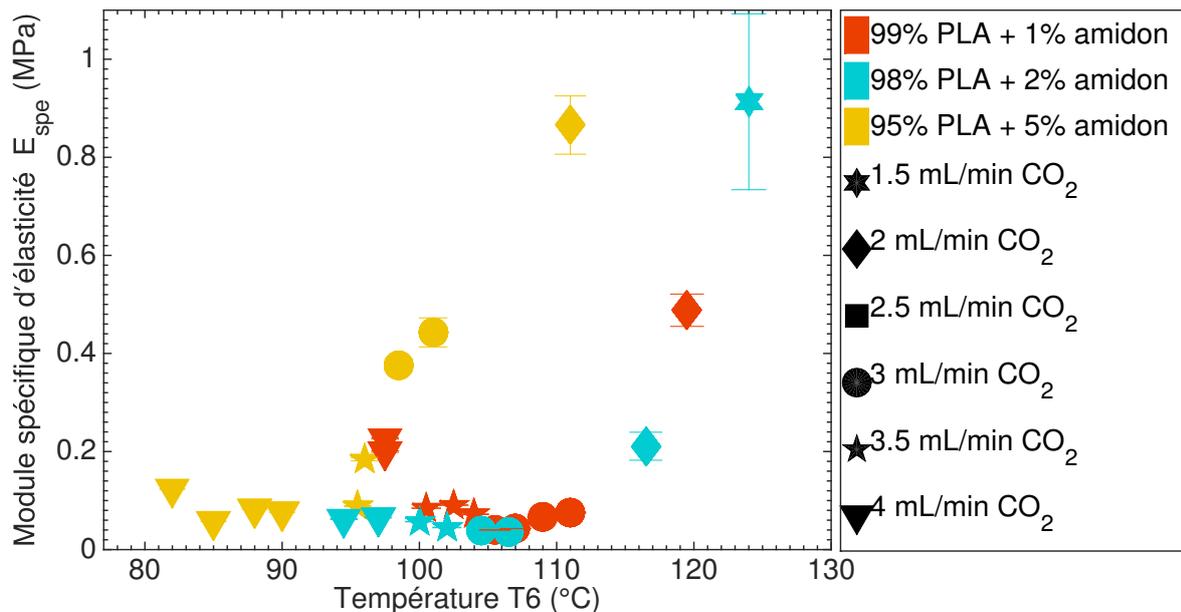


Figure 4.26 – Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon natif. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.

4.2.8 Conclusion partielle : un comportement similaire au PLA

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

4.3 Applications possibles pour ces mousses

4.3.1 Mousses de calage

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

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

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



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

4.3.2 Mousses biodégradables

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

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

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

Au total huit échantillons sont testés :

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



Serre à l'extérieur



Serre à l'intérieur

Figure 4.28 – L'installation des serres

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

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

i) Serre extérieure

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

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

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

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

ii) Serre intérieure

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

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

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

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

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

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

iii) Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

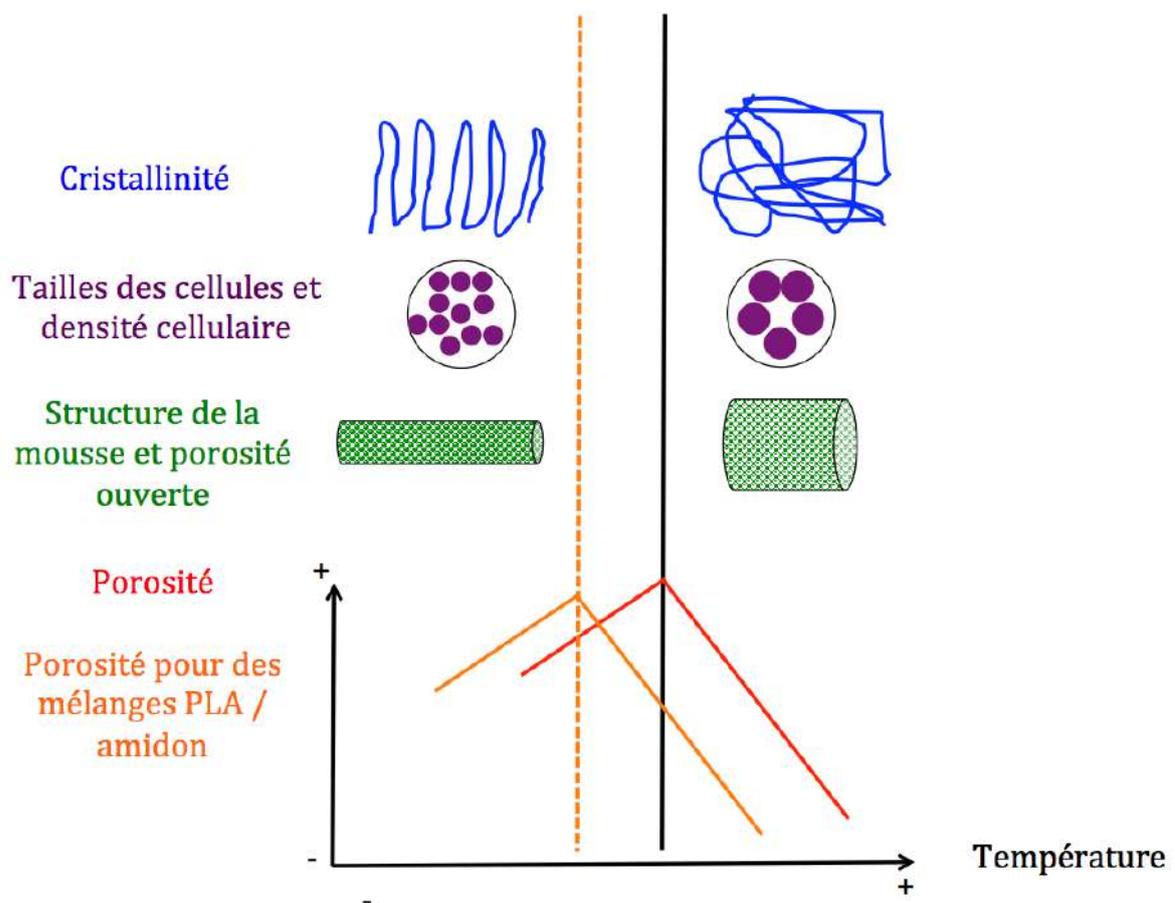


Figure 4.31 – Le changement de phénoménologie pour les mousses PLA / amidon plastifié ou natif

Modélisation de la nucléation et de la croissance de bulles

5.1	Positionnement de l'étude	148
5.1.1	Les différentes approches et les modèles développés dans la littérature . . .	148
5.1.2	L'approche de modélisation utilisée dans cette étude	148
5.2	La démarche de simulation	152
5.2.1	Principe de la démarche suivie	152
5.2.2	Les différentes étapes	155
5.3	Résultats obtenus	159
5.3.1	Validation du modèle - comparaison avec la littérature	159
5.3.2	Comparaison avec les résultats expérimentaux	165
5.4	Conclusion	170

Ce chapitre est consacré à la modélisation et à la simulation de la nucléation et de la croissance de bulles. La première partie détaille les équations utilisées du modèle retenu. La deuxième partie détaille la démarche de simulation de ce modèle. Enfin, la dernière partie est une application de cette modélisation, avec notamment des comparaisons avec les précédents articles de la littérature.

5.1 Positionnement de l'étude

5.1.1 Les différentes approches et les modèles développés dans la littérature

Il a été expliqué précédemment que le moussage de polymère pouvait avoir lieu soit dans un réacteur fermé, soit dans un réacteur ouvert comme une extrudeuse. On parle alors respectivement de procédé *batch* ou continu. La différence majeure entre ces deux approches, dans une optique de modélisation / simulation, est le fait que le polymère soit en écoulement - cas de l'extrusion - ou pas. Il faut donc prendre en compte l'écoulement du polymère dans la filière pour la résolution de la nucléation et de la croissance dans le cas d'une approche en continu. Le chapitre *État de l'art* a montré que plusieurs modèles avaient été développés dans la littérature pour estimer la nucléation et la croissance des bulles.

Par exemple, le modèle développé par SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] consiste à résoudre simultanément la nucléation et la croissance des bulles dans une approche *batch*. Dans ce modèle, les équations nécessaires pour la résolution de la croissance des bulles ont été modifiées en prenant en compte le concept de volume d'influence. Cette modification va être explicitée dans la partie suivante. Une des spécificités dans cette simulation est que la pression de la phase continue (le polymère) est constante au cours du temps et égale à la pression finale. Dans l'étude de MAO et al. [Mao2006], il a été choisi d'utiliser le même modèle que pour SHAFI et al.

Dans l'étude de TAKI [Taki2008], le modèle développé par SHAFI et al. a été mis en œuvre en appliquant cette fois-ci un profil de pression de la phase continue décroissant linéaire. Ceci a été fait en restant dans une approche *batch*. Appliquer un profil de pression du polymère décroissant complexifie fortement le problème, car il faut gérer la croissance des bulles dans un milieu avec des propriétés variant au cours du temps.

Pour LEUNG et al. [Leung2006], le choix s'est également porté sur un profil de pression du milieu continu décroissant, mais ce profil de pression commence par un fort saut de pression suivi d'une décroissance linéaire. Cependant, dans cette simulation, seule la croissance est prise en compte et la résolution des équations de croissance ne se fait pas par le modèle du volume d'influence.

Enfin, pour SHIMODA et al. [Shimoda2001], il est également question d'utiliser le modèle de SHAFI et al., mais cette fois-ci dans une approche continue. Dans cette simulation, il faut donc prendre en compte l'écoulement du polymère le long de la filière, ainsi que le changement de pression du milieu continu.

La gestion de la pression du milieu continu dans les modèles présentés ci-dessous est faite de façon différente. La figure 5.1 en est une représentation graphique.

5.1.2 L'approche de modélisation utilisée dans cette étude

a. Le choix du modèle

Le paragraphe précédent a permis de voir que, sur les cinq approches présentées, le modèle développé par SHAFI et al., consistant à utiliser le volume d'influence pour résoudre la croissance des bulles, était le plus utilisé. De plus, les différentes applications de ce modèle ont montré qu'il était possible de le mettre en œuvre avec un profil de pression du polymère décroissant.

Expérimentalement, il a été observé qu'avec la diminution de la température de la filière, la pression avant celle-ci pouvait être plus élevée et que ceci mène à un saut de pression plus

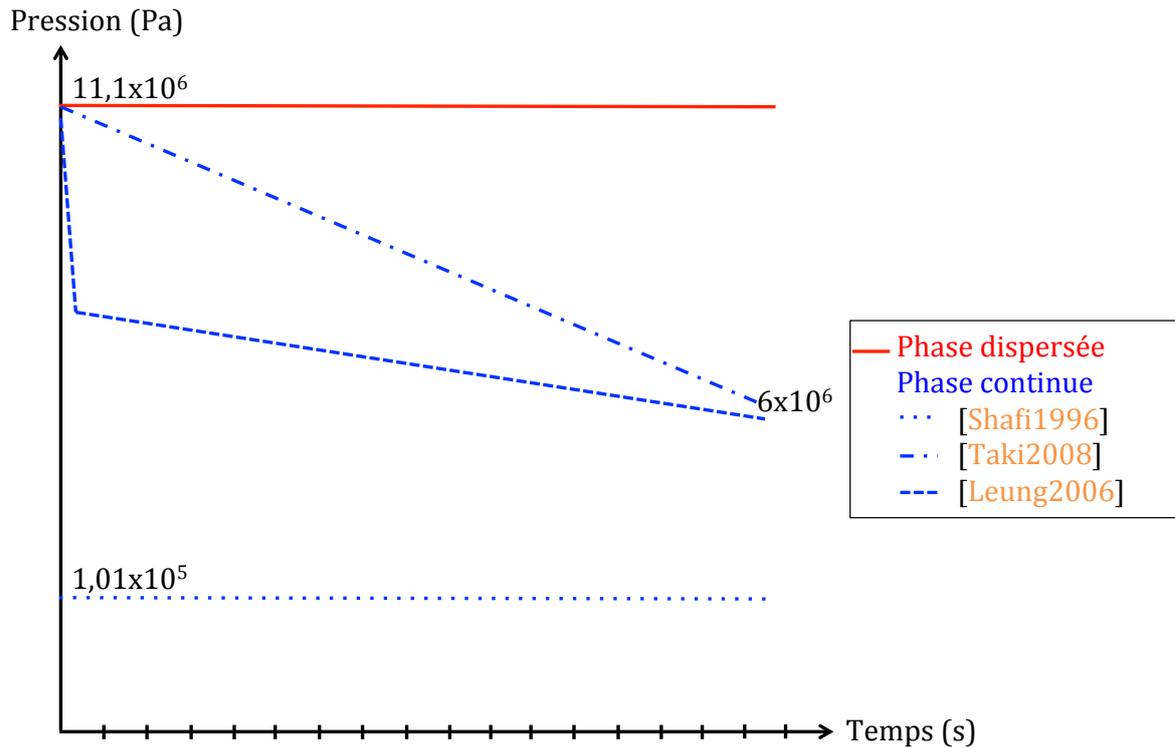


Figure 5.1 – Représentation de la pression de la phase dispersée (les bulles de gaz) et de la phase continue (le polymère fondu) selon [Leung2006 ; Shafi1996 ; Taki2008]

important. Les photographies MEB ont de plus montré que la nucléation était fortement favorisée lors des essais à faible température de filière.

L'objectif choisi pour cette modélisation sera de mettre en œuvre le modèle de SHAFI et al. pour être capable de prédire la densité cellulaire. Cela permettra d'identifier les cinétiques de nucléation et de croissance pour mieux appréhender le changement de phénoménologie lors du moussage. Dans un premier temps, il a été envisagé de prendre en compte l'écoulement au sein de la filière comme l'ont fait SHIMODA et al. [Shimoda2001]. Dans un second temps, en raison de la complexité du modèle développé par [Shafi1996], seul le changement de pression du polymère pour représenter l'extrusion-moussage a été pris en compte. Ceci revient donc à réaliser la modélisation en se basant sur la méthode développée par TAKI [Taki2008] pour le changement de pression.

b. La mise en œuvre : paramètres considérés et mise en équations

Dans cette approche, on considère un volume d'influence $V_s(t)$ autour de chaque bulle (cf. figure A.1, page 198). Ce volume d'influence est un volume réservé par la bulle dans lequel il ne peut pas y avoir nucléation d'une autre bulle. À l'opposé, le volume de non-influence $V_L(t)$ est le volume restant dans le polymère et disponible pour la nucléation de nouvelles bulles. Ces équations sont réécrites dans l'annexe A.1.1, page 197.

À chaque pas de temps t , la nucléation a lieu s'il reste suffisamment de volume de non-influence, (voir annexe A.1.2, page 199). Quand ce volume de non-influence devient trop petit, il ne peut plus y avoir de nucléation. À partir de ce moment là, le nombre de populations de bulles est

donc connu et constant et il est possible de passer à l'étape suivante : la croissance des bulles (cf. annexe A.1.3, page 199).

Une des hypothèses de cette approche de modélisation est que les bulles n'interagissent pas entre-elles et donc ne coalescent pas. Il en résulte qu'au temps final t_f , lorsque le volume de non-influence est devenu trop petit et que la nucléation s'est arrêtée, le nombre de bulles devient également constant et connu. Malgré tout, les bulles continuent à grossir en consommant le gaz dissous dans le volume d'influence $V_s(t)$, jusqu'à atteindre l'équilibre. Lors de cette étape, il n'est pas possible de connaître le temps "d'équilibre", car il dépend de la vitesse de croissance des bulles qui est inconnu.

c. Influence de la pression du milieu extérieur à la bulle et adimensionnalisation

Pour simplifier numériquement le problème, une adimensionnalisation est réalisée en se basant sur ce qui a été fait par SHAFI et al. [Shafi1996]. Deux cas se présentent : la pression du milieu extérieur à la bulle (la phase continue donc le polymère) est constante ou décroissante, et ceci a une influence sur l'adimensionnalisation. En effet, pour pouvoir réaliser l'adimensionnalisation, il faut se situer dans un cas où la pression de la phase continue est constante, car toutes les grandeurs physiques du problème dépendent directement ou indirectement de cette pression. Lorsque $P_{\text{polymère}}$ est constante, l'adimensionnalisation est faite directement, tandis que lorsque $P_{\text{polymère}}$ est décroissante, il faut découper le profil de pression de façon à se trouver dans un cas où la pression est considérée constante. Ce découpage en pression est explicité dans le paragraphe suivant.

Une fois que la pression $P_{\text{polymère}}$ est constante, il est possible de réaliser l'adimensionnalisation. Par exemple, pour adimensionnaliser le temps et le rayon des bulles (donc leur volume), les grandeurs caractéristiques sont les suivantes :

- Le temps : le temps critique de transfert est défini comme la valeur d'adimensionnalisation du temps. Il est calculé grâce à l'équation :

$$t_c = \frac{4\eta}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (5.1.1)$$

- Le rayon : le rayon critique de la bulle est choisi comme référence pour l'adimensionnalisation des rayons ou encore des volumes. Il faut utiliser l'équation suivante pour le calculer :

$$R_c = \frac{2\gamma}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (5.1.2)$$

Pour calculer les grandeurs adimensionnelles (identifiées avec * par la suite), il faut donc diviser la grandeur dimensionnelle par la valeur d'adimensionnalisation. Par exemple, le temps adimensionnel s'exprime comme :

$$t^* = \frac{t}{t_c} \quad (5.1.3)$$

La définition des autres grandeurs sous forme adimensionnelle est développée dans l'annexe A.1.5 203.

Lors du calcul, si la pression initiale est telle que le milieu est sursaturé, alors il y aura nucléation dès les premiers instants et le taux de nucléation J ne pourra que décroître. En d'autres termes, le taux de nucléation initial J_0 est également le taux de nucléation maximal, car la nucléation de

bulles va désaturer le système tel que $J(t > 0) < J_0$. Dans ce cas, l'adimensionnalisation se fait par rapport à J_0 et la variable adimensionnelle variera entre 1 et 0 :

$$J^* = \frac{J}{J_0} \quad (5.1.4)$$

La force motrice du moussage est la différence de pression entre P_{bulle} et $P_{\text{polymère}}$. La pression de la phase dispersée (constituée par l'ensemble de bulles) est donc adimensionnalisée de la façon suivante :

$$P_{\text{bulle}}^* = \frac{P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (5.1.5)$$

i) Avec la pression constante

Il a été montré dans le chapitre *État de l'art* (cf. section iii), page 49), que la pression dans la bulle pouvait être recalculée à chaque étape selon la relation $P_{\text{bulle}} = C_a(t)/K_H$, ou alors prise égale à la valeur initiale soit $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$. Les résultats de MAO et al. [Mao2006] ont montré que la concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère restait constante et égale à la valeur initiale (cf. section v), page 51). Ceci implique donc qu'au moment t de l'apparition de la bulle, $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H = P_{\text{bulle}}^0$. Pour notre modélisation, nous avons donc choisi $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H = P_{\text{bulle}}^0$. Dans ce cas, les conditions initiales pour la croissance des bulles restent les mêmes. Ceci implique que la seule différence concernant la croissance des bulles est la durée de croissance : les premières bulles à être apparues (les plus vieilles) sont à la fin les plus grosses tandis que les dernières bulles à être apparues (les plus récentes) sont les plus petites. La figure 5.2 représente les différentes populations et leurs croissances associées :

- Période 1 : apparition de la **population 1** et croissance de cette population sur la période de temps Δt ,
- Période 2 : (i) apparition de la **population 2** et croissance de cette population sur la période de temps Δt , (ii) croissance de la **population 1** sur un Δt supplémentaire,
- Période N-1 : (i) apparition de la **population N-1** et croissance de cette population sur la période de temps Δt , (ii) croissance de **population 1** et **population 2** et jusqu'à la population N-2 sur un Δt supplémentaire,
- Période N : (i) apparition de la **population N** et croissance de cette population sur la période de temps Δt , (ii) croissance des **population 1**, **population 2** et jusqu'à la **population N-1** sur un Δt supplémentaire.

En d'autres termes :

- la **population 1** a crû sur $(N) \times \Delta t$,
- la **population 2** a crû sur $(N - 1) \times \Delta t$,
- la **population N-1** a crû sur $(2) \times \Delta t$
- la **population N** a crû sur $(1) \times \Delta t$.

Il faut bien remarquer que, les conditions étant identiques, la nième période de croissance est la même pour toutes les populations. Par exemple, la taille finale de la population N est la même que toutes les autres populations après un pas de temps. Il y a donc une correspondance entre le temps d'apparition et l'âge des bulles.

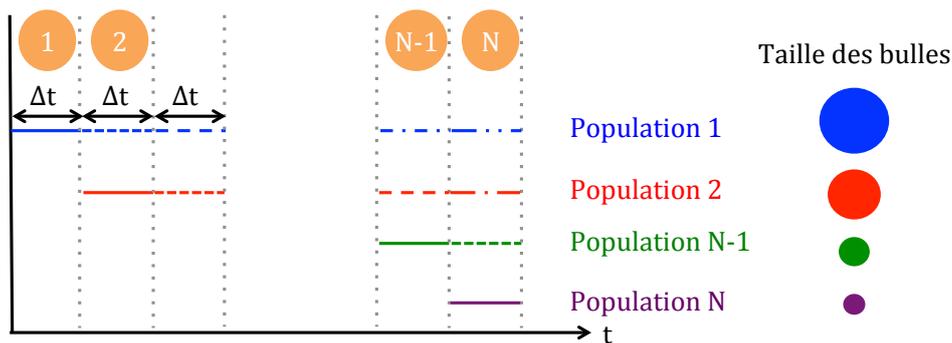


Figure 5.2 – L'apparition des populations en fonction du temps avec la pression constante

ii) Avec un profil de pression décroissant

Lorsque le profil de pression extérieure est décroissant, il est nécessaire de découper le profil de pression pour se retrouver dans un cas où la pression est considérée comme constante pendant une certaine durée. Il faut d'abord effectuer un premier découpage en temps Δt . Il faut ensuite regarder l'évolution de $\Delta P_{\text{polymère}}$ entre t_{ini} et t_{fin} de la tranche ainsi découpée. Si la variation de $\Delta P_{\text{polymère}}$ est supérieure à une limite que l'on se fixe, P_{seuil} , il est nécessaire de faire une deuxième étape de découpage. Les étapes de découpage continuent tant que $\Delta P_{\text{polymère}} \geq P_{\text{seuil}}$ (par exemple $P_{\text{seuil}} = 0,5 \times 10^5$ Pa). La figure 5.3 est une représentation graphique de ce découpage, pour un profil de pression présentant trois rampes de pression distinctes :

- La rampe de **pression 3** : le premier découpage en Δt permet d'obtenir directement $\Delta P_{\text{polymère}} \leq 0,5 \times 10^5$ Pa, il n'est donc pas nécessaire de découper plus finement.
- La rampe de **pression 2** : après le premier découpage en Δt , la variation de $\Delta P_{\text{polymère}}$ dans chaque tranche est trop importante, une deuxième étape de découpage plus fine est donc nécessaire ($\Delta t_1 = \Delta t/2$). Cette deuxième étape de découpage est suffisante pour cette rampe de pression.
- La rampe de **pression 1** : la pente de la courbe de $\Delta P_{\text{polymère}}$ en fonction du temps nécessite 3 étapes de découpage avant de pouvoir considérer que la pression $P_{\text{polymère}}$ est constante.

Par cette méthode de discrétisation et quel que soit le profil de pression choisi expérimentalement, on se ramène à un profil de pression constant par paliers, où le nombre de paliers est adapté à la variation totale de la pression.

Une fois le découpage en Δt réalisé, il est possible de passer à l'adimensionnalisation par partie et à la suite de l'analyse. Dans chaque tranche i découpée par son Δt_i correspondant, la pression est donc considérée constante. Ceci implique que l'on se retrouve dans le cas précédent pour l'adimensionnalisation et la suite de l'analyse.

5.2 La démarche de simulation

5.2.1 Principe de la démarche suivie

Cette partie va détailler la démarche de simulation qui a été réalisée avec le logiciel MATLAB®.

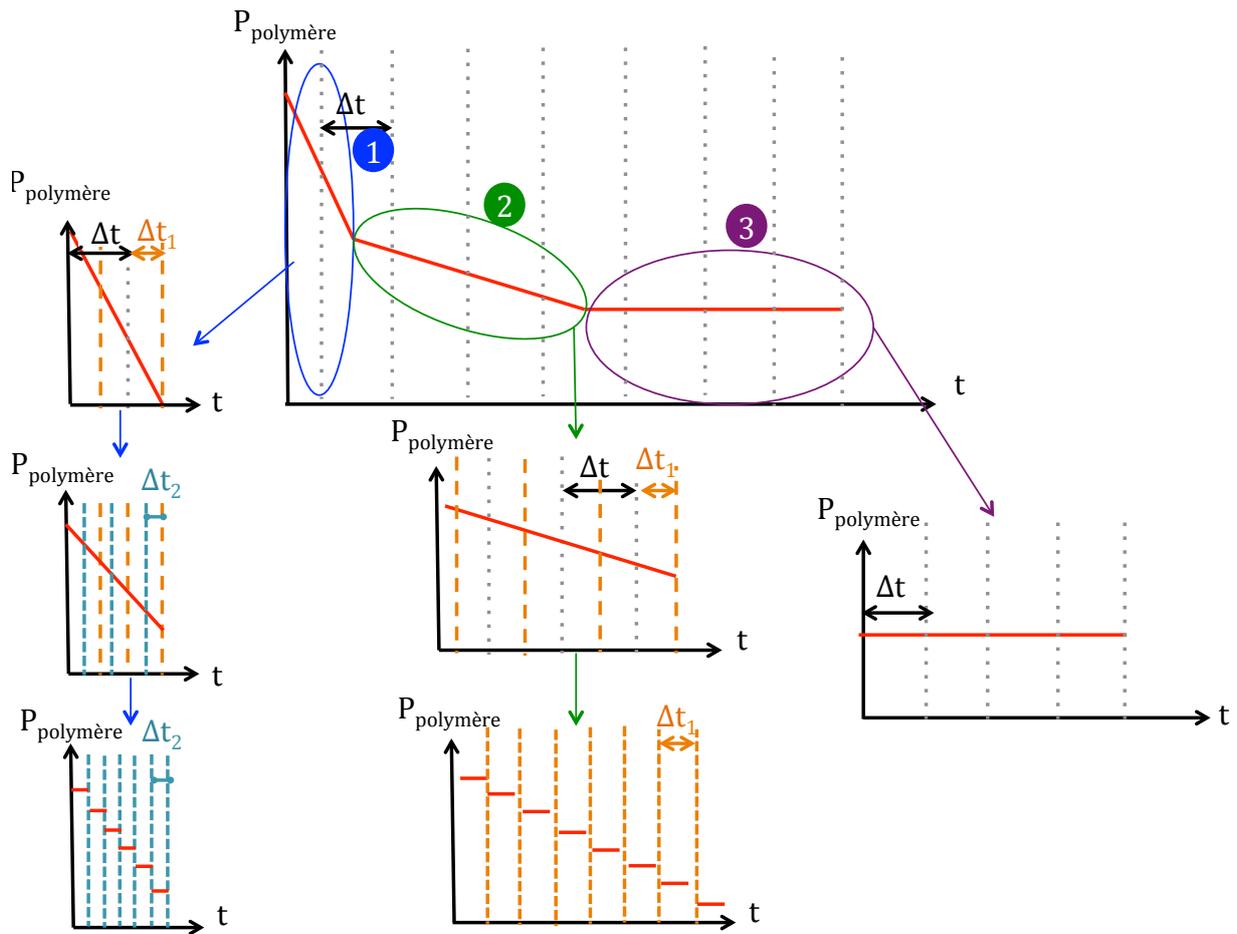


Figure 5.3 – Le découpage en pression lorsqu'un profil de pression décroissant est appliqué

La figure 5.4 représente l'organigramme de l'algorithme fonctionnel. Le modèle est initialisé en considérant que le volume de non-influence V_L est égal au volume total V_T (car il n'y a pas de bulles pré-existantes). La concentration en gaz dissous dans le polymère est connue et vaut c_0 , ce qui implique que P_{bulle}^0 est connue. La pression du polymère $P_{\text{polymère}}$ est également fixée. Il est aussi nécessaire de choisir un pas de temps Δt pour réaliser la nucléation des bulles.

Après initialisation, la première étape consiste à calculer le taux de nucléation initial J_0 . À partir de ce dernier, on peut calculer la concentration seuil c_S qui sera atteinte quand la naissance et la croissance des différentes populations de bulles auront consommé la majorité du gaz dissous (soit $J_S \leq 0,01J_0$).

L'initialisation est suivie de la boucle principale du programme. Cette boucle consiste à discrétiser le temps en intervalles Δt . Pour chaque pas de temps, on regarde si le volume de non-influence est suffisant pour continuer ($V_L \geq 0,01V_T$). Si c'est le cas et si le milieu est sursaturé ($J > J_S$), il y a apparition d'une nouvelle population de bulles, qui toutes naissent à un rayon R et à une concentration c_R . La nucléation est immédiatement suivie de la croissance des bulles, conduisant à l'évolution du rayon $R(t)$ et de la concentration $c_R(t)$. À la fin de ce pas de temps, il est nécessaire de calculer le volume d'influence V_s autour de chaque bulle (plus les bulles sont grosses à leur apparition, plus grand est ce volume d'influence). Connaissant le nombre de bulles composant

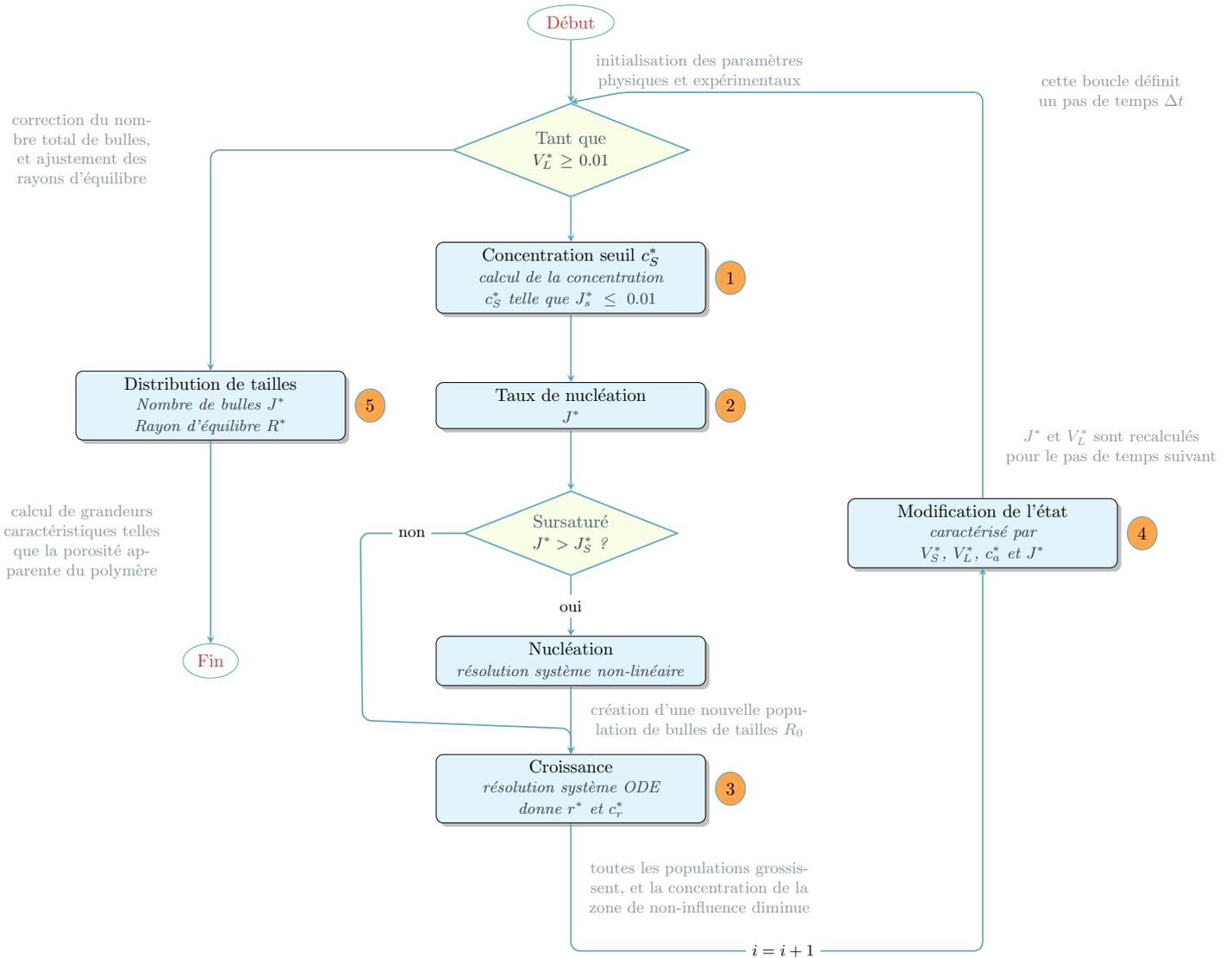


Figure 5.4 – Organigramme de l’algorithme fonctionnel

cette population, il est possible de calculer le nouveau volume de non-influence V_L (c’est-à-dire le volume total moins l’ensemble des volumes d’influence des bulles), ainsi que la concentration moyenne en gaz C_a dans la phase continue. Le nouveau taux de nucléation J est calculé pour le pas de temps suivant.

Si le volume de non-influence V_L devient négligeable ($V_L < 0,01V_T$), on sort de cette boucle principale.

Il s’en suit une étape de correction du nombre total de bulles, pour éliminer les éventuelles populations qui ont donné lieu à un volume de non-influence négatif (population en excès) ou à un volume d’influence négligeable (dit autrement, on supprime les populations de bulles qui ont pu apparaître, mais qui sont au final trop petites pour être viables). Cette correction implique

une correction du rayon final d'équilibre, que l'on réalise par un bilan de matière global sur les volumes d'influence de chaque population de bulles.

Au final, disposant du rayon d'équilibre R des bulles composant chaque population et connaissant le nombre de bulles que comporte chacune des populations, il est possible de calculer des grandeurs caractéristiques de la mousse formée, telles que la distribution de tailles des bulles et la porosité globale apparente du polymère.

5.2.2 Les différentes étapes

a. Étape 1 : Calcul de la concentration seuil c_s^*

Il est nécessaire de connaître la concentration seuil car, il ne peut pas y avoir croissance si la concentration à l'interface de la bulle (c_R) est supérieure à cette concentration seuil (c_s). SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont défini cette concentration seuil comme la concentration de gaz dissous pour laquelle le taux de nucléation est égal à 1 % du taux de nucléation seuil. Elle est calculée grâce à l'équation suivante :

$$0,01 = \frac{c_s^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}} \times \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{c_s^{*2}}\right)\right) \quad (5.2.1)$$

Il faut donc trouver la valeur c_s^* qui annule la fonction (5.2.1). Pour déterminer c_s^* , la fonction *fzero* de MATLAB[®] est utilisée. Elle permet de trouver un point x où $fun(x) = 0$. Cette fonction s'utilise de la façon suivante $x = fzero(fun, x0)$, avec :

- *fun* : la fonction à annuler, ici $fun(c_s^*) = 0,01 - \frac{c_s^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}} \times \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{c_s^{*2}}\right)\right)$
- $x0$: la valeur initiale de la recherche, ici $x0 = \frac{1 - N_{PI}}{\sqrt{1 - \frac{\log(0,01)}{N_G}}} + N_{PI}$

b. Étape 2 : Calcul du taux de nucléation

On ne considère dans un premier temps que la nucléation homogène. Dans cette étape, il faut donc déterminer le taux de nucléation grâce à l'équation suivante :

$$J^* = \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{P_{bulle}^{*2}}\right)\right) \frac{P_{bulle}^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}} \quad (5.2.2)$$

Après avoir calculé ce taux de nucléation, il faut vérifier que ce taux de nucléation est supérieur à une valeur seuil (J_s^*) qui aura été définie préalablement. Si la pression du polymère est constante, alors $J_s^* = J_0$. Cette étape permet de s'affranchir des très faibles taux de nucléation et donc d'éviter l'apparition de populations qui physiquement ne pourraient pas apparaître.

c. Étape 3 : Croissance des bulles

L'étape suivante est le calcul de la croissance des bulles. Comme expliqué précédemment, le mécanisme de croissance des bulles est décrit en utilisant l'équation du mouvement, le bilan de masse sur une bulle, la diffusion de gaz dans le polymère environnant et l'équilibre de la masse totale de l'agent gonflant. Pour faciliter l'analyse, les équations ont été écrites sous formes adimensionnelles et elles sont rappelées ici :

- La dérivée du rayon

$$\frac{dR^*}{dt^*} = c_R^* R^* - 1 \quad (5.2.3)$$

- La dérivée de la concentration

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9N_{SI}}{N_{PE}} \frac{R^*(1-c_R^*)}{V_{cb}^*} (N_d + 1) - \frac{3(c_R^* + N_{PI})}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*} \quad (5.2.4)$$

- Le volume de concentration limite

$$V_{cb}^* = \frac{(c_R^* + N_{PI})R^{*3} - (1 + N_{PI})}{N_{SI}(1 - c_R^*) \frac{1}{N_d + 2}} \quad (5.2.5)$$

SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont initialisé le rayon adimensionnel et la concentration adimensionnelle comme suit :

- Rayon initial

$$R^*(0) = (1 + A) + \frac{A(1 + A)^2 N_{PE}}{3N_{SI}} \quad (5.2.6)$$

- Concentration à la surface de la bulle initiale

$$c_R^*(0) = 1 - \frac{AN_{PE}(1 + A)(1 + N_{PI})}{N_{SI}} \quad (5.2.7)$$

Avec la constante A égale à :

$$A = \left(1 + \sqrt{\frac{3\pi}{4N_G}}\right)^{1/3} - 1 \quad (5.2.8)$$

Ces équations forment un système d'équations différentielles ordinaires. Pour le résoudre, la fonction *ode15s* de MATLAB ® sera utilisée. Cette fonction s'utilise de la façon suivante : $[T, Y] = \text{ode15s}(\text{odefun}, \text{tspan}, y0)$, avec :

- *odefun* : le système à résoudre, ici les deux équations précédentes (équations (5.2.3) et (5.2.4)) définissant la variation du rayon et de la concentration de gaz lors de la croissance des bulles.
- *tspan* : l'intervalle de temps d'intégration, ici nous intégrons de 0 à Δt .
- *y0* : les valeurs initiales, ici $R^*(0)$ et $c_R^*(0)$

La figure 5.5 est une représentation schématique de la taille des bulles pendant cette étape de croissance.

Cette étape 3 sera suivie de l'étape 5 permettant de connaître la taille des bulles à l'équilibre.

d. Étape 4 : Modification des autres grandeurs

La dernière étape de cette boucle principale consiste à calculer le volume d'influence autour de ces nouvelles bulles. Ce volume d'influence est calculé de la façon suivante :

$$V_s^* = x_s V_{cb}^* \quad (5.2.9)$$

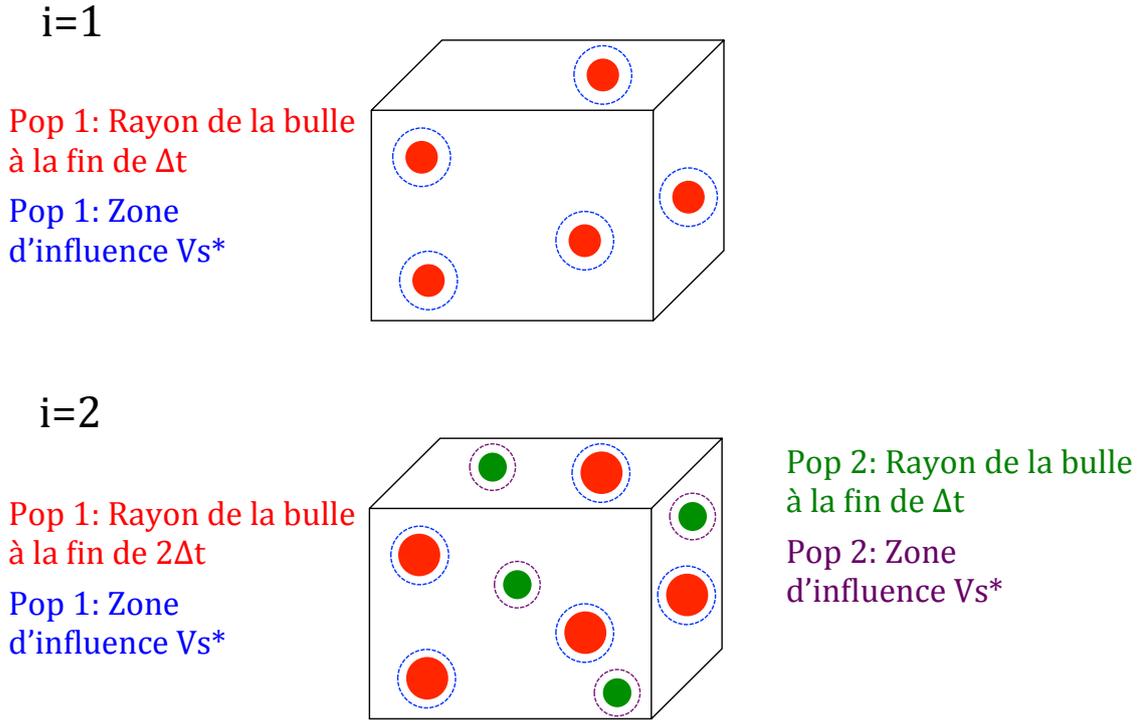


Figure 5.5 – Représentation schématique de la croissance des bulles pendant l'étape de croissance

Il faut donc déterminer x_s , la fraction volumique seuil, soit en transformant l'équation (A.1.48) :

$$x_s = 1 - \left(\frac{1 - c_s^*}{1 - c_R^*} \right)^{1/(1+N_d)} \quad (5.2.10)$$

Il faut ensuite calculer le volume de non-influence, c'est-à-dire le volume disponible pour qu'il y ait nucléation d'une nouvelle population, soit :

$$V_L^* = 1 - J_0 \frac{4\pi R_c^3 t_c}{3} \int_0^{t^*} J^*(t'^*) V_L^*(t'^*) V_s^*(t^* - t'^*) dt'^* \quad (5.2.11)$$

Le calcul du nombre de bulles est également fait dans cette partie grâce à l'équation suivante :

$$\frac{dN_B}{dt^*} = t_c J^*(t^*) J_0 V_L^*(t^*) V_{L,0} \quad (5.2.12)$$

La dernière étape de cette partie consistera à calculer la concentration moyenne en gaz dissous dans le volume d'influence C_a^* :

$$\begin{aligned}
 & (C_a^* + N_{PI})V_L^* \\
 = & (N_{PI} + 1) - \frac{4\pi}{3K_H\Re T} R_c^3 J_0 t_c \int_0^{t^*} J^*(t^*) V_L^*(t^*) \\
 & \times (P_{\text{bulle}}^*(t^* - t^*) + N_{PI}) R^{*3}(t^* - t^*) d(t^*) \\
 & - t_c J_0 \int_0^{t^*} J^*(t^*) V_L^*(t^*) V_{cb}(t^* - t^*) \\
 & \times [(c_R^*(t^* - t^*) + N_{PI}) x_s^*(t^* - t^*) + (1 - c_R^*(t^* - t^*)) \int_0^{x_s} C dx] d(t^*)
 \end{aligned} \tag{5.2.13}$$

e. Étape 5 : Calcul des distributions de taille des bulles

Dans le modèle de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b], lorsque le volume de non-influence est devenu négligeable (moins de 1 % de son volume initial), la nucléation s'arrête et donc le nombre de bulles devient constant. Cependant, les bulles continuent de grossir en consommant le gaz situé dans leur volume d'influence V_s jusqu'à atteindre l'équilibre.

À l'équilibre ($t = t_f$), les bulles cessent de croître, d'où :

$$R(t_f, t') = \frac{2\gamma}{(P_{\text{bulle}}(t_f, t') - P_{\text{polymère}})} \tag{5.2.14}$$

De plus, la concentration en gaz dissous dans la région d'influence est uniforme et en équilibre avec la pression dans et autour de la bulle, ce qui implique $c_s(t_f, t') = K_H P_{\text{bulle}}(t_f, t')$.

La quantité de gaz dans les bulles et dans le volume d'influence est donc égale à la quantité de gaz initiale dans le volume d'influence soit :

$$c_0 V_s(t_f, t') = K_H P_{\text{bulle}}(t_f, t') V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{P_{\text{bulle}}(t_f, t') R^3(t_f, t')}{\Re T} \tag{5.2.15}$$

En remplaçant $P_{\text{bulle}}(t_f, t')$ par l'expression (5.2.14) dans (5.2.15), on obtient :

$$\begin{aligned}
 c_0 V_s(t_f, t') & = P_{\text{bulle}}(t_f, t') \left(K_H V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3(t_f, t')}{\Re T} \right) \\
 & = \left(P_{\text{polymère}} + \frac{2\gamma}{R(t_f, t')} \right) \left(K_H V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3(t_f, t')}{\Re T} \right)
 \end{aligned} \tag{5.2.16}$$

En résolvant cette équation algébrique non linéaire, il est possible de remonter au rayon final de la bulle. Pour la résoudre, la fonction *fzero* de MATLAB® sera utilisée. Comme expliqué pour l'étape 1, cette fonction s'utilise de la façon suivante $x = \text{fzero}(\text{fun}, x0)$, avec :

— *fun* : la fonction à annuler, ici

$$\text{fun}(R(t_f, t')) = c_0 V_s(t_f, t') - \left(P_{\text{polymère}} + \frac{2\gamma}{R(t_f, t')} \right) \left(K_H V_s(t_f, t') + \frac{4\pi}{3} \frac{R^3(t_f, t')}{\Re T} \right)$$

— *x0* : la valeur initiale, ici $x0 = \left(\frac{V_s N_{SI}}{N_{PI}} \right)^{1/3}$

À la fin de cette étape, il est donc possible de retrouver la taille finale des bulles à l'équilibre. La figure 5.6 est une représentation graphique de la taille des bulles à l'équilibre.

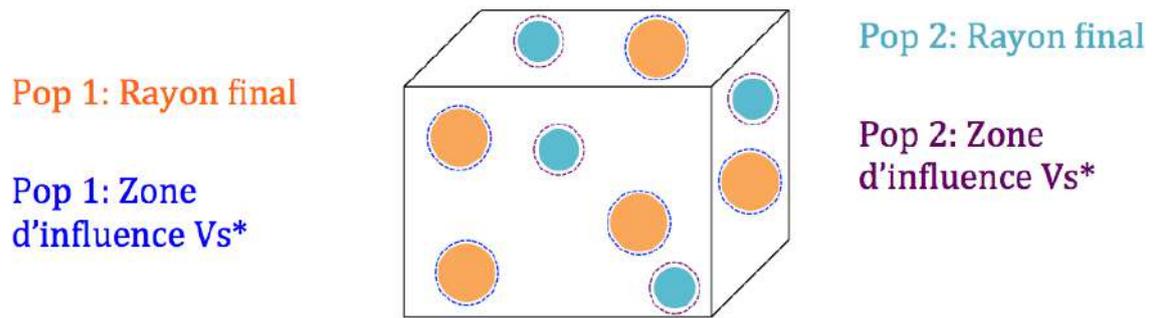


Figure 5.6 – Taille des bulles à l'équilibre

5.3 Résultats obtenus

5.3.1 Validation du modèle - comparaison avec la littérature

a. En reprenant les données de Shafi et al.

i) Validation

Pour valider le modèle, nous avons fait une comparaison avec les résultats de la littérature. La partie *État de l'art* a montré que MAO et al. [Mao2006] ont mis en œuvre le modèle de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] en utilisant les mêmes valeurs de paramètres expérimentaux. Une représentation graphique obtenue par MAO et al. [Mao2006] a été montrée sur la figure 1.23, page 52.

Les données de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont donc été ré-utilisées dans cette thèse, elles sont listées dans la table 5.1

Table 5.1 – Les données de SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] pour un système LDPE - N₂

Grandeurs	Abbréviations	Valeurs
Coefficient de diffusion	D	$4,26 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Coefficient de solubilité	K_H	$3,61 \times 10^{-5} \text{ mol N}^{-1} \text{ m}^{-1}$
Viscosité	η	$4,9 \times 10^4 \text{ N s m}^{-2}$
Tension de surface	γ	$11,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$
Pression de la bulle	P_{bulle}	$1,11 \times 10^7 \text{ Pa}$
Pression du polymère	$P_{\text{polymère}}$	$1,01 \times 10^5 \text{ Pa}$
Température	T	423,8 K

L'objectif était de retrouver les courbes de MAO et al. [Mao2006] avec $\Delta t = 0,01 \text{ s}$. Pour obtenir les mêmes résultats, il a été nécessaire de multiplier le taux de nucléation par un facteur 10^7 . Il est à noter que le modèle de SHAFI et al. fait référence à un préfacteur de nucléation dont la valeur n'est jamais explicitée. Les mêmes courbes que celles de MAO et al. ont été tracées et sont présentées sur la figure 5.7. Ces auteurs ont fait le choix de tracer les courbes jusqu'à 0,35 s, nous avons donc respecté cette condition sur nos courbes afin de comparer plus facilement les résultats.

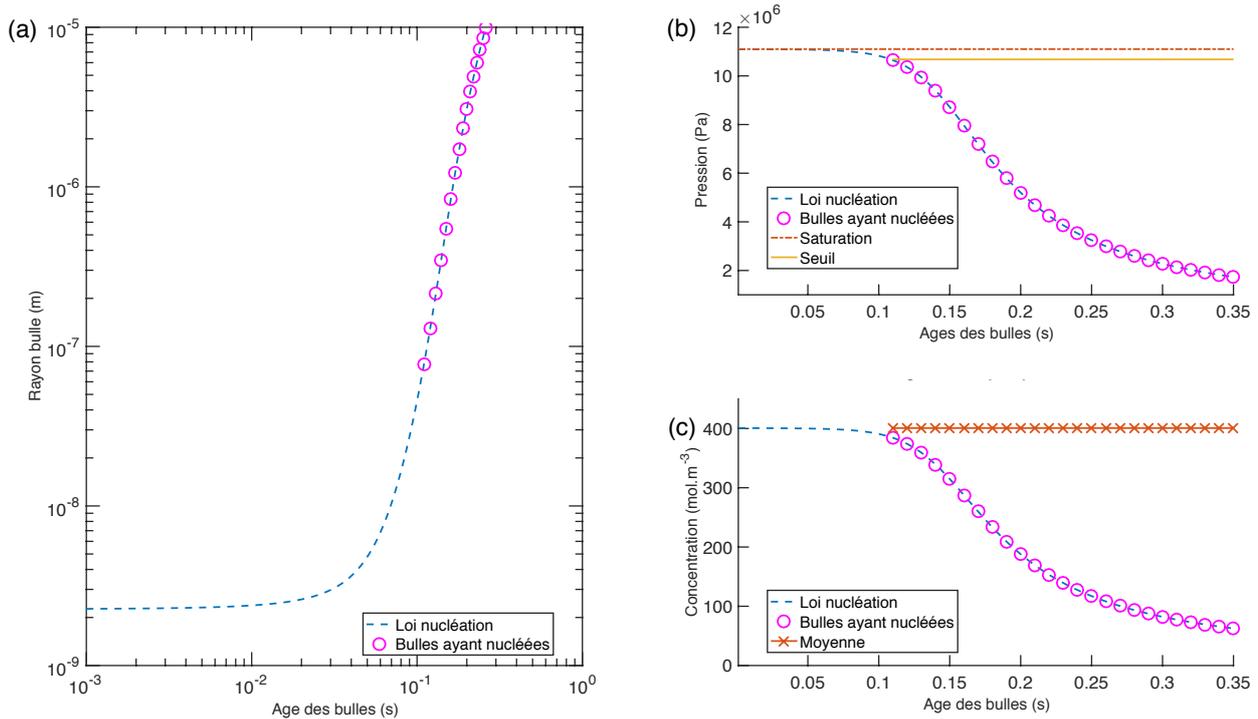


Figure 5.7 – Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)

Sur ces différentes courbes, les points en magenta sont les points des bulles physiquement viables, c'est-à-dire lorsque $c_R < c_s$. Les courbes en pointillé bleu ont, elles, été obtenues entre 0 et 0,35 s et représentent les évolutions numériques des différentes grandeurs issues du modèle. Ces courbes indiquent donc la présence d'un temps d'induction : c'est un délai entre le moment où les conditions de sursaturation sont créées et celui où la nucléation est effectivement observée. La figure 5.7.(a) montre les différentes tailles de bulles. Les bulles les plus à droite sont les plus anciennes (elles ont grossi sur une durée plus importante) et sont donc les plus grosses, tandis que celles à gauche sont les plus récentes et les plus petites car elles ont eu moins de temps pour grossir. La figure 5.7.(b), quant à elle, représente la distribution de pression dans les bulles au moment de leur apparition. La concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère (C_a) et la concentration à l'interface de la bulle (c_R) sont représentées sur la 5.7.(c). Il a été expliqué précédemment que, comme les conditions initiales pour la croissance sont les mêmes, ces graphiques peuvent donc également être interprétés comme l'évolution des propriétés de la première bulle au cours du temps.

Comme nous l'avons expliqué précédemment, MAO et al. ont fait le choix de tracer les courbes jusqu'à 0,35 s. Il faut savoir que la nucléation dure pendant près de 0,15 s supplémentaires. La figure 5.8 représente donc le rayon, la pression et la concentration sur la durée totale de la nucléation tandis que la figure 5.9 représente le taux de nucléation et le volume d'influence en fonction du temps ainsi que les nombres de bulles en fonction de la taille. La concentration moyenne en gaz dissous chute fortement à la fin de la simulation comme l'illustre la figure 5.8.(c). La figure 5.9 montre que le taux de nucléation reste constant pendant plus de 0,45 s, puis chute

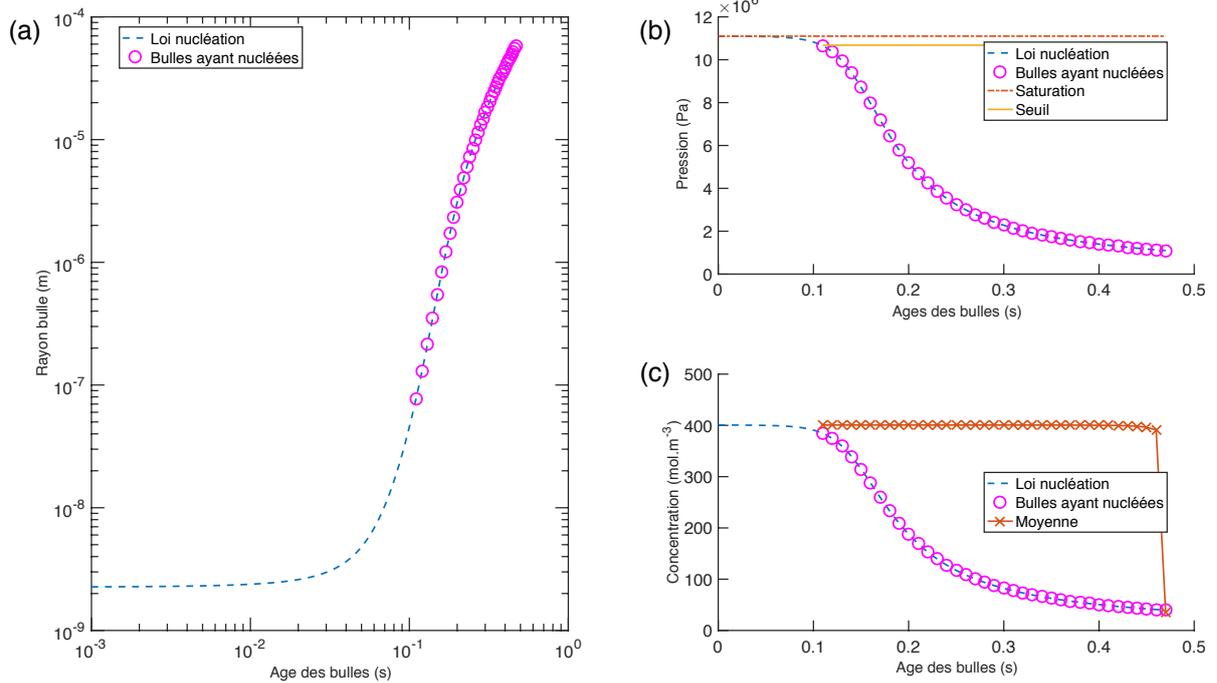


Figure 5.8 – Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)

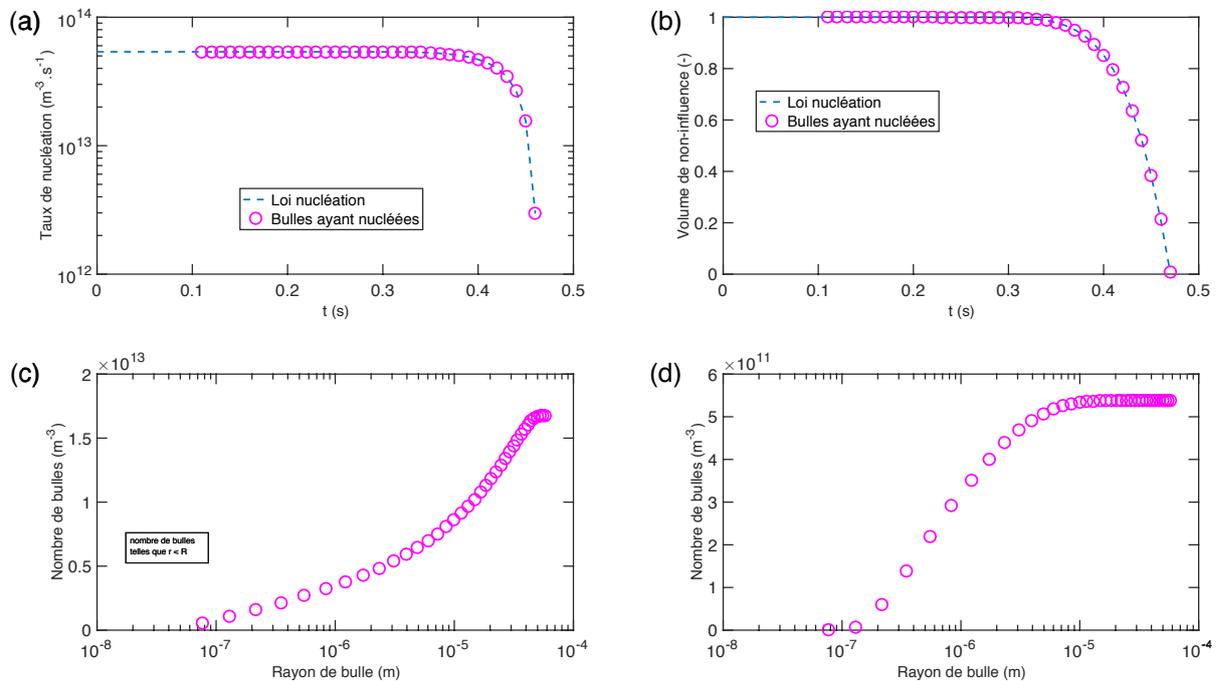


Figure 5.9 – (a) Les taux de nucléation en fonction du temps, (b) le volume d'influence restant en fonction du temps, (c) le nombre de bulles cumulé en fonction du rayon des bulles, (d) le nombre de nouvelles bulles en fonction du rayon des bulles

lorsque la concentration de gaz dans le milieu dissous chute. Le volume d'influence reste constant dans un premier temps, puis diminue fortement à partir de 0,35 s.

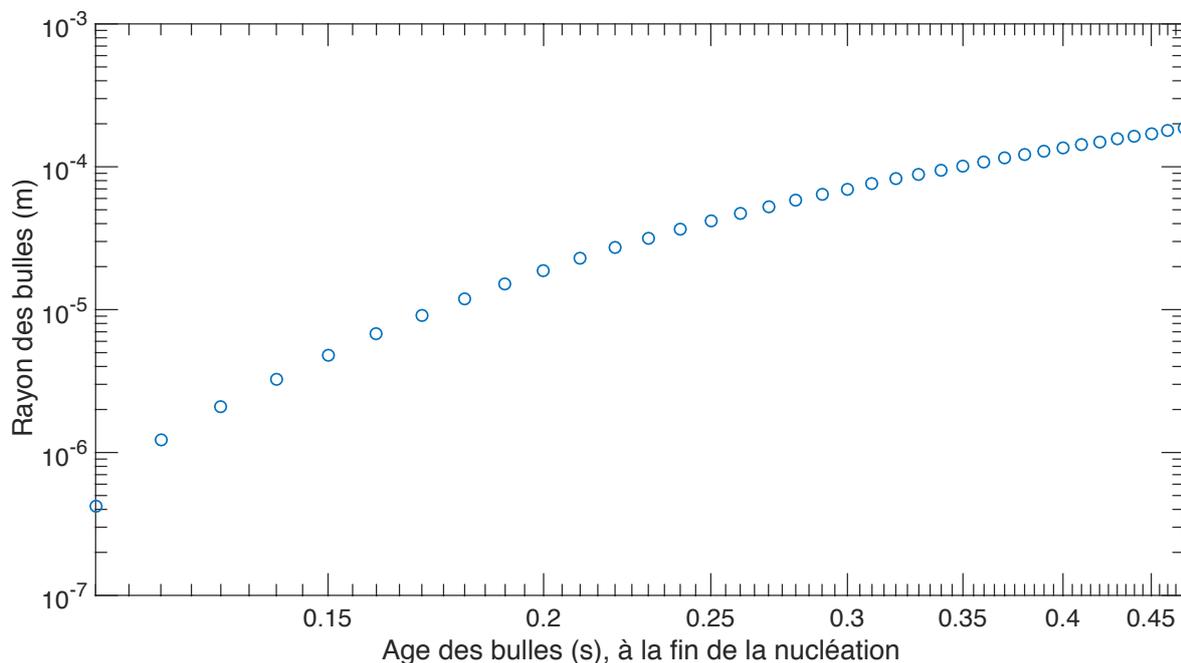


Figure 5.10 – Taille des bulles à l'équilibre

Expérimentalement, les tailles à l'équilibre sont les tailles des bulles que l'on peut observer. Il est donc très intéressant de pouvoir remonter à cette information pour comparer l'expérimental à la simulation. La figure 5.10 représente la taille des bulles à l'équilibre en fonction de l'âge des bulles. Cette figure a été tracée dans le cas où $\Delta t = 0,01$ s. Les bulles les plus à droite sont les bulles les plus vieilles et ce sont donc les plus grosses, tandis que celle à gauche sont les plus récentes et les plus petites. Il est observé que la taille des bulles varie entre 0,4 μm et 186 μm . En connaissant le nombre de bulles et leurs rayons finaux à l'équilibre, il est possible de calculer un rayon d'équilibre moyen : il est de 80 μm .

ii) Influence de l'intervalle de temps Δt

La table 5.2 montre l'influence du Δt sur le temps de début de nucléation, sur le nombre de populations ou encore sur les tailles caractéristiques des populations à l'équilibre. La ligne en rouge dans ce tableau est la référence. Avec une diminution du Δt , le nombre de populations augmente fortement. Cependant, cette augmentation du nombre de populations n'est pas accompagnée d'une augmentation du nombre de bulles total, il reste constant à $1,68 \times 10^{13}$. La diminution du Δt sur les tailles caractéristiques des bulles à l'équilibre a un effet faible (diminution de la taille moyenne de 1 μm). Lorsque l'on augmente Δt , le nombre de populations diminue. Malgré la diminution du nombre de populations, le nombre de bulles total reste constant. L'augmentation du Δt sur la taille des bulles a un effet plus important : la taille minimum et la taille moyenne des bulles augmentent.

Il est rassurant de constater que globalement on obtient toujours le même résultat pour $\Delta t < 0,015$ s. Pour $\Delta t \geq 0,015$ s, les valeurs sont surestimées et correspondent à des valeurs apparentes cumulées (erreur de discrétisation). En conclusion, il n'est pas nécessaire de prendre un Δt petit ($< 0,005$ s) car cela n'a que peu d'effet sur la taille des bulles ou le nombre, mais le temps de

calcul est beaucoup plus long. À l'inverse, prendre un Δt trop grand surestime la taille des bulles.

Table 5.2 – L'influence du Δt

Δt (s)	t début nucléation (s)	t fin nucléation (s)	Nombre de populations	Nombre de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)
0,001	0,109	0,469	361	$1,6768 \times 10^{13}$	0,3	185	83,3
0,005	0,110	0,470	73	$1,6770 \times 10^{13}$	0,4	186	85
0,01	0,110	0,470	37	$1,6774 \times 10^{13}$	0,4	186	80
0,05	0,150	0,450	7	$1,6983 \times 10^{13}$	5	171	85
0,1	0,200	0,500	4	$1,6877 \times 10^{13}$	18	208	132

b. Modification du profil de pression

Dans une optique de simulation du procédé d'extrusion, il faut être capable de gérer un profil de pression décroissante. Cette partie s'intéresse donc à modifier la pression de la phase continue avec les données de SHAFI et al. [Shafi1996].

i) $P_{\text{polymère}}$ constante

Dans la table 5.3 ci-dessous, sont recensées les données obtenues en changeant la valeur de la pression du polymère $P_{\text{polymère}}$, mais en la gardant constante au cours du temps. Cette table montre que, malgré le changement de pression le temps d'induction est encore présent, et change très peu avec l'augmentation de la pression. Ce temps d'induction est donc lié aux propriétés intrinsèques du binaire $\text{CO}_2/\text{polymère}$. Plus la pression est haute, plus la nucléation dure longtemps car la sursaturation est moins importante. Avec cette augmentation de la durée de nucléation, les bulles ont donc plus de temps pour grossir ce qui engendre une augmentation des tailles moyenne et maximale des bulles.

Table 5.3 – L'influence de la pression $P_{\text{polymère}}$

$P_{\text{polymère}}$ (Pa)	t début nucléation (s)	t fin nucléation (s)	Nombre de populations	Nombre de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)
1×10^6	0,12	1,59	148	$7,2811 \times 10^{10}$	0,3	519	342
5×10^5	0,11	0,45	35	$2,2274 \times 10^{13}$	0,4	174	79

ii) $P_{\text{polymère}}$ décroissante

La partie précédente a montré l'influence de la pression extérieure sur la nucléation et la croissance. Elle a également montré que le temps d'induction était indépendant de la pression. Dans cette partie, plusieurs profils de pression sont testés entre 1×10^6 et 1×10^5 Pa. Le premier est une rampe avec une forte pente, tandis que pour le deuxième la pente est plus faible. Les troisième et quatrième profils sont de type "escalier" avec des paliers plus ou moins longs. Ces profils, illustrés sur la figure 5.11, montrent l'importance de la pression du polymère sur la nucléation et la croissance ces bulles. Sur cette figure sont représentés le début de la nucléation et la fin de la nucléation.

Comme nous l'avons expliqué précédemment (voir paragraphe c., page 150), lorsque le profil de pression est décroissant, il est alors découpé en plusieurs petits paliers (de durée plus courte) à pression constante. En comparant les profils 1 et 2 et les résultats listés dans la table 5.4, on

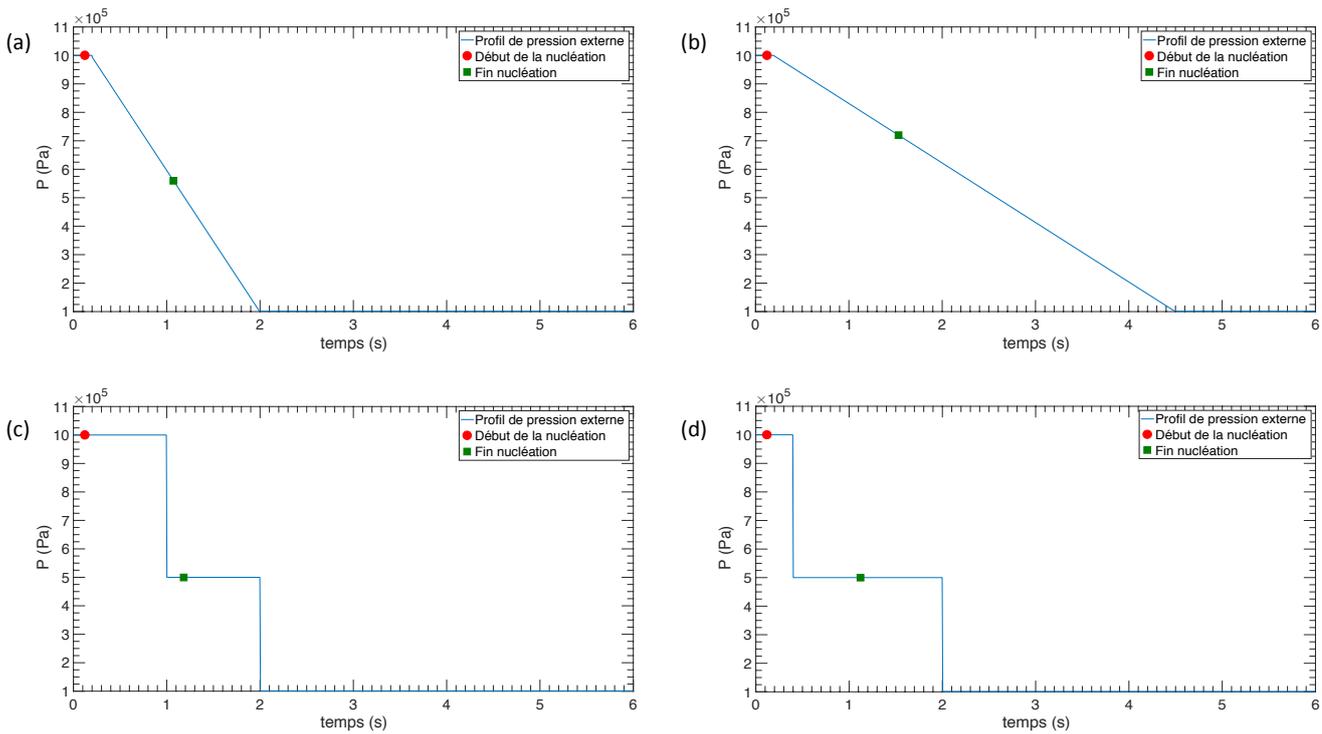


Figure 5.11 – Les différents profils choisis pour la pression décroissante. (a) Profil 1, (b) Profil 2, (c) Profil 3, (d) Profil 4

observe que la nucléation s'arrête plus tôt avec une pente plus importante car la sursaturation augmente plus rapidement. La taille maximale pour le profil 2 est plus grande qu'avec le profil 1, car les bulles ont eu plus de temps pour grossir. La taille moyenne est peu affectée.

Les profils de pression type "escalier" montrent l'influence de la durée des paliers entre les deux valeurs de pression utilisées dans la table 5.3, soit entre 1×10^6 et 5×10^5 Pa. Au bout de 2 s, la pression est égale à la pression atmosphérique comme pour le profil 1. La table 5.4 montre que la durée de nucléation est peu affectée par les longueurs de paliers. Cependant, pour le profil 4, la taille maximale des bulles à l'équilibre est plus élevée que pour le profil 3.

En comparant maintenant le profil 1 et le profil 3, il est remarqué que les résultats obtenus sont très similaires. Le découpage en pression du profil 1 ressemble donc fortement au profil 3.

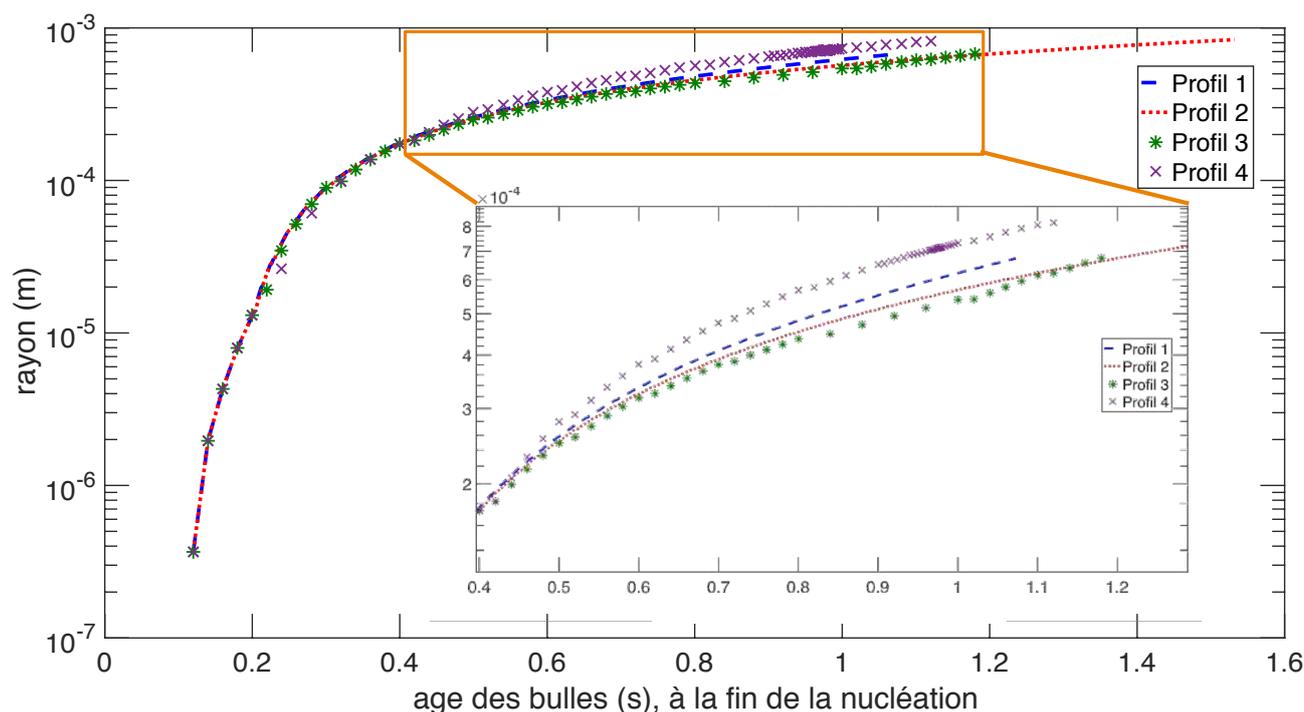
La figure 5.12 montre les tailles à l'équilibre en fonction du profil de pression appliqué. Cette figure montre qu'il n'y a très peu d'influence du profil de pression appliqué sur les bulles les plus jeunes. Pour les bulles les plus âgées, des différences apparaissent selon le profil appliqué. Ce résultat est particulièrement remarquable entre le profil 3 et le 4. En extrusion, il peut donc être intéressant de concevoir la géométrie de la filière de façon à avoir une perte de charge non linéaire ce qui engendrerait donc des bulles de tailles différentes.

iii) Conclusion partielle

Cette partie sur la modification de pression du polymère a permis de valider notre approche pour le découpage du profil de pression. Cependant, aucune comparaison avec la littérature n'a

Table 5.4 – L'influence du profil de pression de $P_{\text{polymère}}$

Profil de pression	t début nucléation (s)	t fin nucléation (s)	Nombre de populations	Nombre de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)
Profil 1	0,12	1,07	371	$9,1597 \times 10^{10}$	0,3	672	233
Profil 2	0,12	1,53	276	$7,0160 \times 10^{10}$	0,3	837	246
Profil 3	0,12	1,18	49	$5,3191 \times 10^{10}$	0,3	674	232
Profil 4	0,12	1,12	91	$2,3674 \times 10^{11}$	0,3	814	212


Figure 5.12 – Taille des bulles à l'équilibre en fonction du profil de pression appliqué

pu être réalisée ce qui ne permet donc pas de valider les résultats. Il faudrait appliquer cette méthode avec les données de l'article de TAKI [Taki2008] ou de LEUNG et al. [Leung2006].

5.3.2 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Dans cette partie, la comparaison avec les résultats expérimentaux est faite avec l'essai d'extrusion pour l'échantillon PLA_103_3,5. La taille des cellules et la densité cellulaire ont été estimées à partir de la figure 5.13. La taille moyenne est de 270 μm , tandis que la taille maximale est estimée à 500 μm et la taille minimale à 140 μm . Pour estimer la densité cellulaire N_{cellules} , l'équation suivante est utilisée [Wang2012] :

$$N_{\text{cellules}} = \left(\frac{n}{A} \right)^{3/2} \frac{\rho_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{mousse}}} \quad (5.3.1)$$

avec n le nombre de cellules sur l'image, A l'aire de l'image, et $\rho_{\text{polymère}}/\rho_{\text{mousse}}$ le taux d'expansion (E_T). La densité cellulaire est estimée à $1,4 \times 10^6$ cellules cm^{-3} , soit $1,4 \times 10^{12}$ cellules m^{-3} .

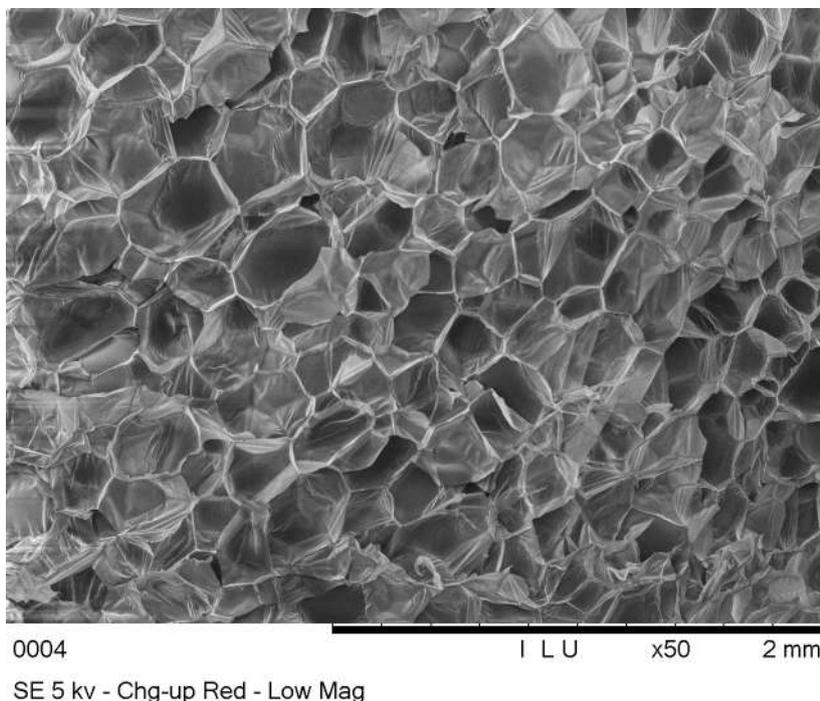


Figure 5.13 – Microphotographie MEB de l'échantillon PLA_103_3,5

Pour réaliser la simulation, nous avons besoin de différentes propriétés :

- du CO_2 dans la phase continue : coefficient de diffusion, coefficient de solubilité, tension de surface,
- de la phase continue : viscosité, pression de la bulle (ou de la concentration en gaz), pression et température.

Certaines de ces données peuvent être mesurées ou estimées expérimentalement (table 5.5), tandis qu'il est nécessaire de trouver des valeurs correspondantes dans la littérature pour d'autres (table 5.6).

Table 5.5 – Les données expérimentales pour la simulation

Grandeurs	Abréviations	Valeurs
Température	T	376 K
Débit de CO_2	\dot{V}_{CO_2}	3,5 ml min^{-1}
Concentration de CO_2	c_0	2470 mol m^{-3}
Viscosité estimée	η	3764 Ns m^{-2}

La viscosité est estimée en effectuant des calculs de rhéologie capillaire (cf. partie 2.2.2, page 60). Le coefficient de diffusion dépend donc de la température de filière et il est donc obtenu $7,97 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Grâce aux valeurs données dans les deux tableaux, il est possible de remonter à la pression dans la bulle à l'aide de la relation $P_{\text{bulle}} = c_0/K_H$, soit dans notre cas, $P_{\text{bulle}} = 7,61 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Table 5.6 – Les données de la littérature pour la simulation

Grandeurs	Formules	Valeurs	Références
Tension de surface à 103 °C	$\gamma = -9 \times 10^{-10}P + 0,0313$	Dépend de $P_{\text{polymère}}$	[Sarikhani2015] cf. 2.4.2 (page 74)
Coefficient de diffusion	$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right)$	$D_0 = 0,01 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ $E_D = 36,7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$	[Bao2006]
Coefficient de solubilité	$K_H(T) = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)$	$k_0 = 1,06 \times 10^{-10} \text{ g g}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ $\Delta H_s = -14583 \text{ J mol}^{-1}$	[Mahmood2014] cf. 2.4.1 (page 69)

Pour la méthode expérimentale, nous avons considéré que la pression du polymère était constante et égale à la pression atmosphérique ($P_{\text{polymère}} = 1 \times 10^5$). En prenant $P_{\text{polymère}} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$, il est obtenu $\gamma = 31,2 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

a. Validation des paramètres

Cette simulation a montré une très grande sensibilité du taux de nucléation à la valeur de la tension de surface γ . En effet, en prenant $\gamma = 31,2 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ comme calculé dans le paragraphe précédent, le taux de nucléation est égal à 0 à cause du terme exponentiel. Il n'est donc pas possible de réaliser la simulation avec cette valeur de tension de surface. Il a donc été choisi de continuer en prenant la valeur calculée pour la pression avant la filière (soit en P_4 sur l'extrudeuse, égale à $14 \times 10^6 \text{ Pa}$) ce qui donne $\gamma = 18,7 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$.

Malgré cet ajustement sur la tension de surface, à cause de la grande sensibilité du taux de nucléation à ce paramètre, il a été nécessaire de multiplier le taux de nucléation par un facteur 10^{135} pour obtenir un taux de nucléation de l'ordre de grandeur de 10^{12} . Ceci permet d'obtenir une densité cellulaire dans la même gamme que celle déduite sur la photographie MEB. TOMASKO et al. ont déjà mis en avant cette grande sensibilité du taux de nucléation à la tension de surface dans leur publication [Tomasko2009].

b. Résultats obtenus

i) Paramètres par défaut

Pour valider le modèle en faisant la comparaison avec les données déduites des photographies MEB, on prend $\Delta t = 0,01 \text{ s}$. La figure 5.14 montre les rayons, les pressions lors de la naissance des bulles et les concentrations de gaz C_a et c_R . À l'inverse des résultats de SHAFI et al., cette figure montre qu'il n'y a pas de temps d'induction pour nos conditions d'extrusion. La chute de la pression de la bulle (et donc de la concentration) se fait de manière très rapide. La figure 5.15 montre quant à elle l'évolution du taux de nucléation et du volume d'influence en fonction du temps, ainsi que le nombre de bulles en fonction du rayon. Le taux de nucléation reste constant au début, puis au bout de 0,5 s, il chute. Ceci est expliqué par la concentration moyenne en gaz dissous dans le polymère qui décroît à partir de ce moment là, comme illustré sur la figure 5.14.(c). La figure 5.15.(b) montre que le volume d'influence commence à décroître à partir de 0,2 s. Au bout de 0,53 s, il devient proche de 0 et donc la nucléation s'arrête.

Les valeurs obtenues pour les rayons à l'équilibre sont de 0,2 μm pour le rayon minimum, 354 μm pour le rayon maximum et 225 μm pour le rayon moyen. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles déduites de la photographie MEB. Les valeurs maximale et moyenne sont plus faibles et ceci est lié à l'incertitude sur les paramètres de la simulation. Une différence

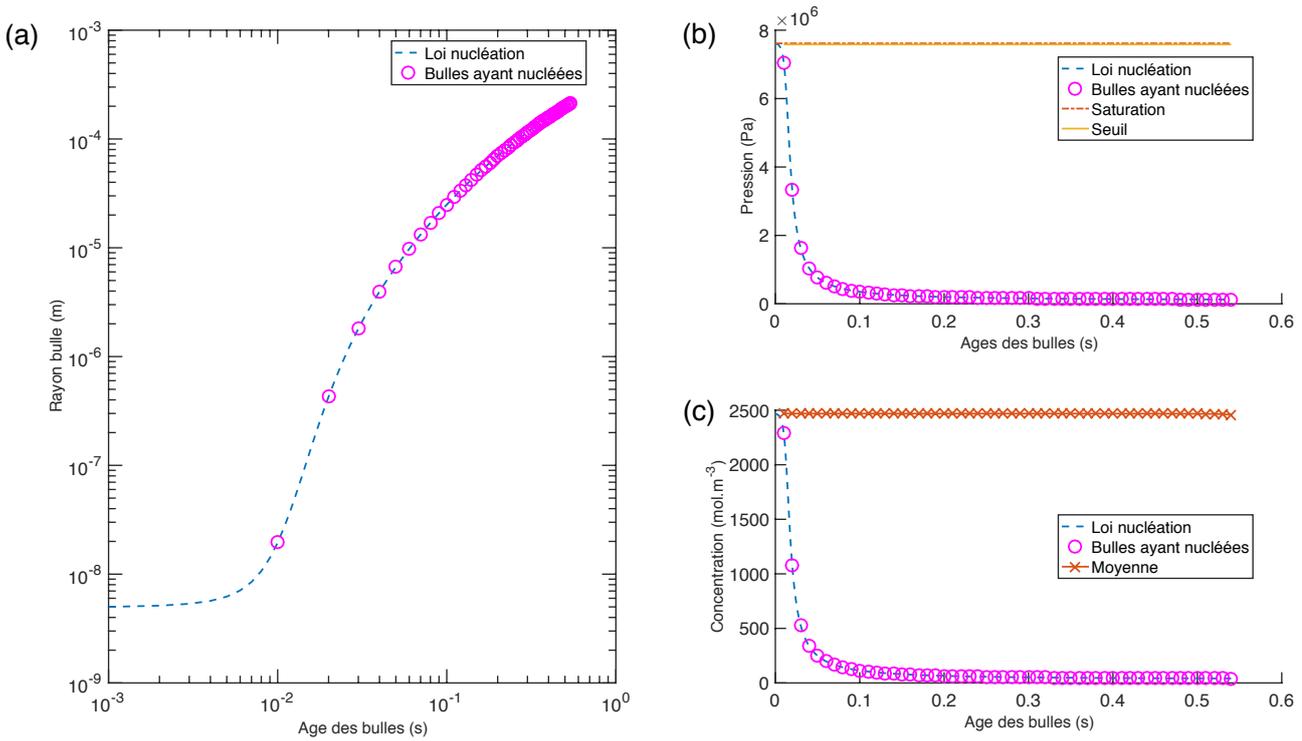


Figure 5.14 – Évolution en fonction de l’âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et C_R concentration des bulles)

importante est présente pour le rayon minimum, mais ceci peut s’expliquer par le grossissement et la résolution de la photographie qui ne permettent pas de voir les pores les plus petits.

En termes de nombre de bulles, on obtient $N_{\text{bulles}} = 1,1093 \times 10^{12}$. Ce résultat est très similaire à celui obtenu sur l’image MEB.

ii) Sensibilité aux paramètres

Un des problèmes majeurs de cette simulation est que beaucoup de paramètres sont inconnus et ont été pris dans la littérature. Il a notamment été expliqué dans le paragraphe précédent que le taux de nucléation était très dépendant du coefficient de tension interfaciale. En comparant les données de SHAFI et al. [Shafi1996] de la table 5.1 avec les données choisies pour la simulation des tables 5.5 et 5.6, on remarque que le coefficient de diffusion est différent d’un facteur 1000 tandis que la viscosité est différente d’un facteur 10. Ce paragraphe s’intéresse donc à une étude de la sensibilité des paramètres.

Dans la table 5.7 sont donnés les résultats de quatre simulations différentes. La première ligne correspond aux résultats présentés précédemment avec les paramètres par défaut.

Dans la seconde ligne, la valeur de la tension interfaciale a été prise égale à celle utilisée par SHAFI et al. [Shafi1996], soit $\gamma = 11,5 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$. Le γ a une légère influence sur la taille des bulles, les tailles maximale et moyenne augmentent. La nucléation a lieu pendant 0,05 s supplémentaire ce qui augmente le nombre de populations. Cette ligne illustre que le taux de nucléation est

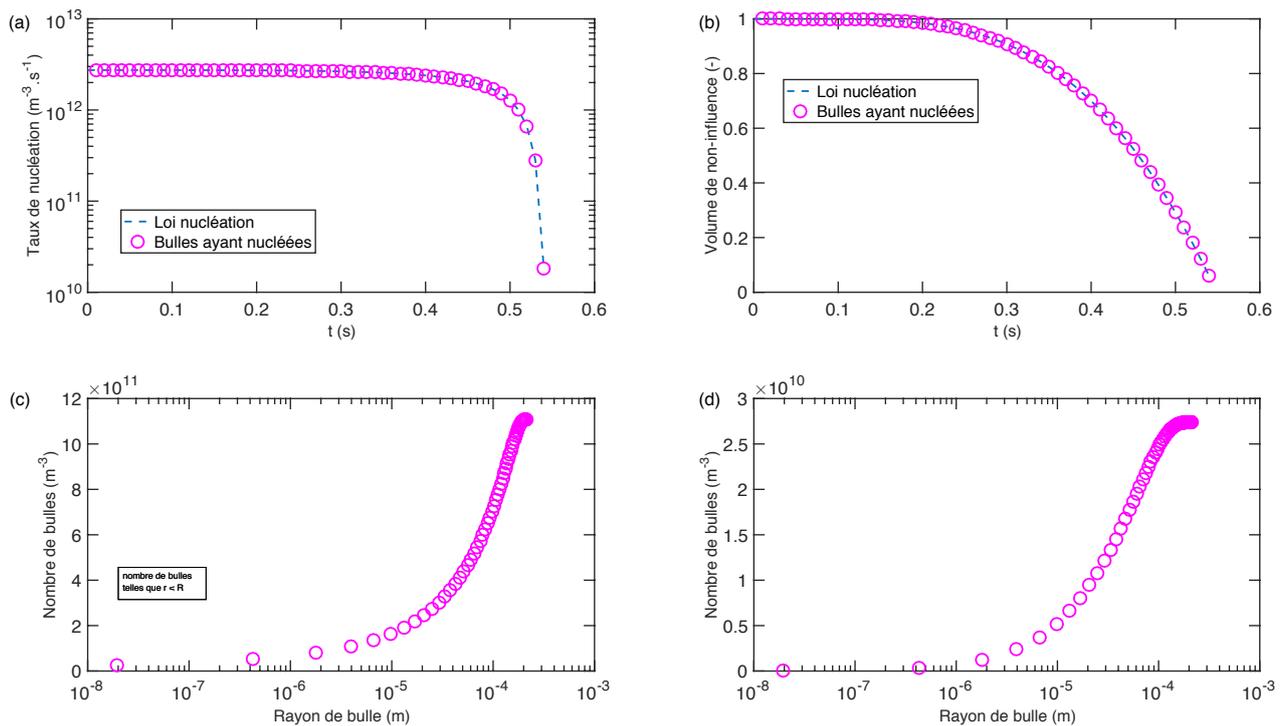


Figure 5.15 – (a) Les taux de nucléation en fonction du temps, (b) le volume d’influence restant en fonction du temps, (c) le nombre de bulles cumulé en fonction du rayon des bulles, (d) le nombre de nouvelles bulles en fonction du rayon des bulles

fortement dépendant du γ , car dans ces nouvelles conditions, le facteur de nucléation utilisé est "seulement" de 10^{28} .

Dans la troisième ligne de la table, il a été choisi de prendre la viscosité dans un même ordre de grandeur que SHAFI et al. [Shafi1996], un facteur 10 a donc été employé, ce qui donne $\eta = 3,764 \times 10^4 \text{ N s m}^{-2}$. La viscosité a une influence sur l’apparition et la durée de la nucléation. En effet, cette table montre que la nucléation commence à seulement 0,06 s ce qui indique la présence d’un temps d’induction. La durée de nucléation a fortement augmenté ce qui a une influence directe sur le nombre de population qui est maintenant de 140. En ce qui concerne la taille des bulles, en augmentant la viscosité, les bulles sont plus petites avec une taille maximale de 295 μm et une taille moyenne de 154 μm .

La quatrième ligne de cette table montre les résultats obtenus en prenant un facteur 1000 sur le coefficient de diffusion, soit $D = 7,97 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion a lui une grande influence sur les tailles caractéristiques des bulles car elles augmentent très fortement avec une taille maximale de 1200 μm et une taille moyenne de 689 μm . La durée de nucléation est donc plus courte car le volume d’influence est directement affecté par ces fortes tailles.

iii) Conclusion partielle

L’étape suivante serait donc de mettre en œuvre la simulation avec un profil de pression décroissant. La méthode du découpage de pression a été validée précédemment mais il faudrait valider les résultats obtenus en comparant à des valeurs expérimentales. Le paragraphe précédent a mis en avant l’influence des différents paramètres sur les rayons ou encore sur le temps de nucléation et

Table 5.7 – Étude de la sensibilité aux différents paramètres

Changement grandeur	t début nuc. (s)	t fin nuc. (s)	Nb. de pop.	Nb. de bulles	R_{\min} (μm)	R_{\max} (μm)	R_{moyen} (μm)	Facteur nuc.
Par défaut	0,01	0,53	54	$1,11 \times 10^{12}$	0,2	354	225	1e135
$\gamma = 11,5 \times 10^{-3}$	0,01	0,58	59	$9,73 \times 10^{11}$	0,2	363	237	1e28
$\eta = 3,764 \times 10^4$	0,06	1,39	140	$3,08 \times 10^{12}$	0,2	295	154	1e134
$D = 7,97 \times 10^{-9}$	0,02	0,06	7	$1,53 \times 10^{11}$	19	1200	689	1e135

d'induction. Les valeurs de tension de surface et de coefficient de diffusion ne sont pas connues expérimentalement et elles ont montré leur grande importance. Pour ces raisons, il est donc difficile de passer à l'étape suivante avec un profil de pression décroissant avec ces nombreuses inconnues.

5.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif la mise en œuvre d'un modèle pour prédire le nombre et la taille des pores.

Le choix s'est porté sur la méthode dite du "volume d'influence", consistant à considérer un volume autour de chaque bulle dans lequel il ne peut y avoir nucléation d'une nouvelle population. La méthode utilisée a été développée par SHAFI et al. pour une approche *batch* avec une pression du polymère constante. Dans un premier temps, cette méthode a été validée grâce à la comparaison avec les résultats obtenus dans la littérature en restant avec $P_{\text{polymère}} = \text{constante}$.

Dans un deuxième temps, les données de SHAFI et al. ont été utilisées mais en changeant la pression du polymère, soit en la gardant constante, soit en la considérant décroissante. En gardant $P_{\text{polymère}}$ constante mais en augmentant sa valeur, la durée de nucléation augmente ainsi que la taille des bulles, à cause de la sursaturation moins importante. En choisissant un profil de pression décroissant, la durée de nucléation dépend du saut de pression appliqué.

Cette technique a été utilisée avec les données expérimentales. En ajustant les paramètres extrapolés de la littérature pour le taux de nucléation, les tailles des bulles trouvées avec la simulation sont en bonne cohérence avec l'expérimental. L'étude de la sensibilité aux paramètres a démontré qu'il serait nécessaire de connaître la tension de surface ou le coefficient de diffusion pour aller plus loin.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale	171
Partie expérimentale	171
Partie modélisation	173
Perspectives	174
Partie expérimentale	174
Partie modélisation	174

Conclusion générale

Ce travail de thèse avait pour objectif la compréhension du procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique sur le moussage des biopolymères PLA et amidon, seuls ou en mélange. Il était basé sur un volet expérimental avec des essais d'extrusion-moussage et sur un volet modélisation devant permettre de prévoir la taille et le nombre de pores.

Le procédé d'extrusion assisté par CO₂ supercritique consiste à injecter du CO₂ sous pression dans une extrudeuse. Le CO₂ va se dissoudre dans le polymère jusqu'à former un mélange monophasique grâce à la diffusion et aux actions de mélange de la vis. Dans la filière de l'extrudeuse, le saut de pression provoque une sursaturation, puis la nucléation et la croissance de bulles. L'étude bibliographique a révélé que ce procédé est de plus en plus étudié car c'est un procédé qui présente l'avantage d'être continu. Il est également considéré comme propre, de par l'utilisation du CO₂ comme solvant "vert". Cette technologie a donc montré son intérêt à être utilisée avec des biopolymères. Nous avons publié un article de synthèse dans le *Journal of Supercritical Fluids* sur le sujet [Chauvet2017b]. De nombreux articles de la littérature montrent la dépendance de la porosité des mousses en fonction de la température de filière. Avec la diminution de cette température, le polymère a tendance à se rigidifier et le CO₂ ayant plus de difficulté à s'échapper de la matrice, il reste en plus grande quantité dans le polymère, ce qui mène à une augmentation de la porosité. À trop basses températures cependant, la porosité diminue à cause d'une trop forte augmentation de la rigidité du polymère, le CO₂ ne parvenant plus à faire croître les pores. Si la relation entre la porosité et la température est bien identifiée dans la littérature, il est nécessaire d'avoir une meilleure compréhension du procédé, à la fois par l'étude expérimentale d'autres propriétés de la mousse, comme le type de porosité ou l'expansion, mais aussi par une démarche de modélisation.

Partie expérimentale

La partie expérimentale était consacrée à l'influence des conditions opératoires sur les propriétés de la mousse. En plus de la porosité, il a été choisi de s'intéresser à l'expansion de celle-ci : ceci permet de comprendre les relations entre la rigidité et l'expansion radiale ou longitudinale.

L'étude de la bibliographie a mis en avant la bonne solubilité du CO₂ dans le PLA, ce qui en fait un excellent candidat pour des applications de moussage. Toutefois, le PLA présentant une faible résistance à l'état fondu, ceci peut être un inconvénient lors du moussage et particulièrement lors de la stabilisation de la mousse. Nos travaux ont confirmé que les propriétés des mousses de PLA sont très dépendantes de la température. Semblablement à ce qui a été montré dans la littérature, la porosité augmente avec la diminution de la température de la filière. Le CO₂, cherchant à s'échapper de la mousse, pousse sur les parois créant ainsi une forte expansion radiale et donnant lieu à de la porosité ouverte. Cependant, lorsque la température de la filière est diminuée trop fortement, les propriétés de la mousse changent. En effet, en dessous d'une température seuil, le polymère devient trop rigide en sortie d'extrudeuse et le CO₂ n'arrive plus à pousser les parois des pores. La mousse présente dans ce cas-là une forte expansion longitudinale accompagnée de cellules fermées. Ce changement de phénoménologie est attribué à la cristallisation du PLA dans la filière, qui engendre un polymère solidifié en sortie d'extrudeuse. Ces travaux ont donné lieu à une publication dans la revue *Journal of Applied Polymer Science* [Chauvet2017a].

L'état de l'art a montré que l'amidon thermoplastique était également étudié pour des applications de moussage. Néanmoins, il a été montré que la solubilité du CO₂ dans le TPS était inférieure à celle dans le PLA. Dans cette thèse, malgré la difficulté à extruder et à faire mousser le TPS, une mousse à 70 % de porosité a été obtenue par l'injection de CO₂. Cependant, contrairement au PLA, une très faible influence de la température sur les propriétés des mousses a été observée. Les mousses ont montré les mêmes propriétés indépendamment de la température : 70 % de porosité, de la porosité ouverte et une expansion radiale et longitudinale inchangée. Ceci s'explique par la moins bonne solubilité du CO₂ dans le TPS et par l'état vitreux du polymère aux conditions ambiantes.

Il a été choisi dans cette thèse de mélanger du TPS au PLA, car la littérature a montré que cet ajout permettait d'améliorer la biodégradabilité du PLA ainsi que ses propriétés barrières. Toutefois, l'état de l'art a également mis en avant leur faible affinité lorsqu'ils sont mélangés et une des solutions est d'ajouter un agent compatibilisant. Le PLA et le TPS ont été mélangés à des teneurs de 80/20 et 50/50 sans autre modification du mélange. Le mélange 80PLA-20TPS a montré les mêmes propriétés que le PLA seul : la présence d'une température seuil accompagnée d'un changement de phénoménologie. Aux hautes températures, les mousses présentent de la porosité ouverte ainsi qu'une forte expansion radiale, tandis qu'à basse température, les mousses sont composées des deux types de porosité avec une expansion longitudinale plus importante. Comme pour le PLA seul, il est possible d'avoir des mousses avec plus de 96 % de porosité. La température seuil est plus basse pour ce mélange que pour le PLA seul et ceci s'explique par la modification des propriétés rhéologiques du PLA avec l'ajout du TPS. Néanmoins, malgré les propriétés similaires au PLA seul, les microphotographies MEB ont montré que la morphologie de ce mélange est fortement hétérogène avec de larges domaines non-moussés, ce qui limiterait l'utilisation de ces mousses pour des applications où la morphologie doit être fine. Le mélange 50PLA-50TPS a quant à lui montré des propriétés intermédiaires entre le PLA et le TPS. La porosité augmente avec la diminution de la température mais se stabilise à une valeur maximale de 70 %. Les images MEB ont effectivement montré le faible moussage et la présence de larges domaines non-moussés, ce qui entraîne cette faible porosité. Avec la diminution de la température, il n'y a pas eu de changement de phénoménologie entre l'expansion radiale et longitudinale et les mousses présentent de la porosité ouverte. Ces résultats s'expliquent par l'incompatibilité entre les deux polymères, déjà identifiée dans la littérature, ainsi qu'aux faibles propriétés de moussage du TPS.

L'étude de la bibliographie a mis en avant le fait qu'ajouter une charge dans le PLA permettait d'avoir une augmentation du nombre de cellules. Dans ce travail, le choix s'est porté sur

l'incorporation d'une charge d'origine biosourcée : l'amidon natif. Cette charge a été ajoutée dans le PLA à des teneurs de 1, 2 et 5 %. Les propriétés finales des mousses PLA / amidon natif sont les mêmes que pour le PLA seul. Il a également été observé la présence d'une température seuil accompagnée d'un changement de phénoménologie. Un décalage de la température seuil aux plus basses températures a été observé et expliqué par la diminution de la viscosité du PLA avec l'ajout de l'amidon natif. Aux basses températures, les mousses ont montré une forte cristallinité, indiquant que l'amidon natif a joué le rôle d'agent nucléant. Les différences sur la taille et le nombre des bulles sont particulièrement importantes pour le mélange à 1 % d'amidon natif.

En terme d'application possible pour ces mousses, il est apparu lors d'essais de compression, que le PLA seul et les mélanges PLA / amidon ont des propriétés semblables à des mousses de calage du commerce. Les tests de biodégradation mis en œuvre ont montré qu'il est possible de totalement dégrader en 15 semaines un échantillon de PLA enterré dans un compost ménager dans une serre exposée au soleil. Les mousses de PLA avec de la porosité ouverte se dégradent plus facilement (début de dégradation au bout de 9 semaines) que des mousses avec de la porosité fermée. Les mélanges PLA / amidon ont montré une biodégradabilité moindre, mais qui s'explique par une exposition plus faible au soleil. Ceci laisse présager une application possible pour les mousses élaborées pendant cette thèse dans le domaine de l'emballage.

Partie modélisation

Le deuxième volet de cette thèse était d'appliquer un modèle de nucléation et de croissance de bulles pour prévoir le nombre et la taille des bulles en fonction des paramètres opératoires. Ce travail a pris comme point de départ un modèle développé dans la littérature pour un milieu *batch* par SHAFI et al. La méthode choisie se base sur la méthode dite du "volume d'influence". Lorsqu'une bulle apparaît, on définit un volume d'influence autour d'elle dans lequel aucune nouvelle bulle ne peut apparaître. Les nouvelles bulles ne peuvent apparaître que dans le volume de non-influence. Lorsqu'il ne reste plus de volume de non-influence, la nucléation s'arrête mais les bulles continuent à grossir, jusqu'à leur taille d'équilibre, en consommant le gaz restant dans leur volume d'influence.

La première étape de ce travail a été l'appropriation des équations nécessaires à la modélisation ainsi que la démarche à mettre en œuvre pour réaliser la simulation *batch*. Dans cette simulation, le profil de pression de la phase polymérique est constant. Cette partie est validée grâce à la comparaison avec les résultats de la littérature. Le profil de pression de la phase continue a par la suite été modifié et permet la simulation de la nucléation et de la croissance des bulles. Cette nouvelle approche a montré l'influence de la pression sur la durée de la nucléation.

La seconde étape était la comparaison à l'expérimental. Pour ce faire, la densité cellulaire ainsi que la taille des bulles ont été estimées à partir d'images MEB d'un échantillon de mousse extrudée. Une difficulté est liée au fait que beaucoup de données, notamment des propriétés thermophysiques, ne sont pas connues et qu'il a été nécessaire de les déduire de la littérature. Par exemple, la tension de surface, le coefficient de diffusion ou de solubilité sont des données extrapolées à partir de la littérature. Dans un premier temps, nous avons simulé la nucléation et la croissance des bulles en prenant la pression du polymère constante et égale à la pression atmosphérique. Ceci revient à appliquer la modélisation *batch* développée précédemment. Cette étape a montré la grande sensibilité du taux de nucléation à la tension de surface. Les résultats de la simulation ont permis d'obtenir un nombre et une taille de bulles moyenne du même ordre de grandeur que ceux estimés sur les microphotographies MEB. Dans un second temps, l'objectif était de simuler la chute de pression dans la filière et de calculer la nucléation et la croissance des bulles pendant cette étape. En discrétisant le profil de pression du polymère, le code développé dans la partie précédente peut être appliqué à chacun des paliers de discrétisation.

Perspectives

Partie expérimentale

Le travail de recherche réalisé dans le cadre de cette thèse donne lieu à plusieurs perspectives expérimentales :

- Le changement de phénoménologie a été attribué à la cristallisation du PLA semi-cristallin dans la filière. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant cette fois-ci un PLA de grade amorphe.
- Il serait intéressant de mesurer le poids moléculaire moyen du polymère vierge et des mousses pour observer si le processus à dégrader le polymère.
- Lors des essais d'extrusion-moussage, seule une filière cylindrique a été utilisée. Pour certaines applications industrielles, il est préférable d'obtenir des plaques. Il faudrait travailler avec une filière de type plaque pour mieux maîtriser la morphologie de la mousse.
- Les mousses de mélange 80PLA-20TPS présentent une morphologie assez grossière pour des applications industrielles. Une perspective serait d'ajouter un agent compatibilisant pour améliorer l'affinité entre les deux polymères et pour voir l'influence sur les propriétés de la mousse. Le poly(acide lactique) greffé par de l'anhydride maléique ou des polymères avec des fonctions époxydes pourraient jouer ce rôle.
- Le moussage du mélange à 1 % d'amidon natif a montré une très forte nucléation et a mené à des pores de petites tailles. Dans la littérature, l'obtention de mousses nanocellulaires est de plus en plus recherchée. En règle générale, il faut ajouter peu d'agent nucléant (moins de 5 %) pour avoir des petits pores. Il faudrait donc ajouter moins d'amidon et voir l'influence sur la taille des pores.
- En raison de sa neutralité pour l'environnement, ce procédé a un avenir certain avec les biopolymères. Une piste à envisager est d'utiliser ce procédé avec un autre biopolymère.
- Une analyse par microtomographie aux rayons X permettrait de poursuivre les caractérisations morphologiques avec de l'analyse d'images en 3 dimensions pour remonter aux nombres et à la taille des pores.
- Les essais de biodégradation n'ont pas été mis en œuvre dans un environnement suffisamment contrôlé. Il faudrait donc reproduire les essais de biodégradation en suivant un strict protocole expérimental avec des conditions bien maîtrisées.

Partie modélisation

Plusieurs suites sont envisageables sur la partie modélisation :

- Ce modèle a été validé avec les résultats de SHAFI et al. en *batch* à pression constante, il faudrait le tester avec d'autres jeux de paramètres trouvés dans la littérature.
- Le modèle a montré la grande sensibilité du taux de nucléation à la tension de surface. Il serait intéressant de faire une étude de sensibilité plus profonde en faisant varier plusieurs paramètres. De plus, certaines grandeurs physiques devraient être déterminées avec rigueur.
- Le modèle développé permet de prédire le nombre et la taille des cellules en fonction des différents paramètres opératoires. De pouvoir prédire l'expansion radiale ou longitudinale de la mousse est une perspective intéressante.
- La simulation des résultats expérimentaux avec un profil de pression décroissant n'a pas été mise en œuvre, c'est donc une piste à approfondir.
- Il serait intéressant de modifier le calcul du taux de nucléation de façon à pouvoir prendre en compte les propriétés thermiques mesurables comme la cristallisation.

Bibliographie

- [Ahmed2011] J. AHMED et S. K. VARSHNEY. « [Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review](#) ». *International Journal of Food Properties* 14.1 (2011), p. 37–58 (cf. p. 11, 13).
- [Alavi1999] S. H. ALAVI, B. K. GOGOI, M. KHAN, B. J. BOWMAN et S. S. H. RIZVI. « [Structural properties of protein-stabilized starch-based supercritical fluid extrudates](#) ». *Food Research International* 32 (1999), p. 107–118 (cf. p. 100).
- [Alavi2005] S. ALAVI et S. S. H. RIZVI. « [Strategies for Enhancing Expansion in Starch-Based Microcellular Foams Produced by Supercritical Fluid Extrusion](#) ». *International Journal of Food Properties* 8.1 (2005), p. 23–34 (cf. p. 29).
- [Amass1998] W. AMASS, A. AMASS et B. TIGHE. « [A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies](#) ». *Polymer International* 47.2 (1998), p. 89–144 (cf. p. 12).
- [Arroyo2010] O. H. ARROYO, M. A. HUNEULT, B. D. FAVIS et M. N. BUREAU. « [Processing and Properties of PLA/Thermoplastic Starch/Montmorillonite Nanocomposites](#) ». *Polymer Composites* 31 (2010), p. 114–127 (cf. p. 17).
- [Auras2003] R. A. AURAS, B. HARTE, S. SELKE et R. HERNANDEZ. « [Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly\(Lactide\) Films](#) ». *Journal of Plastic Film and Sheeting* 19.2 (2003), p. 123–135 (cf. p. 63).
- [Auras2004] R. AURAS, B. HARTE et S. SELKE. « [An overview of polylactides as packaging materials](#) ». *Macromolecular Bioscience* 4.9 (2004), p. 835–864 (cf. p. 1, 11, 13–15).
- [Avérous2004] L. AVÉROUS et N. BOQUILLON. « [Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours](#) ». *Carbohydrate Polymers* 56 (2004), p. 111–122 (cf. p. 66).
- [Ayana2014] B. AYANA, S. SUIN et B. B. KHATUA. « [Highly exfoliated eco-friendly thermoplastic starch \(TPS\)/poly \(lactic acid\)\(PLA\)/clay nanocomposites using unmodified nanoclay](#) ». *Carbohydrate polymers* 110 (2014), p. 430–439 (cf. p. 17).
- [Babu2013] R. P. BABU, K. O’CONNOR et R. SEERAM. « [Current progress on bio-based polymers and their future trends](#) ». *Progress in Biomaterials* 2.1 (2013), p. 1–16 (cf. p. 11, 12).
- [Bao2006] L. BAO, J. R. DORGAN, D. KNAUSS, S. HAIT, N. S. OLIVEIRA et I. M. MARUCCHO. « [Gas permeation properties of poly\(lactic acid\) revisited](#) ». *Journal of Membrane Science* 285 (2006), p. 166–172 (cf. p. 24, 26, 69, 167).
- [Battezzore2014] D. BATTEGAZZORE, J. ALONGI et A. FRACHE. « [Poly\(lactic acid\)-Based Composites Containing Natural Fillers: Thermal, Mechanical and Barrier Properties](#) ». *Journal of Polymers and the Environment* 22.1 (2014), p. 88–98 (cf. p. 1, 17).
- [Biron1993] M. BIRON. « [Polymères alvéolaires - Présentation et propriétés](#) ». *Techniques de l’ingénieur. Plastiques et composites* AM3550 (1993), p. 1–20 (cf. p. 1, 8, 9).
- [Biron2014] M. BIRON. « [Propriétés des thermoplastiques - Tableaux comparatifs](#) ». *Techniques de l’ingénieur. Plastiques et composites* AM3306 V2 (2014), p. 1–20 (cf. p. 19).

- [Black2005] J. BLACK. *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility, Fourth Edition*. Sous la dir. de CRC PRESS. Taylor & Francis Group, 2005 (cf. p. 10).
- [Blander1975] M. BLANDER et J. L. KATZ. « [Bubble nucleation in liquids](#) ». *AIChE Journal* 21.5 (1975), p. 833–848 (cf. p. 44).
- [Bocz2016] K. BOCZ, T. TÁBI, D. VADAS, M. SAUCEAU, J. FAGES et G. MAROSI. « [Characterisation of natural fibre reinforced PLA foams prepared by supercritical CO2 assisted extrusion](#) ». *Express Polymer Letters* 10.9 (2016), p. 771–779 (cf. p. 28, 36, 68, 87, 131).
- [Breitenbach2002] J. BREITENBACH. « Melt extrusion from process to drug delivery technology ». *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics* 54 (2002), p. 107–117 (cf. p. 30).
- [Cai1996] H. CAI, V. DAVE, R. A. GROSS et S. P. MCCARTHY. « [Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly\(lactic acid\)](#) ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 34.16 (1996), p. 2701–2708 (cf. p. 85).
- [Carus2017] M. CARUS et F. AESCHELMANN. *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities and Trends 2016 – 2021*. 2017. URL : www.european-bioplastics.org/market (cf. p. 10, 12).
- [Chandra1998] R. CHANDRA et R. RUSTGI. « [Biodegradable Polymers](#) ». *Progress in Polymer Science* 23.97 (1998), p. 1273–1335 (cf. p. 9).
- [Chatain1993] M. CHATAIN. « Comportements physique et thermomécanique des plastiques ». *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites* A3110 (1993), p. 1–57 (cf. p. 7).
- [Chauvet2017a] M. CHAUVET, M. SAUCEAU, F. BAILLON et J. FAGES. « [Mastering the structure of PLA foams made with extrusion assisted by supercritical CO 2](#) ». *Journal of Applied Polymer Science* 134.28 (2017), 45067(1–10) (cf. p. 77, 172).
- [Chauvet2017b] M. CHAUVET, M. SAUCEAU et J. FAGES. « Extrusion assisted by supercritical CO2: A review on its application to biopolymers ». *The Journal of Supercritical Fluids* 120 (2017), p. 408–420 (cf. p. 27, 31, 33, 37–39, 42, 171).
- [Chen2006] K. H. J. CHEN et S. S. H. RIZVI. « [Measurement and prediction of solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in starch-water mixtures at elevated pressures](#) ». *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 44 (2006), p. 607–621 (cf. p. 71).
- [Cho2010] K. Y. CHO et S. S. H. RIZVI. « [New generation of healthy snack food by supercritical fluid extrusion](#) ». *Journal of Food Processing and Preservation* 34.2 (2010), p. 192–218 (cf. p. 39).
- [Cink2005] K. CINK, J.C. SMITH, J. NANGERONI et J. R. RANDALL. « Extruded polylactide foams blown with carbon dioxide ». *WO Patent App. PCT/US2005/009892* (2005) (cf. p. 32).
- [Common2014] A. COMMON, E. RODIER, M. SAUCEAU et J. FAGES. « [Flow and mixing efficiency characterisation in a CO2-assisted single-screw extrusion process by residence time distribution using Raman spectroscopy](#) ». *Chemical Engineering Research and Design* 92.7 (2014), p. 1210–1218 (cf. p. 28).
- [Common2015] A. COMMON, M. SAUCEAU, E. RODIER, J.-J. LETOURNEAU et J. FAGES. « [Capillary rheometry of a binary mixture polymer/CO2 in a single screw extruder](#) ». *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 93 (2015), p. 21–26 (cf. p. 28).
- [Ehrenstein2000] G. W. EHRENSTEIN et F. MONTAGNE. *Matériaux polymères, structure, propriétés et applications*. Hermes Science Publications, 2000 (cf. p. 7).
- [Eriksen2014] M. ERIKSEN, L. C. M. LEBRETON, H. S. CARSON, M. THIEL, C. J. MOORE, J. C. BORERRO, F. GALGANI, P. G. RYAN et J. REISSER. « [Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea](#) ». *PLoS ONE* 9.12 (2014), p. 1–15 (cf. p. 8).
- [Fischer1973] E. W. FISCHER, H. J. STERZEL et G. WEGNER. « Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions ». *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* 251.11 (1973), p. 980–990 (cf. p. 64).

-
- [Fontanille2009] M. FONTANILLE et Y. GNANOU. « Structure morphologique des polymères ». *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites* AM 3 038 (2009), p. 1–18 (cf. p. 7).
- [Forssell1997] Pirkko M. FORSELL, Jaana M. MIKKILÄ, Graham K. MOATES et Roger PARKER. « Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch ». *Carbohydrate Polymers* 34.4 (1997), p. 275–282 (cf. p. 102).
- [Fredriksson1998] H. FREDRIKSSON, J. SILVERIO, R. ANDERSSON, A.-C. ELIASSON et P. ÅMAN. « The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches ». *Carbohydrate Polymers* 35.3-4 (1998), p. 119–134 (cf. p. 102).
- [Gibbs1961] J. W. GIBBS. *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Volume 1*. Dover Publications Inc., 1961 (cf. p. 43).
- [Gunatillake2003] P. A. GUNATILLAKE, R. ADHIKARI et N. GADEGAARD. « Biodegradable synthetic polymers for tissue engineering ». *European Cells and Materials* 5 (2003), p. 1–16 (cf. p. 11).
- [Gupta2007] B. GUPTA, N. REVAGADE et J. HILBORN. « Poly(lactic acid) fiber: An overview ». *Progress in Polymer Science* 32.4 (2007), p. 455–482 (cf. p. 13, 87).
- [Halden2010] R. U. HALDEN. « Plastics and Health Risks ». *Annual Review of Public Health* 31.1 (2010), p. 179–194 (cf. p. 1).
- [Han1976] C. D. HAN, Y. W. KIM et K. D. MALHOTRA. « A study of foam extrusion using a chemical blowing agent ». *Journal of Applied Polymer Science* 20.6 (1976), p. 1583–1595 (cf. p. 31).
- [Hao2008] A. HAO, Y. GENG, Q. XU, Z. LU et L. YU. « Study of different effects on foaming process of biodegradable PLA/starch composites in supercritical/compressed carbon dioxide ». *Journal of Applied Polymer Science* 109.4 (2008), p. 2679–2686 (cf. p. 18).
- [Hicsasmaz2003] Z. HICSASMAZ, E. DOGAN, C. CHU et S. S. H. RIZVI. « Leavened dough processing by supercritical fluid extrusion (SCFX) ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51.21 (2003), p. 6191–6197 (cf. p. 37).
- [Hottle2013] T. A. HOTTLE, M. M. BILEC et A. E. LANDIS. « Sustainability assessments of bio-based polymers ». *Polymer Degradation and Stability* 98.9 (2013), p. 1898–1907 (cf. p. 11, 12).
- [Huang1995] S. J. HUANG. « Polymer Waste Management—Biodegradation, Incineration, and Recycling ». *Journal of Macromolecular Science, Part A* 32.4 (1995), p. 593–597 (cf. p. 1).
- [Huneault2007] M. A. HUNEULT et H. LI. « Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends ». *Polymer* 48.1 (2007), p. 270–280 (cf. p. 17).
- [Iovino2008] R. IOVINO, R. ZULLO, M. A. RAO, L. CASSAR et L. GIANFREDA. « Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions ». *Polymer Degradation and Stability* 93.1 (2008), p. 147–157 (cf. p. 1, 18).
- [Jacobsen1996] S. JACOBSEN et H. G. FRITZ. « Filling of Poly (Lactic Acid) With Native Starch ». *Polymer engineering and science* 3.22 (1996), p. 2799–2804 (cf. p. 17).
- [Jalali2017] A. JALALI, S. SHAHBIKIAN, M. A. HUNEULT et S. ELKOUN. « Effect of molecular weight on the shear-induced crystallization of poly(lactic acid) ». *Polymer* 112 (2017), p. 393–401 (cf. p. 86–88).
- [Jarroux2008] N. JARROUX. « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. » *Technique de l'Ingénieur* AM 3 580 (2008), p. 1–16 (cf. p. 10, 12, 15).
- [Jiang2011] G. JIANG, H.-X. HUANG et Z.-K. CHEN. « Microstructure and thermal behavior of polylactide/clay nanocomposites melt compounded under supercritical CO₂ ». *Advances in Polymer Technology* 30.3 (sept. 2011), p. 174–182 (cf. p. 34).

- [Jing2015] X. JING, H.-Y. MI, T. CORDIE, M. SALICK, X.-F. PENG et L.-S. TURNG. « Fabrication of Porous Poly(ϵ -caprolactone) Scaffolds Containing Chitosan Nanofibers by Combining Extrusion Foaming, Leaching, and Freeze-Drying Methods ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.46 (2015), p. 17909–17918 (cf. p. 40).
- [Jordan2016] J. JORDAN. *Plastic Foams - Demand and Sales Forecasts, Market Share, Market Size, Market Leaders*. 2016. URL : <https://www.freedoniagroup.com/Plastic-Foams.html> (cf. p. 54).
- [Kasih2009] M. KASIH. « Innovative Application of Supercritical Fluid Extrusion (SCFX) in Yeast Free Bread Production. » Thèse de doct. Cornell University, 2009 (cf. p. 37).
- [Ke2000] T. KE et X. SUN. « Physical properties of poly(lactic acid) and starch composites with various blending ratios ». *Cereal Chemistry* 77.6 (2000), p. 761–768 (cf. p. 133).
- [Keshtkar2014] M. KESHTKAR, M. NOFAR, Chul B. PARK et P.J. CARREAU. « Extruded PLA/clay nanocomposite foams blown with supercritical CO₂ ». *Polymer* 55.16 (août 2014), p. 4077–4090 (cf. p. 28, 34, 69).
- [Kuo2015] C.-C. KUO, L.-C. LIU, W.-C. LIANG, H.-C. LIU et C.-M. CHEN. « Preparation of polylactic acid (PLA) foams with supercritical carbon dioxide and their applications for reflectors of white light-emitting diode (LED) lamps ». *Materials Research Bulletin* 67 (2015), p. 170–175 (cf. p. 36).
- [Larsen2013] Å. LARSEN et C. NELDIN. « Physical extruder foaming of poly(lactic acid)-processing and foam properties ». *Polymer Engineering & Science* 53.5 (mai 2013), p. 941–949 (cf. p. 34).
- [Lasprilla2012] A. J. R. LASPRILLA, G. A. R. MARTINEZ, B. H. LUNELLI, A. L. JARDINI et R. M. FILHO. « Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices - a review. » *Biotechnology advances* 30.1 (2012), p. 321–328 (cf. p. 13, 15).
- [Le Moigne2014] N. LE MOIGNE, M. SAUCEAU, M. BENYAKHLEF, R. JEMAI, J.-C. BENEZET, E. RODIER, J.-M. LOPEZ-CUESTA et J. FAGES. « Foaming of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organo-clays nano-biocomposites by a continuous supercritical CO₂ assisted extrusion process ». *European Polymer Journal* 61 (2014), p. 157–171 (cf. p. 28, 37).
- [Lee1999] E. Y. LEE, G.-H. RYU et S.-T. LIM. « Effects of Processing Parameters on Physical Properties of Corn Starch Extrudates Expanded Using Supercritical CO₂ Injection ». *Cereal Chemistry* 76.1 (1999), p. 63–69 (cf. p. 99).
- [Lee2005] J. W. S. LEE, K. WANG et C. B. PARK. « Challenge to Extrusion of Low-Density Microcellular Polycarbonate Foams Using Supercritical Carbon Dioxide ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.1 (jan. 2005), p. 92–99 (cf. p. 28–30, 81, 83).
- [Lee2008] S. T. LEE, L. KAREKO et J. JUN. « Study of Thermoplastic PLA Foam Extrusion ». *Journal of Cellular Plastics* 44.4 (juil. 2008), p. 293–305 (cf. p. 32).
- [Leung2006] S. N. LEUNG, C. B. PARK, D. XU, H. LI et R. G. FENTON. « Computer simulation of bubble-growth phenomena in foaming ». *Industrial and Engineering Chemistry Research* 45.23 (2006), p. 7823–7831 (cf. p. 45, 47, 148, 149, 165).
- [Li2006] G. LI, H. LI, L. S. TURNG, S. GONG et C. ZHANG. « Measurement of gas solubility and diffusivity in polylactide ». *Fluid Phase Equilibria* 246 (2006), p. 158–166 (cf. p. 24).
- [Li2008] H. LI et M. A. HUNEAULT. « Crystallization of PLA/Thermoplastic Starch Blends ». *International Polymer Processing* 23.5 (2008), p. 412–418 (cf. p. 122).
- [Li2011a] G. LI, P. SARAZIN, W. J. ORTS, S. H. IMAM et B. D. FAVIS. « Biodegradation of Thermoplastic Starch and its Blends with Poly(lactic acid) and Polyethylene: Influence of Morphology ». *Macromolecular Chemistry and Physics* 212.11 (2011), p. 1147–1154 (cf. p. 17).

-
- [Li2011b] H. LI et M. A. HUNEALUT. « Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends ». *Journal of Applied Polymer Science* 119 (2011), p. 2439–2448 (cf. p. 116).
- [Lim2008] L.-T. LIM, R. AURAS et M. RUBINO. « Processing technologies for poly(lactic acid) ». *Progress in Polymer Science* 33.8 (août 2008), p. 820–852 (cf. p. 13, 14, 85, 88).
- [Lu2009] D. R. LU, C. M. XIAO et S. J. XU. « Starch-based completely biodegradable polymer materials ». *Express Polymer Letters* 3.6 (2009), p. 366–375 (cf. p. 15–17).
- [Lv2015] S. LV, J. GU, J. CAO, H. TAN et Y. ZHANG. « Effect of annealing on the thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends ». *International Journal of Biological Macromolecules* 74 (2015), p. 297–303 (cf. p. 63).
- [Lyons2007] J. G. LYONS, M. HALLINAN, J. E. KENNEDY, D. M. DEVINE, L. M. GEEVER, P. BLACKIE et C. L. HIGGINBOTHAM. « Preparation of monolithic matrices for oral drug delivery using a supercritical fluid assisted hot melt extrusion process. » *International journal of pharmaceutics* 329.1-2 (2007), p. 62–71 (cf. p. 40).
- [Mahmood2014] S. H. MAHMOOD, M. KESHTKAR et C. B. PARK. « Determination of carbon dioxide solubility in polylactide acid with accurate PVT properties ». *Journal of Chemical Thermodynamics* 70 (2014), p. 13–23 (cf. p. 24, 25, 69, 70, 167).
- [Manoi2008] K. MANOI et S. S. H. RIZVI. « Rheological characterizations of texturized whey protein concentrate-based powders produced by reactive supercritical fluid extrusion ». *Food Research International* 41.8 (2008), p. 786–796 (cf. p. 39).
- [Manoi2009] K. MANOI et S. S. H. RIZVI. « Physicochemical changes in whey protein concentrate texturized by reactive supercritical fluid extrusion ». *Journal of Food Engineering* 95.4 (2009), p. 627–635 (cf. p. 39).
- [Mao2006] D. MAO, J. R. EDWARDS et A. HARVEY. « Prediction of foam growth and its nucleation in free and limited expansion ». *Chemical Engineering Science* 61.6 (2006), p. 1836–1845 (cf. p. 51, 52, 148, 151, 159, 160).
- [Martin2001] O. MARTIN et L. AVÉROUS. « Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems ». *Polymer* 42 (2001), p. 6209–6219 (cf. p. 17, 119).
- [Matuana2010] L. M. MATUANA et C. A. DIAZ. « Study of Cell Nucleation in Microcellular Poly(lactic acid) Foamed with Supercritical CO₂ through a Continuous-Extrusion Process ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.5 (2010), p. 2186–2193 (cf. p. 28, 34).
- [Matuana2013] L. M. MATUANA et C. A. DIAZ. « Strategy To Produce Microcellular Foamed Poly(lactic acid)/Wood-Flour Composites in a Continuous Extrusion Process ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.34 (août 2013), p. 12032–12040 (cf. p. 27, 28, 35).
- [Mihai2007] M. MIHAI, M. A. HUNEALUT, B. D. FAVIS et H. LI. « Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends ». *Macromolecular bioscience* 7.7 (juil. 2007), p. 907–20 (cf. p. 28, 32, 34, 35, 54, 87, 112, 115, 117, 122, 145).
- [Mihai2009] M. MIHAI, M. A. HUNEALUT et B. D. FAVIS. « Crystallinity development in cellular poly(lactic acid) in the presence of supercritical carbon dioxide ». *Journal of Applied Polymer Science* 113.5 (2009), p. 2920–2932 (cf. p. 28, 32, 88).
- [Mihai2010] M. MIHAI, M. A. HUNEALUT et B. D. FAVIS. « Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid) ». *Polymer Engineering & Science* 50.3 (mar. 2010), p. 629–642 (cf. p. 28, 32, 88, 89, 93).
- [Muljana2011] H. MULJANA, F. PICCHIONI, H. J. HEERES et L.P.B.M. JANSSEN. « Experimental and Modeling Studies on the Solubility of Sub- and Supercritical Carbon Dioxide (scCO₂) in Potato Starch and Derivatives ». *Polymer Engineering and Science* 51 (2011), p. 28–36 (cf. p. 24, 26, 71, 73).
- [Mustapha2012] N. A. MUSTAPHA, K. RUTTARATTANAMONGKOL et S. S. H. RIZVI. « The effects of supercritical fluid extrusion process on surface hydrophobicity of whey protein concentrate

- and its relation to storage and heat stability of concentrated emulsions ». *Food Research International* 48.2 (2012), p. 470–477 (cf. p. 39).
- [Naguib2002] H. E. NAGUIB, C. B. PARK, U. PANZER et N. REICHEL. « Strategies for Achieving Ultra Low-Density Polypropylene Foams ». *Polymer Engineering and Science* 42.7 (2002), p. 1481–1492 (cf. p. 2).
- [Naguib2004] H. E. NAGUIB, C. B. PARK et N. REICHEL. « Fundamental foaming mechanisms governing the volume expansion of extruded polypropylene foams ». *Journal of Applied Polymer Science* 91.4 (2004), p. 2661–2668 (cf. p. 29, 90, 95).
- [Nagy2012] Z. K. NAGY, M. SAUCEAU, K. NYÚL, E. RODIER, B. VAJNA, G. MAROSI et J. FAGES. « Use of supercritical CO₂-aided and conventional melt extrusion for enhancing the dissolution rate of an active pharmaceutical ingredient ». *Polymers for Advanced Technologies* 23.5 (2012), p. 909–918 (cf. p. 28, 40).
- [Nair2007] L. S. NAIR et C. T. LAURENCIN. « Biodegradable polymers as biomaterials ». *Progress in Polymer Science* 32.8-9 (2007), p. 762–798 (cf. p. 12).
- [Nalawade2006] S. P. NALAWADE, F. PICCHIONI et L. P.B.M. JANSSEN. « Supercritical carbon dioxide as a green solvent for processing polymer melts: Processing aspects and applications ». *Progress in Polymer Science* 31.1 (2006), p. 19–43 (cf. p. 22–24).
- [Naudin1995] C.-A. NAUDIN. « Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères ». *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites* A3035 (1995), p. 1–16 (cf. p. 6).
- [Nigen2006] S. NIGEN. *Technologie de l'extrusion*. L'Usine Nouvelle - Dunod, 2006 (cf. p. 6, 7, 19).
- [Nikitine2009] C. NIKITINE, E. RODIER, M. SAUCEAU et J. FAGES. « Residence time distribution of a pharmaceutical grade polymer melt in a single screw extrusion process ». *Chemical Engineering Research and Design* 87.6 (2009), p. 809–816 (cf. p. 28).
- [Nikitine2010] C. NIKITINE, E. RODIER, M. SAUCEAU, J.-J. LETOURNEAU et J. FAGES. « Controlling the Structure of a Porous Polymer by Coupling Supercritical CO₂ and Single Screw Extrusion Process ». *Journal of Applied Polymer Science* 115.2 (2010), p. 981–990 (cf. p. 40).
- [Ning2008] W. NING, Y. JIUGAO et M. XIAOFEL. « Preparation and Characterization of Compatible Thermoplastic Dry Starch/Poly(lactic acid) ». *Polymer Composites* 29 (2008), p. 551–559 (cf. p. 17).
- [NIST2016] NIST. *Carbon dioxide, NIST Chemistry WebBook*. 2016. URL : <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=124-38-9> (cf. p. 61, 62).
- [Nofar2014a] M. NOFAR, A. AMELI et C. B. PARK. « The Thermal Behavior of Polylactide with Different D-Lactide Content in the Presence of Dissolved CO₂ ». *Macromolecular Materials and Engineering* 299.10 (2014), p. 1232–1239 (cf. p. 24, 87).
- [Nofar2014b] M. NOFAR et C. B. PARK. « Poly (lactic acid) foaming ». *Progress in Polymer Science* 39.10 (2014), p. 1721–1741 (cf. p. 1, 12, 31, 34, 88).
- [Nofar2016] M. NOFAR. « Effects of nano-/micro-sized additives and the corresponding induced crystallinity on the extrusion foaming behavior of PLA using supercritical CO₂ ». *Materials & Design* 101 (2016), p. 24–34 (cf. p. 35, 130).
- [Ohshima2014] M. OHSHIMA. « Chapter 8, Polymeric Foaming Simulation and Visual Observation: Batch and Continuous ». *Foam Extrusion - Principles and Practice, Edited by S.-T. Lee and Chul B. Park*. 2014, p. 239–266 (cf. p. 49).
- [Pantani2010] R. PANTANI, F. DE SANTIS, a. SORRENTINO, F. DE MAIO et G. TITOMANLIO. « Crystallization kinetics of virgin and processed poly(lactic acid) ». *Polymer Degradation and Stability* 95.7 (2010), p. 1148–1159 (cf. p. 14).

-
- [Paraman2012] I. PARAMAN, M. E. WAGNER et S. S. H. RIZVI. « [Micronutrient and Protein-Fortified Whole Grain Puffed Rice Made by Supercritical Fluid Extrusion](#) ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (2012), p. 11188–11194 (cf. p. 37).
- [Paraman2013] I. PARAMAN, S. SUPRIYADI, M. E. WAGNER et S. S. H. RIZVI. « [Prebiotic fibre-incorporated whey protein crisps processed by supercritical fluid extrusion](#) ». *International Journal of Food Science and Technology* 48 (2013), p. 2193–2199 (cf. p. 37).
- [Park1995] C. B. PARK, D. F. BALDWIN et N. P. SUH. « [Effect of the pressure drop rate on cell nucleation in continuous processing of microcellular polymers](#) ». *Polymer Engineering Science* 35.5 (1995), p. 432–440 (cf. p. 29).
- [Park1997] C. B. PARK, A. H. BEHRAVESH et R. D. VENTER. « [A Strategy for the Suppression of Cell Coalescence in the Extrusion of Microcellular High-Impact Polystyrene Foams](#) ». *Polymeric Foams: Science and Technology*. Sous la dir. de K. KHEMANI. ACS Symposium Series, 1997, p. 115–129 (cf. p. 29).
- [Park1998] C. B. PARK, A. H. BEHRAVESH et R. D. VENTER. « [Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂](#) ». *Polymer Engineering and Science* 38.11 (1998), p. 1812–1823 (cf. p. 29, 62).
- [Park2000] J. W. PARK, S. S. IM, S. H. KIM et Y. H. KIM. « [Biodegradable Polymer Blends of Poly\(L-lactic acid\) and Gelatinized Starch](#) ». *Polymer Engineering and Science* 40.12 (2000), p. 2539–2550 (cf. p. 17).
- [Park2005] C. B. PARK, V. PADAREVA, P. C. LEE et H. E. NAGUIB. « [Extruded open-celled LDPE-based foams using non-homogeneous melt structure](#) ». *Journal of Polymer Engineering* 25.3 (2005), p. 239–260 (cf. p. 29).
- [Perrut1999] M. PERRUT. « Extraction par fluide supercritique ». *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés J 2 770* (1999), p. 1–12 (cf. p. 2, 22).
- [Pilla2009] S. PILLA, S. G. KIM, G. K. AUER, S. GONG et C. B. PARK. « [Microcellular Extrusion-Foaming of Polylactide with Chain-Extender](#) ». *Polymer Engineering & Science* 49.8 (2009), p. 1653–1660 (cf. p. 28, 34).
- [Pilla2010] S. PILLA, S. G. KIM, G. K. AUER, S. GONG et C. B. PARK. « [Microcellular extrusion foaming of poly\(lactide\)/poly\(butylene adipate-co-terephthalate\) blends](#) ». *Materials Science and Engineering: C* 30.2 (jan. 2010), p. 255–262 (cf. p. 28, 35).
- [PlasticsEurope2015] PLASTICSEUROPE. *Plastics – The Facts 2014/2015*. 2015. URL : <http://www.plasticseurope.org/information-centre/publications.aspx> (cf. p. 8).
- [Preechawong2005] D. PREECHAWONG, M. PEESAN, P. SUPAPHOL et R. RUJIRAVANIT. « [Preparation and characterization of starch/poly\(L-lactic acid\) hybrid foams](#) ». *Carbohydrate Polymers* 59 (2005), p. 329–337 (cf. p. 18).
- [Quinquet1988] S. QUINQUENET, C. GRABIELLE-MADELMONT, M. OLLIVON et M. SERPELONI. « [Influence of water on pure sorbitol polymorphism](#) ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 84.8 (1988), p. 2609–2618 (cf. p. 65).
- [Ramesh2014] N.S. RAMESH. « Chapter 7, Foam Growth in Polymers ». *Foam Extrusion - Principles and Practice, Edited by S.-T. Lee and Chul B. Park*. 2014, p. 213–237 (cf. p. 44, 45).
- [Rauwendaal2001] C. RAUWENDAAL. « Functional Process Analysis ». *Polymer Extrusion - 4th Edition*. 2001. Chap. 7, p. 210–414 (cf. p. 62).
- [Reigner2007] J. REIGNER, R. GENDRON et M. F. CHAMPAGNE. « Extrusion foaming of poly(lactic acid) blown with CO₂ : Toward 100 % green material ». *Cellular Polymers* 26.2 (2007), p. 83–115 (cf. p. 32, 34).
- [Rizvi1992] S. S. H. RIZVI et S. J. MULVANEY. « Extrusion processing with supercritical fluids ». *US Patent 5,120,559* (1992) (cf. p. 99).

- [Rizvi1995] S. S. H. RIZVI, S. J. MULVANEY et A. S. SOKHEY. « [The combined application of supercritical fluid and extrusion technology](#) ». *Trends in Food Science & Technology* 6.7 (1995), p. 232–240 (cf. p. 28).
- [Ruiz2015] J. A. R. RUIZ, M. VINCENT, J.-F. AGASSANT, T. SADIK, C. PILLON et C. CARROT. « [Polymer Foaming With Chemical Blowing Agents: Experiment and Modeling](#) ». *Polymer Engineering and Science* 55 (2015), p. 2018–2029 (cf. p. 2).
- [Ruttarattanamongkol2011] K. RUTTARATTANAMONGKOL, M. E. WAGNER et S. S. H. RIZVI. « [Properties of yeast free bread produced by supercritical fluid extrusion \(SCFX\) and vacuum baking](#) ». *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 12.4 (2011), p. 542–550 (cf. p. 37).
- [Ruttarattanamongkol2015] K. RUTTARATTANAMONGKOL, M. NOR AFIZAH et S. S. H. RIZVI. « [Stability and rheological properties of corn oil and butter oil emulsions stabilized with texturized whey proteins by supercritical fluid extrusion](#) ». *Journal of Food Engineering* 166 (2015), p. 139–147 (cf. p. 39).
- [Sabir2009] M. I. SABIR, X. XU et L. LI. « [A review on biodegradable polymeric materials for bone tissue engineering applications](#) ». *Journal of Materials Science* 44.21 (2009), p. 5713–5724 (cf. p. 11).
- [Salerno2015] A. SALERNO et C. DOMINGO PASCUAL. « [Bio-based polymers, supercritical fluids and tissue engineering](#) ». *Process Biochemistry* 50.5 (2015), p. 826–838 (cf. p. 11).
- [Sansone2014] L. F. SANSONE. « Chapter 9, Process Design for Thermoplastic Foam Extrusion ». *Foam Extrusion - Principles and Practice, Edited by S.-T. Lee and Chul B. Park*. 2014, p. 267–292 (cf. p. 2).
- [Sarikhani2015] K. SARIKHANI, K. JEDDI, R. B. THOMPSON, C. B. PARK et P. CHEN. « [Effect of pressure and temperature on interfacial tension of poly lactic acid melt in supercritical carbon dioxide](#) ». *Thermochimica Acta* 609 (2015), p. 1–6 (cf. p. 24, 74, 167).
- [Sauceau2011] M. SAUCEAU, J. FAGES, A. COMMON, C. NIKITINE et E. RODIER. « [New challenges in polymer foaming: A review of extrusion processes assisted by supercritical carbon dioxide](#) ». *Progress in Polymer Science* 36.6 (juin 2011), p. 749–766 (cf. p. 2, 27, 30).
- [Sawai2002] D. SAWAI, K. TAKAHASHI, T. IMAMURA, K. NAKAMURA, T. KANAMOTO et S.-H. HYON. « [Preparation of oriented \$\beta\$ -form poly\(L-lactic acid\) by solid-state extrusion](#) ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40.1 (2002), p. 95–104 (cf. p. 88).
- [Schultz2001] J. SCHULTZ. *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*. American Chemical Society; 1 edition, 2001 (cf. p. 87).
- [ServicePulic2016] SERVICEPULIC. [Interdiction des sacs plastique à usage unique en caisse à partir de juillet 2016](#). 2016. URL : <https://www.service-public.fr/professionnels-entreprises/actualites/008384> (cf. p. 54).
- [Shafi1996] M. A. SHAFI, J. G. LEE et R. W. FLUMERFELT. « [Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing](#) ». *Polymer Engineering and Science* 36.14 (1996), p. 1950–1959 (cf. p. 47, 49–52, 148–150, 155, 156, 158, 159, 163, 167–170, 173, 174, 197, 198, 204).
- [Shafi1997a] M. A. SHAFI et R. W. FLUMERFELT. « [Initial bubble growth in polymer foam processes](#) ». *Chemical Engineering Science* 52.4 (1997), p. 627–633 (cf. p. 47, 49, 50, 148, 155, 156, 158, 159, 197, 198).
- [Shafi1997b] M. A. SHAFI, K. JOSHI et R. W. FLUMERFELT. « [Bubble size distributions in freely expanded polymer foams](#) ». *Chemical Engineering Science* 52.4 (1997), p. 635–644 (cf. p. 47, 49, 50, 148, 155, 156, 158, 159, 197, 198).
- [Shah2013] S. SHAH, S. MADDINENI, J. LU et M. A. REPKA. « [Melt extrusion with poorly soluble drugs](#) ». *International journal of pharmaceutics* 453.1 (2013), p. 233–52 (cf. p. 30).

-
- [Shao2015] Jun SHAO, Sheng XIANG, Xinchao BIAN, Jingru SUN, Gao LI et Xuesi CHEN. « Remarkable melting behavior of PLA stereocomplex in linear PLLA/PDLA blends ». *Industrial and Engineering Chemistry Research* 54.7 (2015), p. 2246–2253 (cf. p. 14, 15).
- [Sharif2014] M. K. SHARIF, S. S. H. RIZVI et I. PARAMAN. « Characterization of supercritical fluid extrusion processed rice–soy crisps fortified with micronutrients and soy protein ». *LWT - Food Science and Technology* 56.2 (2014), p. 414–420 (cf. p. 37).
- [Shen2010] L. SHEN, E. WORRELL et M. PATEL. « Present and future development in plastics from biomass ». *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 4 (2010), p. 25–40 (cf. p. 10, 11).
- [Shimoda2001] M. SHIMODA, I. TSUJIMURA, M. TANIGAKI et M. OHSHIMA. « Polymeric Foaming Simulation for Extrusion Processes ». *Journal of Cellular Plastics* 37.6 (2001), p. 517–536 (cf. p. 52, 53, 148, 149).
- [Signori2009] Francesca SIGNORI, Maria Beatrice COLTELLI et Simona BRONCO. « Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing ». *Polymer Degradation and Stability* 94.1 (2009), p. 74–82 (cf. p. 14).
- [Siracusa2008] V. SIRACUSA, P. ROCCULI, S. ROMANI et M. D. ROSA. « Biodegradable polymers for food packaging: a review ». *Trends in Food Science and Technology* 19.12 (2008), p. 634–643 (cf. p. 11).
- [Soroudi2013] A. SOROUDI et I. JAKUBOWICZ. « Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review ». *European Polymer Journal* 49.10 (2013), p. 2839–2858 (cf. p. 11).
- [Span1996] R. SPAN et W. WAGNER. « A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 25.6 (1996), p. 1509–1596 (cf. p. 61).
- [Sun2015] V. Z. SUN, I. PARAMAN et S. S. H. RIZVI. « Supercritical Fluid Extrusion of Protein Puff Made with Fruit Pomace and liquid Whey ». *Food and Bioprocess Technology* 8.8 (2015), p. 1707–1715 (cf. p. 39).
- [Taki2008] K. TAKI. « Experimental and numerical studies on the effects of pressure release rate on number density of bubbles and bubble growth in a polymeric foaming process ». *Chemical Engineering Science* 63.14 (2008), p. 3643–3653 (cf. p. 148, 149, 165).
- [Teixeira2012] E. D. M. TEIXEIRA, A. A.S. CURVELO, A. C. CORRÊA, J. M. MARCONCINI, G. M. GLENN et L. H.C. MATTOSO. « Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid) ». *Industrial Crops and Products* 37.1 (2012), p. 61–68 (cf. p. 17, 119).
- [Thompson2009] R. C. THOMPSON, C. J. MOORE, F. S. vom SAAL et S. H. SWAN. « Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364.1526 (2009), p. 2153–2166 (cf. p. 1).
- [Tomasko2009] D. L. TOMASKO, A. BURLEY, L. FENG, S. K. YEH, K. MIYAZONO, S. NIRMALKUMAR, I. KUSAKA et K. KOELLING. « Development of CO₂ for polymer foam applications ». *Journal of Supercritical Fluids* 47.3 (2009), p. 493–499 (cf. p. 167).
- [Tsutsumi2016] C. TSUTSUMI, R. WATANABE, A. TOKUMARU, N. KUWAOKA, Y. NAKAYAMA et T. SHIONO. « Effects of supercritical carbon dioxide treatment on the morphology of poly(L-lactide) ». *Journal of Applied Polymer Science* 133.39 (2016), p. 1–9 (cf. p. 87).
- [Urbanczyk2010] L. URBANCZYK, C. CALBERG, C. DETREMBLEUR, C. JÉRÔME et M. ALEXANDRE. « Batch foaming of SAN/clay nanocomposites with scCO₂: A very tunable way of controlling the cellular morphology ». *Polymer* 51.15 (2010), p. 3520–3531 (cf. p. 2).
- [Vergnes2001] B. VERGNES et M. CHAPET. « Extrusion - Procédés d'extrusion bivia ». *Technique de l'Ingénieur* AM 3 653. Traité Plastiques et Composites (2001) (cf. p. 21).

- [Vergnes2002] B. VERGNES et S. PUISSANT. « Extrusion monovis (partie 1) ». *Technique de l'Ingénieur* AM 3 650. Traité Plastiques et Composites (2002), p. 1–16 (cf. p. 19, 20, 79).
- [Vergnes2008] B. VERGNES et J.-F. AGASSANT. « Modélisation des écoulements dans les filières d'extrusion ». *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites* AM3655 (2008), p. 1–19 (cf. p. 21).
- [Verreck2005] G. VERRECK, A. DECORTE, K. HEYMANS, J. ADRIAENSEN, D. CLEEREN, A. JACOBS, D. LIU, D. TOMASKO, A. ARIEN, J. PEETERS, P. ROMBAUT, G. VAN DEN MOOTER et M. E. BREWSTER. « The effect of pressurized carbon dioxide as a temporary plasticizer and foaming agent on the hot stage extrusion process and extrudate properties of solid dispersions of itraconazole with PVP-VA 64. » *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 26.3-4 (2005), p. 349–58 (cf. p. 40).
- [Verreck2006a] G. VERRECK, A. DECORTE, K. HEYMANS, J. ADRIAENSEN, D. LIU, D. TOMASKO, A. ARIEN, J. PEETERS, G. VAN DEN MOOTER et M. E. BREWSTER. « Hot stage extrusion of p-amino salicylic acid with EC using CO₂ as a temporary plasticizer ». *International journal of pharmaceutics* 327 (2006), p. 45–50 (cf. p. 40).
- [Verreck2006b] G. VERRECK, A. DECORTE, H. LI, D. TOMASKO, A. ARIEN, J. PEETERS, P. ROMBAUT, G. VAN DEN MOOTER et M. E. BREWSTER. « The effect of pressurized carbon dioxide as a plasticizer and foaming agent on the hot melt extrusion process and extrudate properties of pharmaceutical polymers ». *The Journal of Supercritical Fluids* 38.3 (2006), p. 383–391 (cf. p. 40).
- [Verreck2007] G. VERRECK, A. DECORTE, K. HEYMANS, J. ADRIAENSEN, D. LIU, D. L. TOMASKO, A. ARIEN, J. PEETERS, P. ROMBAUT, G. VAN DEN MOOTER et M. E. BREWSTER. « The effect of supercritical CO₂ as a reversible plasticizer and foaming agent on the hot stage extrusion of itraconazole with EC 20cps ». *The Journal of Supercritical Fluids* 40.1 (2007), p. 153–162 (cf. p. 40).
- [Vigh2014] T. VIGH, M. SAUCEAU, J. FAGES, E. RODIER, I. WAGNER, P. L. SÓTI, G. MAROSI et Z. K. NAGY. « Effect of supercritical CO₂ plasticization on the degradation and residual crystallinity of melt-extruded spironolactone ». *Polymers for Advanced Technologies* 25.10 (2014), p. 1135–1144 (cf. p. 28, 30, 40).
- [Vleeshouwers1996] S. VLEESHOUWERS et H. E. H. MEIJER. « A rheological study of shear induced crystallization ». *Rheologica Acta* 35.5 (1996), p. 391–399 (cf. p. 88).
- [Wang2012] J. WANG, W. ZHU, H. ZHANG et C. B. PARK. « Continuous processing of low-density, microcellular poly(lactic acid) foams with controlled cell morphology and crystallinity ». *Chemical Engineering Science* 75 (juin 2012), p. 390–399 (cf. p. 28, 29, 34, 62, 87–89, 165).
- [Wang2014] J. WANG, Q. REN, W. ZHENG et W. ZHAI. « Improved Flame-Retardant Properties of Poly(lactic acid) Foams Using Starch as a Natural Charring Agent ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.4 (2014), p. 1422–1430 (cf. p. 18).
- [Weber2002] C. J. WEBER, V. HAUGAARD, R. FESTERSEN et G. BERTELSEN. « Production and applications of biobased packaging materials for the food industry ». *Food Additives and Contaminants* 19.sup1 (2002), p. 172–177 (cf. p. 9–11).
- [Williams2008] C. WILLIAMS et M. HILLMYER. « Polymers from Renewable Resources: A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews ». *Polymer Reviews* 48.1 (2008), p. 1–10 (cf. p. 8).
- [Wong2014] A. WONG et C. B. PARK. « Chapter 5, Fundamental Mechanisms of Cell Nucleation in Plastic Foam Processing ». *Foam Extrusion - Principles and Practice, Edited by S.-T. Lee and Chul B. Park*. 2014, p. 119–164 (cf. p. 43).
- [Wyart2007] D. WYART. « Les polymères biodégradables ». *Technique de l'Ingénieur* AM 3 579 (2007), p. 1–21 (cf. p. 16).

-
- [Xu2003] X. XU, C. B. PARK, D. XU et R. POP-ILIEV. « [Effects of Die Geometry on Cell Nucleation of PS Foams Blown With CO₂](#) ». *Polymer Engineering and Science* 43.7 (2003), p. 1378–1390 (cf. p. 29).
- [Yasuniwa2004] M. YASUNIWA, S. TSUBAKIHARA, Y. SUGIMOTO et C. NAKAFUKU. « [Thermal analysis of the double-melting behavior of poly\(L-lactic acid\)](#) ». *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 42.1 (2004), p. 25–32 (cf. p. 86).
- [Yu2008] L. YU, H. LIU, K. DEAN et L. CHEN. « [Cold Crystallization and Postmelting Crystallization of PLA Plasticized by Compressed Carbon Dioxide](#) ». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics* 46 (2008), p. 2630–2636 (cf. p. 24).
- [Zhang2007a] J.-F. ZHANG et X. SUN. « [Biodegradable foams of poly\(lactic acid\) / starch. I. Extrusion condition and cellular size distribution](#) ». *Journal of Applied Polymer Science* 106.2 (2007), p. 857–862 (cf. p. 18).
- [Zhang2007b] J.-F. ZHANG et X. SUN. « [Biodegradable foams of poly\(lactic acid\) / starch. II. Cellular structure and water resistance](#) ». *Journal of Applied Polymer Science* 106.5 (2007), p. 3058–3062 (cf. p. 18).
- [Zhang2011] J. ZHANG, G. M. RIZVI, C. B. PARK et M. M. HASAN. « [Study on cell nucleation behavior of HDPE-wood composites/supercritical CO₂ solution based on rheological properties](#) ». *Journal of Materials Science* 46.11 (2011), p. 3777–3784 (cf. p. 2, 31, 93, 94).
- [Zhang2014] Y. ZHANG, C. REMPEL et Q. LIU. « [Thermoplastic Starch Processing and Characteristics- A Review.](#) » *Critical reviews in food science and nutrition* 54.10 (2014), p. 1353–1370 (cf. p. 15, 16).
- [Zhao2014] N. ZHAO, L. H. MARK, C. ZHU, C. B. PARK, Q. LI, R. GLENN et T. R. THOMPSON. « [Foaming Poly\(vinyl alcohol\)/Microfibrillated Cellulose Composites with CO₂ and Water as Co-blowing Agents](#) ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), p. 11962–11972 (cf. p. 36).
- [Zhao2015] H. ZHAO, G. ZHAO, L.-S. TURNG et X. PENG. « [Enhancing Nanofiller Dispersion Through Prefoaming and Its Effect on the Microstructure of Microcellular Injection Molded Polylactic Acid/Clay Nanocomposites](#) ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015), p. 7122–7130 (cf. p. 35).

Table des figures

1.1	Les monomères et polymères	6
1.2	Les différentes origines des polymères biosourcés (adapté de [Weber2002] et [Jarroux2008])	10
1.3	Les différentes familles de biopolymères (adapté de [Soroudi2013])	11
1.4	La production européenne de bioplastiques d'après [Carus2017]	12
1.5	Les isomères de l'acide lactique [Ahmed2011]	13
1.6	Les méthodes de synthèse pour l'obtention d'un PLA à haut poids moléculaire [Auras2004]	14
1.7	Les isomères du lactide [Auras2004]	14
1.8	Les structures moléculaires de l'amylose et de l'amylopectine [Lu2009]	16
1.9	Des modules d'élasticité en traction (GPa) pour certains polymères et mélanges selon [Biron2014]	19
1.10	Schéma d'une extrudeuse mono-vis [Vergnes2002]	20
1.11	Les différentes configurations des extrudeuses bi-vis [Vergnes2001]	21
1.12	Diagramme de phases d'un corps pur avec T) le point triple et C) le point critique	22
1.13	La solubilité du CO ₂ dans différents PLA d'après MAHMOOD et al. [Mahmood2014] : a) 453 K, b) 463 K, c) 473 K, avec ● PLA 3001D, △ PLA 8051D et ■ PLA 4060D	25
1.14	La diffusion du CO ₂ dans le PLA d'après BAO et al. [Bao2006]	26
1.15	La solubilité du CO ₂ dans l'amidon d'après MULJANA et al. [Muljana2011]	26
1.16	Schéma d'un système expérimental [Matuana2013]	27
1.17	Schéma d'un système d'extrusion tandem utilisé par PARK et al. [Keshtkar2014 ; Lee2005 ; Wang2012]	28
1.18	L'influence de la température de filière sur le taux d'expansion et la teneur en cellules ouvertes LEE et al. [Lee2005]	30
1.19	Condition de la limite de perte de gaz d'après RAMESH [Ramesh2014]	45
1.20	La taille des bulles obtenue par LEUNG et al. [Leung2006]	47
1.21	Schéma de la nucléation et de la croissance simultanées des bulles, adapté de OHSHIMA [Ohshima2014]	49
1.22	Représentation du volume d'influence [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b]	50
1.23	La taille des bulles et la concentration obtenues par MAO et al. [Mao2006]	52
1.24	Le découpage de la filière d'après SHIMODA et al. [Shimoda2001]	53
1.25	La taille des bulles obtenue par SHIMODA et al. [Shimoda2001]	53
2.1	Le profil de la vis BC21	57
2.2	Le système expérimental utilisé	59
2.3	Une représentation schématique de la filière	60
2.4	Analyse calorimétrique en DSC du PLA : 1 ^{er} cycle de chauffe	64
2.5	Analyse calorimétrique en DSC du PLA : 2 ^{ème} cycle de chauffe	65
2.6	Analyse calorimétrique en DSC de l'amidon natif	65

2.7	Analyse calorimétrique en DSC du TPS	66
2.8	Analyse calorimétrique en MDSC du TPS	66
2.9	Le profil de température réalisé en MDSC sur l'échantillon	67
2.10	Le rhéomètre utilisé	68
2.11	La solubilité en fonction de la pression pour le PLA 3001D d'après MAHMOOD et al. [Mahmood2014]	70
2.12	$\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ pour le PLA	71
2.13	Solubilité du CO ₂ dans l'amidon de pomme de terre en fonction de la pression d'après MULJANA et al. [Muljana2011]	73
2.14	$\ln(k)$ en fonction de $(1/T)$ pour l'amidon	73
2.15	La tension interfaciale entre le PLA et le CO ₂ à différentes températures et pressions d'après SARIKHANI et al. [Sarikhani2015]	74
2.16	La tension interfaciale entre le PLA et le CO ₂ à différentes pressions à T=103 °C	75
3.1	La pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA	78
3.2	La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	80
3.3	L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	81
3.4	La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	82
3.5	La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	82
3.6	La teneur en porosité ouverte pour deux échantillons de PLA après découpage	84
3.7	Le gonflement de deux échantillons de PLA placés dans une enceinte sous vide	84
3.8	Schéma explicatif du gonflement sous-vide	85
3.9	Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon PLA_111_3	85
3.10	Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon PLA_102_3,5	86
3.11	Diffractogrammes aux rayons X pour différentes mousses de PLA	88
3.12	Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	90
3.13	L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	91
3.14	L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA. Voir table 3.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	91
3.15	Microphotographies des mousses de PLA en fonction de la température finale	92
3.16	La dépressurisation dans la filière et la pression de saturation en fonction de la distance dans la filière pour différentes mousses de PLA	93
3.17	Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA	94
3.18	Un essai de reproductibilité d'extrusion moussage avec le PLA	96
3.19	La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	99
3.20	L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	100
3.21	La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	101
3.22	La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	101

3.23	Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon TPS_105_1	102
3.24	Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	103
3.25	L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	104
3.26	L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	104
3.27	Microphotographies des mousses de TPS en fonction de la température finale	105
3.28	Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de TPS. Voir table 3.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	106
3.29	Le changement de phénoménologie pour les mousses de PLA	107
4.1	Évolution de la pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS	110
4.2	Microphotographies des mousses 80PLA-20TPS en fonction de la température finale	113
4.3	Microphotographies des mousses 50PLA-50TPS en fonction de la température finale	114
4.4	La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	115
4.5	L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	116
4.6	La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	118
4.7	La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	118
4.8	Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 80PLA-20TPS_104_3	120
4.9	Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 80PLA-20TPS_86_4,5	120
4.10	Le cycle 1 en MDSC pour l'échantillon 50PLA-50TPS_95_3	121
4.11	Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	123
4.12	L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	124
4.13	L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	125
4.14	Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / TPS. Voir table 4.2 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	126
4.15	La pression en amont de la filière en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon	128
4.16	La porosité totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	130
4.17	L'expansion totale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	131
4.18	La teneur en porosité ouverte en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	132

4.19	La teneur en cellules ouvertes en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	132
4.20	Le rapport d'expansion en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	134
4.21	L'expansion radiale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	135
4.22	L'expansion longitudinale en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	136
4.23	Microphotographies des mousses 99PLA-1St en fonction de la température finale	137
4.24	Microphotographies des mousses 98PLA-2St en fonction de la température finale	138
4.25	Microphotographies des mousses 95PLA-5St en fonction de la température finale	139
4.26	Le module d'élasticité spécifique en fonction de la température finale pour les mousses de PLA / amidon natif. Voir table 4.5 pour avoir plus d'informations sur les conditions opératoires.	140
4.27	Le module spécifique d'élasticité des mousses industrielles lors des essais de compression	141
4.28	L'installation des serres	142
4.29	L'aspect des échantillons enterrés à l'extérieur après l'essai de dégradation	143
4.30	L'aspect des échantillons enterrés à l'intérieur après l'essai de dégradation	144
4.31	Le changement de phénoménologie pour les mousses PLA / amidon plastifié ou natif	145
5.1	Représentation de la pression de la phase dispersée (les bulles de gaz) et de la phase continue (le polymère fondu) selon [Leung2006 ; Shafi1996 ; Taki2008] . . .	149
5.2	L'apparition des populations en fonction du temps avec la pression constante . .	152
5.3	Le découpage en pression lorsqu'un profil de pression décroissant est appliqué . .	153
5.4	Organigramme de l'algorithme fonctionnel	154
5.5	Représentation schématique de la croissance des bulles pendant l'étape de croissance	157
5.6	Taille des bulles à l'équilibre	159
5.7	Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)	160
5.8	Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)	161
5.9	(a) Les taux de nucléation en fonction du temps, (b) le volume d'influence restant en fonction du temps, (c) le nombre de bulles cumulé en fonction du rayon des bulles, (d) le nombre de nouvelles bulles en fonction du rayon des bulles	161
5.10	Taille des bulles à l'équilibre	162
5.11	Les différents profils choisis pour la pression décroissante. (a) Profil 1, (b) Profil 2, (c) Profil 3, (d) Profil 4	164
5.12	Taille des bulles à l'équilibre en fonction du profil de pression appliqué	165
5.13	Microphotographie MEB de l'échantillon PLA_103_3,5	166
5.14	Évolution en fonction de l'âge de la bulle : (a) Les rayons des bulles, (b) la pression dans la bulle lors de son apparition, (c) la concentration en gaz (C_a concentration moyenne et c_R concentration des bulles)	168

5.15	(a) Les taux de nucléation en fonction du temps, (b) le volume d'influence restant en fonction du temps, (c) le nombre de bulles cumulé en fonction du rayon des bulles, (d) le nombre de nouvelles bulles en fonction du rayon des bulles	169
A.1	Représentation du volume d'influence [Shafi1996; Shafi1997a; Shafi1997b]	198

Liste des tableaux

1.1	Les modules selon le type de sollicitation	8
1.2	Les propriétés de certains PLLA et PDLA d'après [Shao2015] : L faisant référence au PLLA et D faisant référence au PDLA, le chiffre après L ou D étant le poids moléculaire moyen. <i>code</i> faisant référence au type d'échantillon, M_n le poids moléculaires moyen en nombre, <i>PDI</i> la distributions de masse moléculaire, T_m la température de fusion et ΔH_m l'enthalpie de fusion	15
1.3	Comparaisons entre les différents procédés de mise en forme de particules [Nalawade2006]	23
1.4	Les conditions d'extrusion assisté par CO ₂ -sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables pour des applications dans la plasturgie d'après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]	33
1.5	Les conditions d'extrusion assisté par CO ₂ -sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables pour le milieu de l'agro-alimentaire d'après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]	38
1.6	Les conditions d'extrusion assisté par CO ₂ -sc pour le moussage de différents polymères biosourcés et/ou biodégradables dans le milieu du médical d'après CHAUVET et al. [Chauvet2017b]	42
2.1	Les propriétés du PLA fourni par NaturePlast	56
2.2	Les propriétés de l'amidon thermoplastique fourni par NaturePlast	57
2.3	La réalisation de masterbatch pour les mélanges PLA / TPS et avec 10 % d'amidon	58
2.4	Les caractéristiques géométriques de l'extrudeuse	58
2.5	Les valeurs $\ln(k)$ et $(1/T)$ calculé pour le PLA	70
2.6	Les valeurs trouvées pour ΔH_s et k_0 à l'aide de la régression linéaire pour le PLA	71
2.7	Les valeurs $\ln(k)$ et $(1/T)$ calculées pour l'amidon	72
2.8	Les valeurs trouvées pour ΔH_s et k_0 à l'aide de la régression linéaire pour l'amidon	72
2.9	Les coefficients de la régression linéaire ($\gamma = aT + b$) et le calcul de γ pour la température de 103 °C en fonction de la pression	75
3.1	Les conditions d'extrusion lors du moussage du PLA	78
3.2	Les échantillons en PLA collectés	79
3.3	Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA	87
3.4	Les conditions d'extrusion lors du moussage du TPS	98
3.5	Les échantillons de TPS extrudés	98
4.1	Les conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / TPS	110
4.2	Les échantillons de mousses de PLA / TPS collectés	111
4.3	Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA / TPS	122
4.4	Les conditions d'extrusion lors du moussage des mélanges PLA / amidon	127

4.5	Les échantillons PLA / amidon collectés	129
4.6	Les paramètres déterminés par MDSC pour les mousses de PLA / amidon	133
5.1	Les données de SHAFI et al. [Shafi1996; Shafi1997a; Shafi1997b] pour un système LDPE - N ₂	159
5.2	L'influence du Δt	163
5.3	L'influence de la pression $P_{\text{polymère}}$	163
5.4	L'influence du profil de pression de $P_{\text{polymère}}$	165
5.5	Les données expérimentales pour la simulation	166
5.6	Les données de la littérature pour la simulation	167
5.7	Étude de la sensibilité aux différents paramètres	170

Annexes

Partie modélisation

A.1	Les équations mathématiques utilisées	197
A.1.1	Volume d'influence	197
A.1.2	Le taux de nucléation	199
A.1.3	Les équations gouvernant la croissance des bulles	199
A.1.4	Transformation des équations gouvernant la croissance des bulles	200
A.1.5	Transformation des équations sous forme adimensionnelle	203

A.1 Les équations mathématiques utilisées

Les équations qui sont utilisées sont rappelées dans cette partie.

A.1.1 Volume d'influence

Comme il a été expliqué dans le chapitre *État de l'art* SHAFI et al. [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b] ont introduit de nouvelles grandeurs pour résoudre la croissance des bulles (cf. section b. de la partie 1.4.3, page 47).

L'approche du volume d'influence consiste à considérer qu'il existe un certain volume autour d'une bulle (voir figure A.1), dans lequel il ne peut pas y avoir nucléation d'une autre bulle.

Le volume d'influence V_s dépend du temps et peut être calculé selon l'expression :

$$V_s(\tau) = \frac{4\pi}{3}(S^3(\tau) - R^3(\tau)) \tag{A.1.1}$$

où τ est le temps écoulé depuis la naissance de la bulle. $S(\tau)$ représente la position radiale pour laquelle la concentration en gaz dissous est égale à la concentration seuil de nucléation c_s . Quand la bulle grossit, le gradient de concentration se propage radialement dans le polymère, conduisant à une augmentation du volume d'influence.

La connaissance du profil de pression opératoire permet de calculer (à partir des équations gouvernant la croissance) le rayon de la bulle, la pression à l'intérieur de cette bulle, et le profil de concentration dans le polymère autour de celle-ci.

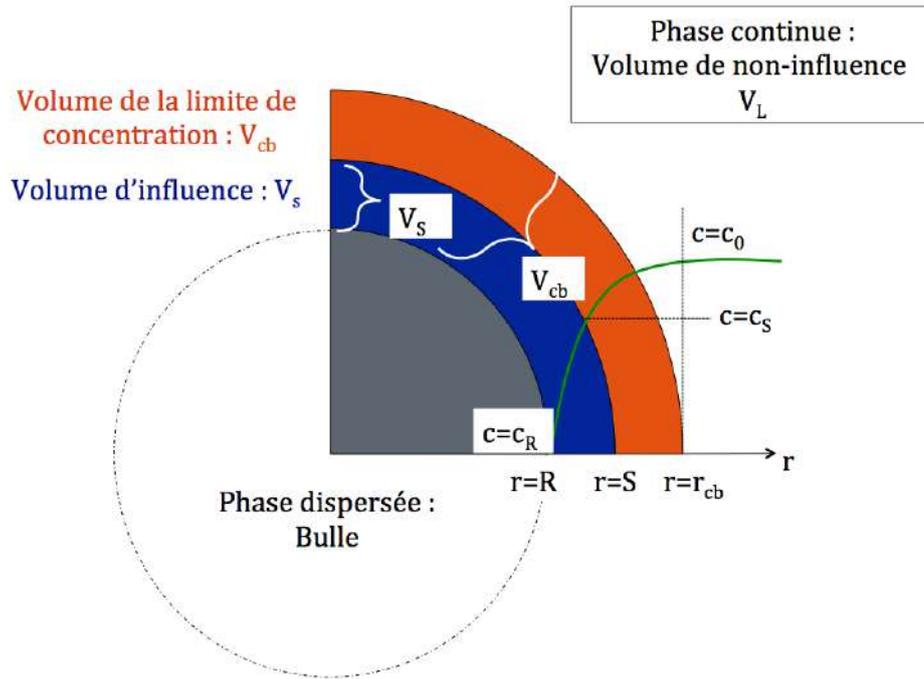


Figure A.1 – Représentation du volume d'influence [Shafi1996 ; Shafi1997a ; Shafi1997b]

L'équation aux dérivées partielles peut être résolue à l'aide de la méthode intégrale. On considère alors que le profil de concentration du gaz peut être approximé par une fonction polynomiale du type :

$$C \equiv \frac{c - c_R}{c_0 - c_R} \quad (\text{A.1.2})$$

$$C = 1 - (1 - x)^{N_d+1} \quad (\text{A.1.3})$$

avec $x(r, t, t')$, la fraction volumique entre le volume de matière fondue entre la surface de la bulle et la position radiale normalisée r , et le volume de la région de concentration limite V_{cb}

$$x \equiv \frac{4\pi r^3 - R^3}{3 V_{cb}} \quad (\text{A.1.4})$$

Pour les simulations, N_d est classiquement choisi comme $N_d = 3$ pour le profil de concentration, et c_s est défini comme la concentration de gaz dissous pour lequel le taux de nucléation est égal à 1 % du taux de nucléation seuil.

À partir de la connaissance des volumes d'influence de chacune des bulles, il est possible de définir un volume de non-influence $V_L(t)$ dans lequel les nouvelles bulles peuvent apparaître.

$$V_L(t) = V_L(0) - \int_0^t V_L(t') J(t') V_s(t - t') dt' \quad (\text{A.1.5})$$

où le volume initial $V_L(0)$ est égal au volume du polymère.

Grâce au volume d'influence et au taux de nucléation, il est possible de remonter au nombre de bulles N_B , qui se calcule de la façon suivante :

$$\frac{dN_B}{dt} = J(t)V_L(t) \quad (\text{A.1.6})$$

De manière similaire, on peut définir une concentration moyenne en gaz dissous $C_a(t)$ dans le volume de non-influence :

$$\begin{aligned} C_a V_L &= c_0 V_{L,0} - \int_0^t \frac{4\pi}{3} J(t') V_L(t') \frac{P_{\text{bulle}}(t-t') R^3(t-t')}{\Re T} dt' \\ &\quad - \int_0^t J(t') V_L(t') \int_{R(t-t')}^{S(t-t')} 4\pi r^2 c(r, t-t') dr dt' \end{aligned} \quad (\text{A.1.7})$$

Ceci implique qu'à $t = 0$, $C_a = c_0$.

A.1.2 Le taux de nucléation

Le taux de nucléation homogène s'exprime sous la forme suivante :

$$J(t) = C_a(t) N_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi M}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}(t) - P_{\text{polymère}}(t))^2}\right) \quad (\text{A.1.8})$$

Ici, C_a est la concentration moyenne de gaz dissous en mol m^{-3} , N_A le nombre d'Avogadro en mol^{-1} , γ la tension de surface en N m^{-1} , M la masse molaire de l'agent gonflant en g mol^{-1} , k_B la constante de Boltzmann en JK^{-1} , T la température du polymère en K, P_{bulle} la pression dans la bulle en Pa et $P_{\text{polymère}}$ la pression dans la phase continue (le polymère) en Pa.

A.1.3 Les équations gouvernant la croissance des bulles

Les équations utilisées pour calculer la croissance des bulles sont rappelées ci-dessous :

- Équation d'équilibre des forces à l'interface gaz-polymère :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (\text{A.1.9})$$

- Bilan matière sur une bulle :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi P_{\text{bulle}} R^3}{3 \Re T} \right) = 4\pi R^2 D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R} \quad (\text{A.1.10})$$

- Diffusion du gaz dans le polymère environnant :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R} R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (\text{A.1.11})$$

Ici, R est le rayon de la bulle en m, η la viscosité du polymère en Pa s^{-1} , c la concentration de gaz dissous dans la bulle en mol m^{-3} , D le coefficient de diffusivité en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, K_H le coefficient de la loi de Henry (appelé aussi coefficient de solubilité) en $\text{mol N}^{-1} \text{m}^{-1}$ et \Re la constante universelle des gaz parfaits en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Les conditions initiales et limites pour la concentration sont les suivantes :

$$c(r, 0) = c_i(r) \quad (\text{A.1.12})$$

$$c(R, t) = c_R(t) = K_H P_{\text{bulle}}(t) \quad (\text{A.1.13})$$

$$c(\infty, t) = c_0 = K_H P_{\text{bulle}}^0 \quad (\text{A.1.14})$$

Avec P_{bulle}^0 la pression initiale dans la bulle.

A.1.4 Transformation des équations gouvernant la croissance des bulles

Les équations bilan peuvent être transformées à l'aide de ces nouvelles équations, et cela permet de transformer un problème de limite mobile avec des conditions de limites variables en un problème de limite fixe avec des conditions aux limites constantes. Cette partie traite donc de la transformation des équations (A.1.10) et (A.1.11) en réinjectant les équations (A.1.1) à (A.1.3).

i) Transformation de l'équation de bilan matière sur une bulle

La première étape est de sortir les constantes de la dérivée de l'équation (A.1.10) :

$$\frac{d(P_{\text{bulle}} R^3)}{dt} = 3R^2 D \mathfrak{RT} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R}$$

Soit après dérivation :

$$R^3 \frac{dP_{\text{bulle}}}{dt} + 3R^2 P_{\text{bulle}} \frac{dR}{dt} = 3R^2 D \mathfrak{RT} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R}$$

En remplaçant le terme P_{bulle} par l'équation (A.1.13) et en laissant seulement ce terme à gauche :

$$\frac{R^3}{K_H} \frac{dc_R}{dt} = 3R^2 D \mathfrak{RT} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} - 3R^2 \frac{c_R}{K_H} \frac{dR}{dt}$$

Soit :

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{3D \mathfrak{RT} K_H}{R} \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt}$$

En remplaçant le terme c par l'équation (A.1.2), il est obtenu :

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{3D \mathfrak{RT} K_H}{R} \left. \frac{\partial (C(c_0 - c_R) + c_R)}{\partial r} \right|_{r=R} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt}$$

Soit en sortant les constantes de la dérivée :

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{3D\Re TK_H}{R}(c_0 - c_R) \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=R} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt}$$

Or $\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{dC}{dx} \frac{dx}{dr}$, d'où avec (A.1.4) :

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{3D\Re TK_H}{R}(c_0 - c_R) \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} \frac{d \left(\frac{4\pi}{3} \frac{r^3 - R^3}{V_{cb}} \right)}{dr} \Bigg|_{r=R} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt}$$

Soit, après dérivation :

$$\frac{dc_R}{dt} = \frac{3D\Re TK_H}{R}(c_0 - c_R) \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} \frac{4\pi}{3} \frac{3R^2}{V_{cb}} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt}$$

Il est donc obtenu :

$$\frac{dc_R}{dt} = 12\pi D\Re TK_H \frac{R(c_0 - c_R)}{V_{cb}} \left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \quad (\text{A.1.15})$$

Or avec l'équation (A.1.3), le terme $dC/dx|_{x=0}$ devient donc :

$$\frac{dC}{dx} = (N_d + 1)(1 - x)^{N_d}$$

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = (N_d + 1) \quad (\text{A.1.16})$$

D'où il est finalement obtenu :

$$\frac{dc_R}{dt} = 12\pi D\Re TK_H \frac{R(c_0 - c_R)}{V_{cb}} (N_d + 1) - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \quad (\text{A.1.17})$$

ii) Transformation de l'équation de diffusion

L'équation (A.1.11) va maintenant être transformée à l'aide des équations (A.1.4) et (A.1.2) :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\dot{R}R^2}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right)$$

Pour transformer l'équation, il faut intégrer sur la concentration limite, et il est obtenu :

$$\frac{dV_{cb}}{dt} = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \frac{dc_R}{dt} + \frac{16\pi^2 DR^4}{V_{cb}} \frac{dC/dx|_{x=0}}{\int_0^1 (1 - C) dx} \quad (\text{A.1.18})$$

Les équations (A.1.17) et (A.1.18) représentent le bilan matière gazeux dans et autour de la bulle. En injectant (A.1.17) dans (A.1.18) et en intégrant l'équation résultante du point critique

($R = R_c$, $c_R = c_0$, $V_{cb} = 0$) au point à l'instant t (R , c_R , V_{cb}), ceci correspond au bilan matière autour de la bulle et de son volume influence :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{cb}}{dt} &= \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \frac{dc_R}{dt} + \frac{16\pi^2 DR^4}{V_{cb}} \frac{dC/dx|_{x=0}}{\int_0^1 (1-C)dx} \\ &= \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \left[12\pi D\Re TK_H \frac{R(c_0 - c_R)}{V_{cb}} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right] + \frac{16\pi^2 DR^4}{V_{cb}} \frac{dC/dx|_{x=0}}{\int_0^1 (1-C)dx} \end{aligned}$$

Or, en transformant l'équation (A.1.15) de façon à laisser le terme $dC/dx|_{x=0}$ à gauche, il est obtenu :

$$\frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} = \left(\frac{dc_R}{dt} + \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right) \frac{V_{cb}}{12\pi D\Re TK_H R (c_0 - c_R)}$$

En réinjectant ce terme dans l'équation précédente, il est trouvé :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{cb}}{dt} &= \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \left[\frac{12\pi D\Re TK_H R (c_0 - c_R) V_{cb}}{12\pi D\Re TK_H R (c_0 - c_R) V_{cb}} \left(\frac{dc_R}{dt} + \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right) - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right] \\ &\quad + \frac{16\pi^2 DR^4 V_{cb}}{12\pi D\Re TK_H R (c_0 - c_R) V_{cb}} \frac{1}{\int_0^1 (1-C)dx} \left(\frac{dc_R}{dt} + \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right) \end{aligned}$$

Soit après simplification :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{cb}}{dt} &= \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \left[\left(\frac{dc_R}{dt} + \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right) - \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right] \\ &\quad + \frac{4\pi R^3}{3\Re TK_H (c_0 - c_R)} \frac{1}{\int_0^1 (1-C)dx} \left(\frac{dc_R}{dt} + \frac{3c_R}{R} \frac{dR}{dt} \right) \end{aligned}$$

En simplifiant le premier terme à droite et en multipliant le deuxième terme par R^3/R^3 :

$$\frac{dV_{cb}}{dt} = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \frac{dc_R}{dt} + \frac{4\pi}{3\Re TK_H (c_0 - c_R)} \frac{1}{\int_0^1 (1-C)dx} \left(R^3 \frac{dc_R}{dt} + 3c_R R^2 \frac{dR}{dt} \right)$$

Le terme $\left(R^3 \frac{dc_R}{dt} + 3c_R R^2 \frac{dR}{dt} \right)$ correspond à la dérivée de $\frac{d}{dt}(c_R R^3)$, soit :

$$\frac{dV_{cb}}{dt} = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \frac{dc_R}{dt} + \frac{4\pi}{3\Re TK_H (c_0 - c_R)} \frac{1}{\int_0^1 (1-C)dx} \frac{d}{dt}(c_R R^3)$$

Il faut maintenant intégrer cette équation entre le point critique et le point à l'instant t , soit :

$$\int_0^t \frac{dV_{cb}}{dt} = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R} \int_0^t \frac{dc_R}{dt} + \frac{4\pi}{3\Re TK_H (c_0 - c_R)} \frac{1}{\int_0^1 (1-C)dx} \int_0^t \frac{d}{dt}(c_R R^3)$$

Ce qui donne :

$$(V_{cb} - 0) = \frac{V_{cb}}{c_0 - c_R}(c_R - c_0) + \frac{4\pi}{3\Re T K_H(c_0 - c_R)} \frac{1}{\int_0^1 (1 - C) dx} (c_R R^3 - c_0 R_c^3)$$

Après simplification, il est finalement obtenu :

$$2V_{cb} = \frac{4\pi(c_R R^3 - c_0 R_c^3)}{3K_H \Re T (c_0 - c_R) \int_0^1 (1 - C) dx} \quad (\text{A.1.19})$$

A.1.5 Transformation des équations sous forme adimensionnelle

a. Choix des grandeurs d'adimensionnalisation

Pour faciliter la simulation numérique, des groupes et variables adimensionnels ont été définis (équation (A.1.20) à (A.1.37)).

Il a fallu définir R_c et t_c , le rayon de bulle caractéristique et le temps de croissance des bulles, respectivement :

$$R_c = \frac{2\gamma}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.20})$$

$$t_c = \frac{4\eta}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.21})$$

Pour la suite de l'analyse, les temps sont donc adimensionnalisés par rapport à t_c , le temps critique. Le temps adimensionnel est donc défini comme :

$$t^* = \frac{t}{t_c} \quad (\text{A.1.22})$$

Pour les rayons l'adimensionnalisation se fait en fonction du rayon critique R_c :

$$r^* = \frac{r}{R_c} \quad (\text{A.1.23})$$

$$R^* = \frac{R}{R_c} \quad (\text{A.1.24})$$

Le volume d'influence est adimensionnalisé en fonction du $V_{L,0}$, c'est-à-dire qu'il va varier entre 1 et 0 :

$$V_L^* = \frac{V_L}{V_{L,0}} \quad (\text{A.1.25})$$

Les volumes sont, de façon homologue, adimensionnalisés par le rayon critique en raison de la relation existant entre le rayon et le volume :

$$V_s^* = \frac{3V_s}{4\pi R_c^3} \quad (\text{A.1.26})$$

$$V_{cb}^* = \frac{3V_{cb}}{4\pi R_c^3} \quad (\text{A.1.27})$$

Pour le taux de nucléation, il faut savoir que, physiquement, si le système est sursaturé à l'instant initial, alors J_0 sera le taux de nucléation maximal, car par la suite, la nucléation de bulles va désaturer le système tel que $J(t > 0) < J_0$. L'adimensionnalisation se fait donc par rapport à J_0 et variera entre 1 et 0 :

$$J^* = \frac{J}{J_0} \quad (\text{A.1.28})$$

En ce qui concerne la pression, dans l'étude de SHAFI et al., la pression du milieu continu (le polymère) est constante. De plus, la force motrice du moussage est le ΔP entre P_{bulle} et $P_{\text{polymère}}$. La pression du milieu dispersé (la bulle) est donc adimensionnalisée de la façon suivante :

$$P_{\text{bulle}}^* = \frac{P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.29})$$

Une relation existe entre la concentration et la pression en passant par le coefficient de solubilité K_H , les concentrations sont donc adimensionnalisées de façon homologue :

$$c^* = \frac{c - K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.30})$$

$$c_R^* = \frac{c_R - K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.31})$$

$$c_s^* = \frac{c_s - K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.32})$$

$$C_a^* = \frac{C_a - K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \quad (\text{A.1.33})$$

Enfin, pour pouvoir simplifier les équations, des groupes adimensionnels sont définis de la façon suivante :

Le nombre de solubilité N_{SI} :

$$N_{SI} = K_H \mathfrak{R}T \quad (\text{A.1.34})$$

Le nombre de Peclet N_{PE} :

$$N_{PE} = \frac{\gamma^2}{\eta D (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} \quad (\text{A.1.35})$$

Le nombre de Gibbs N_G :

$$N_G = \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2} \quad (\text{A.1.36})$$

La pression du polymère sans dimension N_{PI} :

$$N_{PI} = \frac{P_{\text{polymère}}}{(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} \quad (\text{A.1.37})$$

b. Taux de nucléation

Pour adimensionnaliser le taux de nucléation, il est nécessaire de connaître le taux de nucléation initial, soit :

$$J_0 = K_H P_{\text{bulle}}^0 N_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi M}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2}\right) \quad (\text{A.1.38})$$

En regroupant les équations (A.1.8) et (A.1.38), il est donc obtenu le taux de nucléation en adimensionnel :

$$J^* = \frac{J}{J_0} = \frac{K_H P_{\text{bulle}} N_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi M}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})^2}\right)}{K_H P_{\text{bulle}}^0 N_A \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi M}} \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2}\right)}$$

En simplifiant, cette équation devient :

$$J^* = \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})^2} + \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2}\right) \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0}$$

Notons $J^* = AB$. Le développement du terme en exponentiel, noté A , est démontré ci-dessous. Le terme P_{bulle} est remplacé par l'expression avec P_{bulle}^* et l'expression de N_G est utilisée pour simplifier l'expression :

$$\begin{aligned} A &= \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}})^2} + \frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2}\right) \\ &= \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T} \left(\frac{1}{(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2} - \frac{1}{P_{\text{bulle}} - P_{\text{polymère}}}\right)\right) \\ &= \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T} \left(\frac{1}{(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2} - \frac{1}{P_{\text{bulle}}^*{}^2 (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2}\right)\right) \\ &= \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T} \frac{P_{\text{bulle}}^*{}^2 - 1}{P_{\text{bulle}}^*{}^2 (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2}\right) \\ &= \exp\left(\frac{16\pi\gamma^3}{3k_B T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})^2} \left(1 - \frac{1}{P_{\text{bulle}}^*{}^2}\right)\right) \\ &= \exp\left(N_G \left(1 - \frac{1}{P_{\text{bulle}}^*{}^2}\right)\right) \end{aligned}$$

La simplification et l'adimensionnalisation du terme B en fonction de $P_{\text{bulle}}/P_{\text{bulle}}^0$ sont détaillées ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0} = \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0} \times \frac{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} = \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \times \frac{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0} \\
 &= \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \times \frac{1}{\frac{P_{\text{bulle}}^0}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}} = \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \times \frac{1}{\frac{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}} + P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}} \\
 &= \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \times \frac{1}{1 + N_{PI}} = \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \frac{P_{\text{polymère}}}{P_{\text{polymère}}} \times \frac{1}{1 + N_{PI}} \\
 &= N_{PI} \frac{P_{\text{bulle}}}{P_{\text{polymère}}} \times \frac{1}{1 + N_{PI}} = N_{PI} \frac{P_{\text{bulle}}^* (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}}{P_{\text{polymère}}} \times \frac{1}{1 + N_{PI}} \\
 &= N_{PI} \left(\frac{P_{\text{bulle}}^*}{N_{PI}} + 1 \right) \times \frac{1}{1 + N_{PI}} = \frac{P_{\text{bulle}}^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}}
 \end{aligned}$$

En réinjectant les termes A et B dans l'équation pour calculer le taux de nucléation en adimensionnel, il est donc obtenu :

$$\boxed{J^* = \exp \left(N_G \left(1 - \frac{1}{P_{\text{bulle}}^*} \right) \right) \frac{P_{\text{bulle}}^* + N_{PI}}{1 + N_{PI}}} \quad (\text{A.1.39})$$

c. Les équations gouvernant la croissance

i) L'équation d'équilibre sous forme adimensionnelle

L'équation (A.1.9) va donc être transformée en adimensionnel. Tout d'abord, les termes adimensionnels sont introduits dans l'équation :

$$\frac{d(R^* R_c)}{d(t^* t_c)} = \frac{((P_{\text{bulle}}^* (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}) - P_{\text{polymère}}) R^* R_c}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta}$$

L'objectif est d'obtenir dR^*/dt^* soit :

$$\frac{dR^*}{dt^*} = \left(\frac{P_{\text{bulle}}^* (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) R^* R_c - 2\gamma}{4\eta} \right) \frac{t_c}{R_c}$$

En remplaçant les termes t_c et R_c , il est trouvé :

$$\begin{aligned}
 \frac{dR^*}{dt^*} &= \left(\frac{P_{\text{bulle}}^* (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) R^* \frac{2\gamma}{(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} - 2\gamma}{4\eta} \right) \\
 &\quad \times \frac{4\eta}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \frac{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}{2\gamma}
 \end{aligned}$$

Soit après simplification :

$$\frac{dR^*}{dt^*} = \frac{2\gamma (P_{\text{bulle}}^* R^* - 1)}{4\eta} \frac{4\eta}{2\gamma}$$

Ce qui donne :

$$\frac{dR^*}{dt^*} = P_{\text{bulle}}^* R^* - 1 \quad (\text{A.1.40})$$

Or, une relation existe entre P_{bulle}^* et c_R^* . En effet, $c_R = P_{\text{bulle}} K_H$, soit, en réinjectant ce terme dans l'équation (A.1.31) :

$$K_H P_{\text{bulle}} = c_R^* (c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}}$$

En remplaçant P_{bulle} par son terme adimensionnel à l'aide de l'équation (A.1.29), il est donc obtenu :

$$K_H (P_{\text{bulle}}^* (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}) = c_R^* (c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}}$$

D'où, après simplification par $K_H P_{\text{polymère}}$, et en exprimant P_{bulle}^* en fonction des autres grandeurs :

$$P_{\text{bulle}}^* = \frac{c_R^* (c_0 - K_H P_{\text{polymère}})}{K_H (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})}$$

Or $c_0 = P_{\text{bulle}}^0 K_H$

$$P_{\text{bulle}}^* = \frac{c_R^* (P_{\text{bulle}}^0 K_H - K_H P_{\text{polymère}})}{K_H (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})}$$

Il est finalement trouvé que :

$$P_{\text{bulle}}^* = c_R^* \quad (\text{A.1.41})$$

En réinjectant ce terme dans l'équation (A.1.40), il est donc obtenu :

$$\boxed{\frac{dR^*}{dt^*} = c_R^* R^* - 1} \quad (\text{A.1.42})$$

ii) La nouvelle équation du bilan matière sous forme adimensionnelle

Grâce aux nouvelles grandeurs définies précédemment, l'équation (A.1.17) est transformée en adimensionnelle. En remplaçant par les termes adimensionnels (c_R^* , R^* , t^* , V_{cb}^*) il est obtenu :

$$\begin{aligned} & \frac{d(c_R^* (c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}})}{d(t^* t_c)} \\ &= 12\pi D \Re T K_H \times \frac{R^* R_c (c_0 - (c_R^* (c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}}))}{V_{cb}^* 4\pi R_c^3 / 3} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} \\ & \quad - \frac{3(c_R^* (c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}})}{R^* R_c} \frac{d(R^* R_c)}{d(t^* t_c)} \end{aligned}$$

Soit après dérivation et simplification :

$$\frac{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}}{t_c} \frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9D\mathfrak{R}TK_H}{V_{cb}^* R_c^2} R^* (c_0(1 - c_R^*) - K_H P_{\text{polymère}}(1 - c_R^*)) \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3(c_R^*(c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}})}{R^* t_c} \frac{dR^*}{dt^*}$$

En isolant le terme dc_R^*/dt^* à gauche :

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9D\mathfrak{R}TK_H}{V_{cb}^* R_c^2} R^* (1 - c_R^*) (c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) \frac{t_c}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3 \left(c_R^* + \frac{K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \right)}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*}$$

Après simplification et en remplaçant c_0 par $P_{\text{bulle}}^0 K_H$ (cf(A.1.14)) :

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9D\mathfrak{R}TK_H R^* (1 - c_R^*)}{V_{cb}^*} \frac{t_c}{R_c^2} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3 \left(c_R^* + \frac{K_H P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 K_H - K_H P_{\text{polymère}}} \right)}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*}$$

Les expressions de R_c et t_c sont maintenant réinjectées dans les équations :

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9D\mathfrak{R}TK_H R^* (1 - c_R^*)}{V_{cb}^*} \frac{4\eta}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \left(\frac{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}{2\gamma} \right)^2 \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3 \left(c_R^* + \frac{K_H P_{\text{polymère}}}{K_H (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} \right)}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*}$$

Après simplification, il est obtenu :

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9D\mathfrak{R}TK_H R^* (1 - c_R^*)}{V_{cb}^*} \frac{\eta (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})}{\gamma^2} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3 \left(c_R^* + \frac{P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \right)}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*}$$

En remplaçant par les termes N_{PI} (équation (A.1.37)), N_{SI} (équation (A.1.34)) et N_{PE} (équation (A.1.35)) définis précédemment, il est trouvé :

$$\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9N_{SI}}{N_{PE}} \frac{R^* (1 - c_R^*)}{V_{cb}^*} \frac{dC}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{3(c_R^* + N_{PI})}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*} \quad (\text{A.1.43})$$

Or en réutilisant la dérivation du terme $dC/dx|_{x=0}$, équation (A.1.16), page 201 et, en réinjectant cette expression dans (A.1.43), il est obtenu :

$$\boxed{\frac{dc_R^*}{dt^*} = \frac{9N_{SI}}{N_{PE}} \frac{R^* (1 - c_R^*)}{V_{cb}^*} (N_d + 1) - \frac{3(c_R^* + N_{PI})}{R^*} \frac{dR^*}{dt^*}} \quad (\text{A.1.44})$$

iii) La nouvelle équation pour le bilan matière sous forme adimensionnelle

L'équation (A.1.19) va être transformée grâce aux nouvelles grandeurs adimensionnelles. En remplaçant, dans un premier temps, V_{cb} et R par les grandeurs adimensionnelles, il est trouvé :

$$V_{cb}^* \frac{4\pi R_c^3}{3} = \frac{4\pi(c_R(R^*R_c)^3 - c_0R_c^3)}{3K_H \Re T(c_0 - c_R) \int_0^1 (1 - C) dx}$$

En isolant le terme V_{cb} à gauche en simplifiant par $4\pi R_c^3/3$ et en remplaçant c_R et c_0 (cf. (A.1.13) et (A.1.14)) :

$$V_{cb}^* = \frac{(c_R^*(P_{\text{bulle}}^0 K_H - P_{\text{polymère}} K_H) + P_{\text{polymère}} K_H) R^{*3} - P_{\text{bulle}}^0 K_H}{K_H \Re T (P_{\text{bulle}}^0 K_H - (c_R^*(P_{\text{bulle}}^0 K_H - P_{\text{polymère}} K_H) + P_{\text{polymère}} K_H)) \int_0^1 (1 - C) dx}$$

En mettant le terme K_H en facteur :

$$V_{cb}^* = \frac{K_H((c_R^*(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}) R^{*3} - P_{\text{bulle}}^0)}{K_H^2 \Re T (P_{\text{bulle}}^0 - (c_R^*(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}})) \int_0^1 (1 - C) dx}$$

En mettant le terme $P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}$ en facteur :

$$V_{cb}^* = \frac{(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) \left(\left(c_R^* + \frac{P_{\text{polymère}}}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \right) R^{*3} - \frac{P_{\text{bulle}}^0}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}} \right)}{K_H \Re T (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) (1 - c_R^*) \int_0^1 (1 - C) dx}$$

Les termes N_{PI} et N_{SI} définis précédemment sont maintenant injectés :

$$V_{cb}^* = \frac{(c_R^* + N_{PI}) R^{*3} - \frac{P_{\text{bulle}}^0}{P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}}}{N_{SI} (1 - c_R^*) \int_0^1 (1 - C) dx}$$

En transformant le terme $-P_{\text{bulle}}^0/(P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})$ de façon à faire apparaître N_{PI} , soit $-(1 + N_{PI})$, il est trouvé :

$$V_{cb}^* = \frac{(c_R^* + N_{PI}) R^{*3} - (1 + N_{PI})}{N_{SI} (1 - c_R^*) \int_0^1 (1 - C) dx}$$

En intégrant le terme $\int_0^1 (1 - C) dx$ avec l'équation (A.1.3) :

$$\begin{aligned} \int_0^1 (1 - C) dx &= \int_0^1 (1 - (1 - (1 - x)^{N_d+1})) dx \\ &= \left[\frac{-(1 - x)^{N_d+2}}{N_d + 2} \right]_0^1 \\ &= \frac{1}{N_d + 2} \end{aligned} \tag{A.1.45}$$

Au final, la dernière équation nécessaire pour résoudre la croissance des bulles prend la forme suivante :

$$V_{cb}^* = \frac{(c_R^* + N_{PI})R^{*3} - (1 + N_{PI})}{N_{SI}(1 - c_R^*) \frac{1}{N_d + 2}} \quad (\text{A.1.46})$$

d. Les autres grandeurs sous formes adimensionnelles

Pour la suite de l'analyse, il faut également transformer les autres grandeurs en adimensionnelles.

i) L'expression reliant x_s , c_s^* et c_R^*

En se plaçant en $x = S$, grâce aux équations (A.1.4) et (A.1.3), il est obtenu :

$$\frac{c_s - c_R}{c_0 - c_R} = 1 - (1 - x_s)^{(N_d+1)} \quad (\text{A.1.47})$$

En passant en adimensionnel avec les équations (A.1.31) et (A.1.32) il est trouvé :

$$\frac{c_s^*(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}}) + K_{HP_{\text{polymère}}} - c_R^*(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}}) - K_{HP_{\text{polymère}}}}{c_0 - c_R^*(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}}) - K_{HP_{\text{polymère}}}} = 1 - (1 - x_s)^{(N_d+1)}$$

En simplifiant par le terme $K_{HP_{\text{polymère}}}$ et en développant le dénominateur :

$$\frac{(c_s^* - c_R^*)(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}})}{c_0 - c_R^*c_0 - c_R^*K_{HP_{\text{polymère}}} - K_{HP_{\text{polymère}}}} = 1 - (1 - x_s)^{(N_d+1)}$$

En mettant en facteur c_0 et $K_{HP_{\text{polymère}}}$:

$$\frac{(c_s^* - c_R^*)(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}})}{c_0(1 - c_R^*) + K_{HP_{\text{polymère}}}(c_R^* - 1)} = 1 - (1 - x_s)^{(N_d+1)}$$

En mettant le terme $(1 - c_R^*)$ en facteur :

$$\frac{(c_s^* - c_R^*)(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}})}{(1 - c_R^*)(c_0 - K_{HP_{\text{polymère}}})} = 1 - (1 - x_s)^{(N_d+1)}$$

Enfin, il est trouvé :

$$\frac{c_s^* - c_R^*}{1 - c_R^*} = 1 - (1 - x_s)^{(N_d+1)} \quad (\text{A.1.48})$$

ii) L'expression du volume d'influence V_s^*

En injectant les équations (A.1.1) et (A.1.27) dans (A.1.1), il est obtenu :

$$\frac{V_s^* 4\pi R_c^3}{3} = x_s \frac{V_{cb}^* 4\pi R_c^3}{3}$$

d'où :

$$V_s^* = x_s V_{cb}^* \quad (\text{A.1.49})$$

iii) L'expression du volume de non-influence V_L^*

Une nouvelle grandeur adimensionnelle est définie $t'^* = t'/t_c$. En réinjectant cette nouvelle grandeur avec les équations (A.1.22), (A.1.28) (A.1.25) et (A.1.26) dans (A.1.5) il est trouvé :

$$V_L^* V_{L,0} = V_{L,0} - \int_0^{t^* t_c} J^*(t'^* t_c) J_0 V_L^*(t'^* t_c) V_{L,0} V_s^*(t^* t_c, t'^* t_c) \frac{4\pi R_c^3}{3} d(t'^* t_c)$$

En simplifiant par $V_{L,0}$ et en sortant les constantes de l'intégrale, il est obtenu :

$$V_L^* = 1 - J_0 \frac{4\pi R_c^3}{3} \int_0^{t^* t_c} J^*(t'^* t_c) V_L^*(t'^* t_c) V_s^*(t^* t_c, t'^* t_c) d(t'^* t_c)$$

La dernière étape est maintenant de simplifier l'intégrale par t_c qui est une constante, soit au final :

$$V_L^* = 1 - J_0 \frac{4\pi R_c^3 t_c}{3} \int_0^{t^*} J^*(t'^*) V_L^*(t'^*) V_s^*(t^* - t'^*) dt'^* \quad (\text{A.1.50})$$

iv) L'expression du nombre de bulles

En injectant les équations (A.1.22), (A.1.28) et (A.1.25) dans (A.1.6), soit :

$$\frac{dN_B}{d(t^* t_c)} = J^*(t^* t_c) J_0 V_L^*(t^* t_c) V_{L,0}$$

Or t_c est une constante, donc l'équation peut-être simplifiée comme suit :

$$\frac{dN_B}{dt^*} = t_c J^*(t^*) J_0 V_L^*(t^*) V_{L,0} \quad (\text{A.1.51})$$

v) L'expression de la concentration en gaz dissous dans la zone de non-influence

En injectant les équations (A.1.2), (A.1.24), (A.1.25), (A.1.28), (A.1.29), (A.1.30) et (A.1.33) dans (A.1.7) :

$$\begin{aligned} & (C_a^*(c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}}) V_{L,0} V_L^* \\ &= c_0 V_{L,0} - \int_0^{t^* t_c} \frac{4\pi}{3} J_0 J^*(t_c t'^*) V_{L,0} V_L^*(t_c t'^*) \\ & \quad \times \frac{(P_{\text{bulle}}^*(t_c t^* - t_c t'^*) (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}) R^{*3} (t_c t^* - t_c t'^*) R_c^3}{\Re T} d(t_c t'^*) \\ & \quad - \int_0^{t_c t'^*} J_0 J^*(t_c t'^*) V_{L,0} V_L^*(t_c t'^*) \\ & \quad \times \underbrace{\int_{R_c R^*(t_c t^* - t_c t'^*)}^{S(t_c t^* - t_c t'^*)} 4\pi r^2 (C(c_0 - c_R(t_c t^* - t_c t'^*)) + c_R(t_c t^* - t_c t'^*)) dr}_{\text{A}} d(t_c t'^*) \end{aligned}$$

Il est possible de simplifier par $V_{L,0}$. Ensuite il faut diviser tous les termes par $(c_0 - K_H P_{\text{polymère}})$, et les constantes sont sorties des intégrales, soit :

$$\begin{aligned}
 & \left(C_a^* + \frac{K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \right) V_L^* \\
 &= \frac{c_0}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} - \frac{4\pi}{3\mathfrak{RT}} R_c^3 J_0 \int_0^{t^* t_c} J^*(t_c t^*) V_L^*(t_c t^*) \\
 & \quad \times \frac{(P_{\text{bulle}}^*(t_c t^* - t_c t^*) (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}) R^{*3} (t_c t^* - t_c t^*)}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} d(t_c t^*) \\
 & \quad - J_0 \int_0^{t_c t^*} J^*(t_c t^*) V_L^*(t_c t^*) \times \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} d(t_c t^*)
 \end{aligned}$$

En remplaçant c_0 par $K_H P_{\text{bulle}}^0$ et injectant le terme $P_{\text{polymère}}$, il est obtenu :

$$\begin{aligned}
 & \left(C_a^* + \frac{K_H P_{\text{polymère}}}{K_H (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} \right) V_L^* \\
 &= \frac{K_H (P_{\text{bulle}}^0 + P_{\text{polymère}} - P_{\text{polymère}})}{K_H (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} - \frac{4\pi}{3\mathfrak{RT}} R_c^3 J_0 \int_0^{t^* t_c} J^*(t_c t^*) V_L^*(t_c t^*) \\
 & \quad \times \frac{(P_{\text{bulle}}^*(t_c t^* - t_c t^*) (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}}) + P_{\text{polymère}}) R^{*3} (t_c t^* - t_c t^*)}{K_H (P_{\text{bulle}}^0 - P_{\text{polymère}})} d(t_c t^*) \\
 & \quad - J_0 \int_0^{t_c t^*} J^*(t_c t^*) V_L^*(t_c t^*) \times \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} d(t_c t^*)
 \end{aligned}$$

Soit en simplifiant par N_{PI} :

$$\begin{aligned}
 (C_a^* + N_{PI}) V_L^* &= (N_{PI} + 1) - \frac{4\pi}{3K_H \mathfrak{RT}} R_c^3 J_0 \int_0^{t^* t_c} J^*(t_c t^*) V_L^*(t_c t^*) \\
 & \quad \times (P_{\text{bulle}}^*(t_c t^* - t_c t^*) + N_{PI}) R^{*3} (t_c t^* - t_c t^*) d(t_c t^*) \\
 & \quad - J_0 \int_0^{t_c t^*} J^*(t_c t^*) V_L^*(t_c t^*) \times \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} d(t_c t^*)
 \end{aligned}$$

Nous allons maintenant nous intéresser au terme $\frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}}$ et nous remplaçons c_R par c_R^* avec l'équation (A.1.31) :

$$\begin{aligned}
 & \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \\
 &= \int_{R_c R^*(t_c t^* - t_c t^*)}^{S(t_c t^* - t_c t^*)} \frac{4\pi r^2}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} (C(c_0 - c_R(t_c t^* - t_c t^*)) + c_R(t_c t^* - t_c t^*)) dr \\
 &= \int_{R_c R^*(t_c t^* - t_c t^*)}^{S(t_c t^* - t_c t^*)} \frac{4\pi r^2}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} [C(c_0 - (c_R^*(t_c t^* - t_c t^*)(c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) - K_H P_{\text{polymère}}) \\
 & \quad + (c_R^*(t_c t^* - t_c t^*)(c_0 - K_H P_{\text{polymère}}) + K_H P_{\text{polymère}}))] dr
 \end{aligned}$$

Après simplification, il est trouvé :

$$\begin{aligned} & \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \\ &= \int_{R_c R^*(t_c t^* - t_c t'^*)}^{S(t_c t^* - t_c t'^*)} 4\pi r^2 \left[C(1 - c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*)) + c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*) + \frac{K_H P_{\text{polymère}}}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \right] dr \end{aligned}$$

Le terme N_{PI} est ensuite injecté après la transformation de c_0 par $K_H P_{\text{bulle}}^0$:

$$\begin{aligned} & \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \\ &= \int_{R_c R^*(t_c t^* - t_c t'^*)}^{S(t_c t^* - t_c t'^*)} 4\pi r^2 [C(1 - c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*)) + c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*) + N_{PI}] dr \end{aligned}$$

L'équation (A.1.4) nous donne $x \equiv \frac{4\pi}{3} \frac{r^3 - R^3}{V_{cb}}$, soit :

$$\frac{dx}{dr} = \frac{4\pi}{3} \frac{3r^2}{V_{cb}}$$

D'où :

$$dr = \frac{V_{cb}}{4\pi r^2} dx$$

En réinjectant ce terme dans le précédent il est obtenu :

$$\begin{aligned} & \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \\ &= \int_0^{x_s} 4\pi r^2 [C(1 - c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*)) + c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*) + N_{PI}] \frac{V_{cb}(t_c t^* - t_c t'^*)}{4\pi r^2} dx \\ &= V_{cb}(t_c t^* - t_c t'^*) \int_0^{x_s} [C(1 - c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*)) + c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*) + N_{PI}] dx \end{aligned}$$

Soit en intégrant :

$$\begin{aligned} & \frac{A}{c_0 - K_H P_{\text{polymère}}} \\ &= V_{cb}(t_c t^* - t_c t'^*) \\ & \quad \times [(c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*) + N_{PI})x_s^*(t_c t^* - t_c t'^*) + (1 - c_R^*(t_c t^* - t_c t'^*)) \int_0^{x_s} C dx] \end{aligned}$$

Ce terme peut donc être injecté dans l'équation du C_a^* , et en simplifiant par t_c il est obtenu :

$$\begin{aligned} & (C_a^* + N_{PI})V_L^* \tag{A.1.52} \\ &= (N_{PI} + 1) - \frac{4\pi}{3K_H \mathfrak{RT}} R_c^3 J_0 t_c \int_0^{t^*} J^*(t'^*) V_L^*(t'^*) \\ & \quad \times (P_{\text{bulle}}^*(t^* - t'^*) + N_{PI}) R^{*3}(t^* - t'^*) d(t'^*) \\ & \quad - t_c J_0 \int_0^{t'^*} J^*(t'^*) V_L^*(t'^*) V_{cb}(t^* - t'^*) \\ & \quad \times [(c_R^*(t^* - t'^*) + N_{PI})x_s^*(t^* - t'^*) + (1 - c_R^*(t^* - t'^*)) \int_0^{x_s} C dx] d(t'^*) \end{aligned}$$

Résumé

Extrusion assistée par CO₂ supercritique appliquée au moussage d'un biopolymère, le poly (acide lactique), seul ou en mélange à de l'amidon : étude expérimentale et modélisation

Actuellement, les mousses de polymères thermoplastiques (ou plastiques expansés) sont utilisées dans de nombreuses applications de la vie courante. On peut les retrouver dans l'isolation, l'absorption de choc, l'emballage ou encore dans des applications spécifiques du secteur biomédical. Un des inconvénients majeurs est l'utilisation de matières synthétiques. Pour pallier cette problématique, l'utilisation de polymères biosourcés et biodégradables représente une alternative intéressante. L'objectif de ce travail est d'élaborer des mousses de PLA (poly-(acide lactique)), un polymère biosourcé, biodégradable et biocompatible. Pour réaliser ces matériaux poreux, la technique d'extrusion couplée à l'injection de CO₂ supercritique est une solution performante. En effet, selon les conditions opératoires et la solubilité du CO₂ dans le biopolymère utilisé, son injection dans le fourreau d'une extrudeuse va modifier les propriétés rhéologiques du polymère. Il va, de plus, jouer le rôle d'agent moussant lors de la dépressurisation que subit le polymère au cours de son passage dans la filière. L'avantage de cette technique par rapport aux techniques classiques est, qu'ici, l'agent physique moussant (le CO₂) n'est pas toxique, est acceptable d'un point de vue environnemental et ne laisse aucun résidu dans le produit. Ce procédé a montré un grand potentiel pour la création de matériaux poreux avec différentes morphologies. Des mousses avec une porosité supérieure à 95 % ont pu être obtenues. À ces très hautes porosités, deux types de structure ont été observés en fonction de la température : une mousse fortement expansée radialement avec des cellules ouvertes de grande taille, ou une mousse fortement expansée longitudinalement présentant une faible teneur en cellules ouvertes de petite taille. Une étude paramétrique (T, P, % CO₂), a été menée avec le PLA seul et en mélange à de l'amidon sous différentes formes. Ce dernier permet d'améliorer la biodégradabilité du PLA et de modifier son comportement durant le moussage. Afin de parvenir à une meilleure compréhension et donc une meilleure maîtrise du procédé, un modèle a été développé. Il s'appuie sur le couplage entre l'écoulement du mélange dans la filière avec les phénomènes de nucléation et croissance des bulles dans ce mélange. Il a été validé grâce à la comparaison avec les résultats expérimentaux préalablement obtenus.

MOTS-CLÉS : Extrusion, Biopolymère, Fluide supercritique, Mousse, Modélisation

Abstract

Supercritical CO₂ assisted extrusion for the foaming of poly(lactic acid) pure or in blend with starch: experimental study and modelling

Nowadays, foams of thermoplastic polymers (or expanded plastics) are used in many applications of day life. They can be found in insulation, shock absorption, packaging or biomedical specific applications. One of the major drawbacks lies in the use of synthetic materials. To overcome this problem, the use of biobased and biodegradable polymers represents an interesting alternative. The aim of this work is to elaborate foams with the biopolymer poly(lactic acid), PLA. To manufacture such a porous material, the process of extrusion assisted by supercritical CO₂ is an efficient solution. Indeed, depending on operating conditions and CO₂ solubility in the biopolymer, its injection in the barrel of an extruder modifies the rheological behaviour of the polymer. It also plays the role of an expansion agent during the depressurization undergone by the polymer while flowing through the die. The main advantages in comparison with traditional methods, are that, here, the physical blowing agent (CO₂) is not toxic, environmentally friendly while leaving no residue in the final product. This process shows great potential for the creation of porous materials with different morphologies. Foams with porosity as high as 95 % have been produced. For such a high porosity, two structures have been observed: foams with a large radial expansion with only open cells of large size, or foams with a large longitudinal expansion with low content of open cell having small size. A parametric study (T, P, CO₂ %) was conducted with PLA both pure and mixed with starch in various forms. The latter makes it possible to improve the biodegradability of the PLA and to modify its behaviour during the foaming. Modelling of the process could allow a better understanding. A model based on the coupling between the polymer flow in the die with the nucleation and growth phenomena, has been developed. It has been validated by comparison with the experimental results previously obtained.

KEYWORDS: Extrusion, Biopolymer, Supercritical fluid, Foam, Modelling