



HAL
open science

Elaboration de biocomposites pour la fabrication additive avec comportement au feu et état de surface contrôlés

Valentin Carretier

► **To cite this version:**

Valentin Carretier. Elaboration de biocomposites pour la fabrication additive avec comportement au feu et état de surface contrôlés. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2021. Français. NNT : 2021EMAL0012 . tel-03612014

HAL Id: tel-03612014

<https://theses.hal.science/tel-03612014v1>

Submitted on 17 Mar 2022

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale SCB – Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UPR Polymères Composites et Hybrides – IMT Mines Alès

Elaboration de biocomposites pour la fabrication additive
avec comportement au feu et état de surface contrôlés

Présentée par Valentin CARRETIER

Le 14 Décembre 2021

Sous la direction de José-Marie LOPEZ-CUESTA

Devant le jury composé de

M. Nicolas BROSE, Professeur, Université de Lorraine

Mme. Aurélie CAYLA, Professeure, ENSAIT

M. Henri VAHABI, maître de conférences, HDR, Université de Lorraine

M. Roberto SPOGLI, Docteur, CEO, Prolabim & Tefarm

M. José-Marie LOPEZ-CUESTA, Professeur, IMT MINES ALES

Mme. Monica Francesca PUCCI, Maître-assistant, IMT MINES ALES

M. Clément LACOSTE, Maître-assistant, IMT MINES ALES

M. Jean-Christophe QUANTIN, Maître-assistant, IMT MINES ALES

Président du jury

Rapporteure

Rapporteur

Examineur

Directeur de thèse

Encadrante

Invité

Invité



Remerciements

Je remercie les membres de mon jury, Pr. Nicolas Brosse, président du jury, Pr. Aurélie Cayla rapportrice, Dr. Henry Vahabi, rapporteur et Roberto Spogli, examinateur. Merci d'avoir fait le déplacement pour évaluer mes travaux de thèse.

Je remercie mon directeur de thèse le Pr. José-Marie Lopez-Cuesta. Merci pour m'avoir confié ce projet et pour tes conseils.

Je remercie mon encadrante le Dr. Monica Francesca Pucci. Merci pour tes conseils et ton aide.

Je remercie les membres de l'équipe projet Clément Lacoste, Jean-Christophe Quantin et Arnaud Regazzi. Merci d'avoir participé à ce projet et merci pour tous vos conseils.

Je remercie l'ensemble du C2MA pour leur accueil et la bonne ambiance de travail.

Je remercie mes collègues docteurs et encore doctorants. Merci d'avoir participé à la bonne cohésion et d'avoir participé à l'entre-aide entre nous tous.

Je remercie Rachel Reiver. Merci pour ton soutien inconditionnel et ton aide tout au long de cette thèse.

Je remercie ma famille pour soutien inconditionnel. Je remercie mon frère Pierre et ma sœur Sophie pour leur bonne humeur et leurs conseils. Je remercie Émilie. Merci d'avoir été mon modèle de réussite. Ton aide fut précieuse et m'a permis de préparer cette thèse avec succès. Je te remercie pour tous tes conseils et le temps que tu as passé à me soutenir et me conseiller. Je remercie ma Maman. Merci pour ton soutien et ta confiance sans faille.

Si j'ai réussi cette thèse c'est par un travail rigoureux et acharné, par une excellente équipe d'encadrement et surtout par le soutien de mes proches et d'une famille exceptionnelle.

Je dédie ces travaux de thèse à mon Père.

QUI OSE GAGNE !

Table des matières

Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	15
Liste des annexes	17
Introduction générale	19
1. Contexte général.....	21
2. Problématiques et verrous.....	21
3. Démarche méthodologique	22
Chapitre 1 : État de l'art.....	25
1. L'acide polylactique (PLA)	29
1.1. Généralités	29
1.2. Synthèse	29
1.3. Microstructure et isomérisme.....	31
1.4. Propriétés.....	32
1.5. PLA pour la FFF	37
1.6. Dégradation et fin de vie du PLA.....	39
2. L'ignifugation des polyesters.....	43
2.1. Les principes de l'ignifugation.....	44
2.2. Les modes d'ignifugation	46
2.3. Les types de charges retardatrices de flamme (RF)	49
3. Les constituants phénoliques biosourcés comme agents de synergie pour des systèmes retardateurs de flamme	57
3.1. Généralités	57
3.2. La lignine	58
4. La fabrication additive.....	73
4.1. Introduction	73
4.2. La fabrication par dépôt de fil fondu.....	75
4.3. Amélioration de l'état de surface d'objet imprimé par FFF	80
5. Conclusion du Chapitre 1 : État de l'art.....	83
Chapitre 2 : Fonctionnalisations chimiques de la lignine et leurs impacts sur l'interface matrice/charge 87	
Introduction générale du chapitre 2	91
Partie A - Fonctionnalisations chimiques de la lignine.....	92
1. Introduction	92
2. Matériaux et méthodes.....	94
2.1. Matériaux et solvants.....	94

2.2.	Protocoles de fonctionnalisation chimique.....	94
2.3.	Caractérisation des lignines	96
3.	Validation des fonctionnalisations chimiques.....	107
4.	Impact des fonctionnalisations sur les propriétés de la lignine	114
5.	Conclusion – Partie A	129
Partie B	- Incorporation des lignines dans la matrice polymère	131
1.	Introduction	131
2.	Matériaux et méthodes.....	132
2.1.	Matériaux.....	132
2.2.	Elaboration des biocomposites	133
2.3.	Caractérisation des biocomposites	133
3.	Effet sur la stabilité thermique.....	134
4.	Effet sur l'adhésion PLA/Lignine	135
4.1.	Critères d'adhésion	135
4.2.	Résultats et discussions.....	136
5.	Conclusion – Partie B	140
	Conclusion générale du chapitre 2.....	141
	Points clés du chapitre	142
Chapitre 3	: Étude d'agents de synergie dans des systèmes retardateurs de flamme pour le PLA 143	
	Préambule du chapitre 3.....	147
Partie A	- Recherche de synergies pour l'ignifugation du PLA.....	148
1.	Introduction	148
2.	Matériaux et méthodes.....	149
2.1.	Matériaux.....	149
2.2.	Elaboration des biocomposites	149
2.3.	Caractérisations des biocomposites.....	150
3.	Résultats et discussion	152
3.1.	Système utilisant uniquement l'APP	152
3.2.	Systèmes combinant l'APP et la sépiolite	156
3.3.	Systèmes combinant l'APP et la lignine	162
4.	Conclusion de la partie A.....	169
Partie B	– Amélioration des performances du système retardateur de flamme.....	170
1.	Introduction	170
2.	Matériaux et méthodes.....	171
2.1.	Matériaux.....	171

2.2.	Élaboration des biocomposites	171
2.3.	Caractérisation des biocomposites	172
3.	Substitution de l'APP par le McAPP	174
3.1.	Stabilité thermique des constituants et des biocomposites	174
3.2.	Comportement au feu des systèmes PLA avec APP/McAPP	177
3.3.	Systèmes utilisant du PLA, de la lignine et de l'APP/McAPP	182
4.	Substitution de la lignine par la lignine-Phosphorylée.....	188
5.	Conclusion de la partie B.....	196
	Conclusion générale du Chapitre 3	197
	Points clés du Chapitre 3.....	197
Chapitre 4	: Modification du système retardateur de flamme intumescent polyphosphate d'ammonium/lignine par ajout de nanoparticules	199
	Préambule du chapitre 4.....	203
1.	Introduction	204
2.	Matériaux et méthodes.....	204
2.1.	Matériaux.....	204
2.2.	Préparation des biocomposites.....	206
2.3.	Caractérisation des biocomposites	207
3.	Influence de l'ajout des nanotubes d'halloysite	209
3.1.	Observations MEB des HNT.....	209
3.2.	Effet des HNT sur la stabilité thermique des biocomposites	210
3.3.	Effet des phyllosilicates sur le comportement au feu des biocomposites	215
3.4.	Fabrication par dépôt de fil fondu	223
4.	Effets de l'ajout des LDH	225
4.1.	Caractérisation des LDH.....	225
4.2.	Incorporation des LDH dans les biocomposites	229
4.3.	Association des LDH avec le McAPP.....	247
4.4.	Fabrication additive.....	251
5.	Synthèse des résultats de comportement au feu des éprouvettes imprimées 3D.....	253
	Conclusion du Chapitre 4	255
	Points clés du Chapitre 4 :.....	256
Chapitre 5	- Fabrication additive par dépôt de fil fondu : Etude de l'état de surface	257
1.	Introduction	261
2.	Méthodes et appareillages.....	263
2.1.	Définition du modèle et du plan d'expérimentation	263
2.2.	Elaboration des échantillons	267

2.3. Caractérisation de la surface.....	268
2.3.1. Acquisition des	268
3. Analyse des résultats.....	273
3.1. Détermination de l'état de surface	273
3.2. Validation du modèle	274
4. Conclusion.....	284
Points clé du chapitre 5.....	284
Conclusion générale.....	285
Annexe	291
Références	299
Résumé	322
Abstract.....	322

Liste des figures

Figure 1-1 : Structure du PLA [1]	29
Figure 1-2 : Réaction de polycondensation de l'acide lactique [1]	30
Figure 1-3 : Polymérisation du PLA par ouverture de cycle lactique (adapté de [1]).....	30
Figure 1-4 : Formes stéréo-isomériques du lactide [1]	31
Figure 1-5 : Interactions intermoléculaires formant un méso-lactide (L-LAO = L-Lactic acid oligomer, D-LAO = D-Lactic acid oligomer) [6]	31
Figure 1-6 : Influence de la microstructure sur la T_f	34
Figure 1-7 : Spectre IRTF des gaz produits lors de l'ATG du PLA à 372°C [16].....	35
Figure 1-8 : Effet de la masse moléculaire sur la viscosité du L-PLA à 200 °C [23].....	36
Figure 1-9 : Relation entre la viscosité à taux de cisaillement nul et la masse moléculaire du PLA a) T = 150°C [27], b) T = 180 ° C [39]	37
Figure 1-10 : Évolution du marché de l'impression 3D et ses projections sur les prochaines années [43].....	39
Figure 1-11 : Hydrolyse du PLA [1]	40
Figure 1-12 : Dépolymérisation "zipper-like" du PLA [55].....	41
Figure 1-13 : Réaction de transestérification du PLA [1].....	41
Figure 1-14 : Courbe ATG et dTG du PLA à différentes rampes de température (1 : 5 °C/min, 2 : 10 °C/min, 3 : 20 °C/min, 4 : 30 °C/min, 5 : 40 °C/min) [16]	42
Figure 1-15 : Schématisation des différentes voies possibles pour le recyclage du PLA [47]	43
Figure 1-16 : Variation de la température en fonction du temps lors du déroulement d'un incendie [77].....	44
Figure 1-17 : Triangle du feu	45
Figure 1-18 : Schéma de la combustion d'un polymère [80]	46
Figure 1-19 : Représentation des 4 modes d'ignifugation A) Formation d'une barrière protectrice, B) Formation d'une structure carbonée intumescence, C) Inhibition de la formation de radicaux D) Dilution des gaz inflammables (adaptée de [77])	46
Figure 1-20 : Schéma de la migration des nano-argiles vers la surface du matériaux subissant une ablation thermique avec la formation de char [79]	47
Figure 1-21 : Schéma représentant la notion de synergie entre un composé A et un composé B (adapté de [78])	49
Figure 1-22 : Représentations de l'ammonium polyphosphate [115]	50
Figure 1-23 : Classification des silicates [120].....	52
Figure 1-24 : A) structure cristallographique de la sépiolite [121], B) Structure idéale de la sépiolite (représentation des tunnels) [123], C) Observation MET de la sépiolite (Pangel S9, Tolsa, Espagne) (adaptée de [121])	52
Figure 1-25 : Structure de l'halloysite [130].....	54
Figure 1-26 : Schéma représentant la décomposition de l'halloysite [138].....	55
Figure 1-27 : Schéma de la structure des LDH (adapté de [79]).....	56
Figure 1-28 : Représentation des états de dispersion des LDH dans une matrice polymère (adapté de [130]).....	57
Figure 1-29 : Composés phénoliques [152].....	58
Figure 1-30 : Structure de la lignine issue du bois [156]	59
Figure 1-31 : Principaux précurseurs de la lignine (monolignols) et leur structures dans la lignine [157]	59
Figure 1-32 : Procédés d'extraction de la lignine depuis la biomasse lignocellulosique [158]	60
Figure 1-33 : Courbe de sélectivité d'une cuisson kraft	61

Figure 1-34 : Rupture de la liaison β -O-4 d'une structure non phénolique libre	62
Figure 1-35 : Formation de méthylène quinone et coupure des liaisons α -O-4 et β -O-4	62
Figure 1-36 : Schéma montrant le procédé organosolve [162].....	63
Figure 1-37 : Rôle du prétraitement sur la biomasse lignocellulosique [164]	64
Figure 1-38 : Structure de la lignine avec les principaux groupes moléculaires [162]	66
Figure 1-39 : Schéma représentant les différentes applications et utilisations de la lignine [171]	67
Figure 1-40 : Courbe thermogravimétrique (TG) (a) et sa dérivée (DTG) (b) de 2 lignines d'essence différentes [181]	70
Figure 1-41 : Modifications chimiques possibles de la lignine [160].....	71
Figure 1-42 : Mécanisme de réaction d'estérification de la lignine avec l'utilisation d'un catalyseur (1-methylimidazole) [193]	72
Figure 1-43 : Différentes possibilités de phosphorylation de la lignine par fonctionnalisation de groupement hydroxyle [194]	73
Figure 1-44 : Schéma de présentation d'un dispositif de stéréolithographie issu du brevet US N°4575330 de C. W. Hull [203]	74
Figure 1-45 : Schéma du procédé de FFF [209].....	76
Figure 1-46 : Diagramme simplifié des paramètres influençant la dépose de fil fondu [213].....	77
Figure 1-47 : Représentation schématique de l'acheminement du matériau jusqu'à son extrusion [32]	78
Figure 1-48 : Schéma du mécanisme de la fusion lors de l'impression par FFF [219].....	80
Figure 1-49 : Plage d'imprimabilité par FFF des polymères [37].....	82
Figure 1-50 : Modèle de coalescence proposé par Pokluda [229]	83
Figure 2-1 : Schématisation des différents traitements chimiques réalisés	96
Figure 2-2 : Représentation de l'énergie de surface	99
Figure 2-3 : Schématisation (A) des interactions moléculaires dans une goutte [238], (B) des tensions de surface tangentes à la ligne de contact (adaptée de [235]).....	99
Figure 2-4 : Schéma représentant un ménisque à l'équilibre dans un tube capillaire dans le cas d'une ascension [235]	100
Figure 2-5 : Schéma d'une ascension capillaire et expérience de montée capillaire d'eau dans un tube en verre [235]	101
Figure 2-6 : Schéma de montée capillaire dans un matériau poreux selon la loi de Washburn [243].....	102
Figure 2-7 : A) Tensiomètre, B) Système porte-échantillon, C) Schéma représentant le mouillage de la lignine avec la zone mouillée et la zone sèche	104
Figure 2-8 : Représentations de la régression linéaire pour l'équation de Washburn et de la masse à l'équilibre pour la loi de Jurin pour de la lignine de référence dans l'n-hexane	107
Figure 2-9 : Spectres IR de 400 à 4000 cm^{-1} et zoom sur la partie 400 à 2000 cm^{-1} de la lignine de référence et de la lignine acétylée.....	109
Figure 2-10 : Spectres IR de 400 à 4000 cm^{-1} et zoom sur la partie 400 à 2000 cm^{-1} de la lignine de référence et de la lignine phosphorylée-1	110
Figure 2-11 : Spectres IR de 400 à 4000 cm^{-1} et zoom sur la partie 400 à 2000 cm^{-1} de la lignine référence et de la lignine phosphorylée-2	111
Figure 2-12 : Clichés MEB des différentes lignines (A) lignine de référence, (B) lignine acétylée, (C) lignine phosphorylée-1 et (D) lignine phosphorylée-2.....	113
Figure 2-13 : Courbes thermogravimétriques des lignines et leurs dérivées (N_2 , 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$).....	115
Figure 2-14 : Spectres IRTF des produits de décomposition issus de l'ATG de la Lig-Ac.....	117
Figure 2-15 : Spectres IRTF des produits de décompositions issus de l'ATG de la Lig-P2	118
Figure 2-16 : Analyse granulométrique des différentes lignines	119
Figure 2-17 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'n-hexane	121

Figure 2-18 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'eau et photographies des échantillons à la fin du test (traits rouges = front du liquide).....	122
Figure 2-19 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'éthylène glycol et photographies des échantillons à la fin du test (traits rouges = front du liquide).....	124
Figure 2-20 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'acide lactique et photographies des échantillons à la fin du test (traits rouges = front du liquide).....	126
Figure 2-21 : Régression linéaire d'Owens-Wendt sur les lignines	129
Figure 2-22 : Courbes thermogravimétriques des biocomposites PLA-lignines (N ₂ , 10 °C/min)	135
Figure 2-23 : Micrographies MEB de B1 (A), B2 (B) et B3 (C) préparés par ultra-cryomicrotomie	137
Figure 2-24 : Courbes de traction des biocomposites PLA/Lig.....	138
Figure 2-25 : Micrographies MEB de faciès de rupture après essai de traction sous MEB de B1 (A), B2 (B) et B3 (C)	139
Figure 2-26 : Travail d'adhésion des lignines dans le PLA et dans l'acide lactique suivant les théories d'OWRK et de Wu	140
Figure 3-1 : Schéma d'un essai au cône calorimètre [263]	151
Figure 3-2 : Schéma de l'acquisition de données pour la caractérisation de la localisation des constituants pour un échantillon	152
Figure 3-3 : ATG de biocomposites utilisant uniquement de l'APP (N ₂ , 10 °C/min).....	153
Figure 3-4 : Mesure par PCFC de biocomposites utilisant uniquement de l'APP.....	154
Figure 3-5 : Courbes obtenues par cône calorimètre pour des biocomposites utilisant de l'APP	155
Figure 3-6 : Courbes ATG des biocomposites utilisant le système APP/S9 (N ₂ , 10 °C/min)	157
Figure 3-7 : Courbes PCFC des biocomposites utilisant le système APP/S9.....	158
Figure 3-8 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/S9 ..	159
Figure 3-9 : Diffractogrammes des résidus issus des formulations PLA2, PLA3 et PLA4.....	160
Figure 3-10 : Résultats d'analyse EDX pour le ratio P/C pour les formulations PLA1, PLA2, PLA3, PLA4	161
Figure 3-11 : Résultats d'analyse EDX pour le ratio Si/C pour les formulations PLA2, PLA3, PLA4	162
Figure 3-12 : Courbes ATG des biocomposites utilisant le système APP/Lig (N ₂ , 10 °C/min)	163
Figure 3-13 : Courbes PCFC des biocomposites utilisant le système APP/Lig	164
Figure 3-14 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/Lig	165
Figure 3-15 : Résultats d'analyse EDX du ratio P/C pour les formulations PLA1, PLA5, PLA6, PLA7 ...	166
Figure 3-16 : Mécanisme de décomposition de la lignine [158]	167
Figure 3-17 : Mécanisme de charbonnement entre l'APP et le chitosane [272]	167
Figure 3-18 : Proposition de mécanisme de charbonnement entre l'APP et la lignine.....	168
Figure 3-19 : Photographie de résidus d'essais au cône calorimètre.....	169
Figure 3-20 : Schématisation de l'extrusion avec le profil de température	171
Figure 3-21 : Schéma de la caractérisation de la composition lors de la dégradation thermique.....	174
Figure 3-22 : Courbes d'ATG sous azote et sous air des constituants de BC1, BC2, BC3 et BC11	175
Figure 3-23 : Courbes des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC1, BC2, BC3 et BC11 (N ₂ , 10 °C/min)	177
Figure 3-24 : Courbes obtenues lors des essais au cône calorimètre de BC1 et BC2.....	178
Figure 3-25 : Photographies des résidus d'essais au cône calorimètre de BC1 et BC2	179
Figure 3-26 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC1.....	181
Figure 3-27 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC2.....	182
Figure 3-28 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC3 et BC11.....	183
Figure 3-29 : Photographies latérales des chars formés durant les essais au cône calorimètre de BC3 et BC11	184
Figure 3-30 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC11.....	185

Figure 3-31 : Courbes d'essais au cône calorimètres de biocomposites élaborés par FFF et par injection	187
Figure 3-32 : Courbes des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC3 et BC14 (N ₂ , 10 °C/min)....	188
Figure 3-33 : Spectre IR des composés volatiles issus de la décomposition thermique des biocomposites.....	189
Figure 3-34 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC3 et BC14.....	191
Figure 3-35 : Photographies des chars de BC3 et BC14	192
Figure 3-36 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC14.....	193
Figure 3-37 : Résultats PCFC des biocomposites PLA/LIG et PLA/LIG-P	194
Figure 3-38 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites PLA/LIG et PLA/LIG-P	195
Figure 4-1 : Schéma représentant les différentes molécules d' amino bisphosphonate dans les LDH205	
Figure 4-2 : Schématisation de l'extrusion avec le profil de température	206
Figure 4-3 : Surface d'analyse de PLA/LADH12 et zone d'analyse par AFM.....	209
Figure 4-4 : Micrographie MEB de BC10 et les résultats d'une cartographie EDX d'une zone de l'échantillon.....	210
Figure 4-5 : Micrographie MEB et résultats d'analyse EDX des HNT.....	210
Figure 4-6 : Courbes ATG des constituants des systèmes BC10 et BC13	212
Figure 4-7 : Spectre IR des produits de dégradations gazeux du mélange de charges APP/Lig/HNT .	213
Figure 4-8 : Courbes ATG des biocomposites BC3, BC10, BC11 et BC13.....	214
Figure 4-9 : Spectre IR des produits de dégradations gazeux de BC3, BC10 et BC13 au pic de dTG...	215
Figure 4-10 : Courbes d'essai au cône calorimètre de BC3, BC10, BC15.....	216
Figure 4-11 : Photographies des chars de BC3, BC10 et BC15	218
Figure 4-12 : Diffractogramme du char de BC10.....	218
Figure 4-13 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC10.....	220
Figure 4-14 : Courbes d'essai au cône calorimètre de BC10, BC11 et BC13	222
Figure 4-15 : Photographie des chars de BC3, BC10, BC11 et BC13.....	223
Figure 4-16 : Courbe d'essai au cône calorimètre de pièces injectées et imprimées 3D.....	224
Figure 4-17 : Photographies des chars après des essais au cône calorimètre des BC imprimés et injectés.....	225
Figure 4-18 : Micrographie du LDH12, Grossissements : A) 2000x, B) 10000x, C) 20000x et D) 50000x	226
Figure 4-19 : Diffractogrammes des LDH	227
Figure 4-20 : Schéma représentant l'ajout de chaînes d'aminométhylphosphonates entre les feuillets des LDH par échange d'ions (Source : ProLabiM & Tefarm)	228
Figure 4-21 : Courbe TG et dTG des LDH.....	229
Figure 4-22 : Courbes d'ATG et dTG des charges utilisées dans les biocomposites BC3, BC4, BC5, BC6 et BC9.....	230
Figure 4-23 : Courbes ATG des biocomposites BC3, 4, 5, 6 et BC9	231
Figure 4-24 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites BC3 à BC9.....	233
Figure 4-25 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC6.....	235
Figure 4-26 : Photographie des chars de BC3, BC4, BC6 et BC9.....	236
Figure 4-27 : Observation AFM de feuillets de LDH dans le PLA	238
Figure 4-28 : Observation MEB (951x) de la pyramide et analyse EDX de PLA/LDH12.....	239
Figure 4-29 : Diffractogrammes des biocomposites PLA/LDH	240
Figure 4-30 : Représentation de LDH dans le PLA, cas du LDH12	241
Figure 4-31 : Courbes ATG des constituants utilisés dans BC6, BC7, BC8.....	243
Figure 4-32 : Courbes ATG des formulations BC6, BC7, BC8.....	244
Figure 4-33 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC6, BC7 et BC8	245

Figure 4-34 : Photographies des chars après des essais au cône calorimètre de BC6, BC7 et BC8.....	247
Figure 4-35 : Courbes d'ATG des constituants utilisés pour BC3, BC6, BC11 et BC12.....	248
Figure 4-36 : Courbes d'ATG des biocomposites BC3, BC6, BC11 et BC12.....	249
Figure 4-37 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC3, BC6, BC11 et BC12	250
Figure 4-38 : Photographies des char formés après des essais au cône calorimètre de BC3, BC6, BC11 et BC12	251
Figure 4-39 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC6 et BC12 injecté et imprimé 3D.....	252
Figure 4-40 : Photographies des char formés après des essais au cône calorimètre de BC6 et BC12 injecté et imprimé 3D	253
Figure 4-41 : Courbes d'essais au cône calorimètres des éprouvettes fabriquées par FFF	254
Figure 5-1 : Schématisation des paramètres d'impressions sur une couche [298].....	262
Figure 5-2 : Représentation de l'ensemble des équipements utilisés pour la fabrication des éprouvettes par FFF	268
Figure 5-3 : Schéma de montage du système de mesure par microscopie confocale	269
Figure 5-4 : Principe de la microscopie confocale.....	269
Figure 5-5 : Etat de surface "brute" par microscopie confocale sur l'éprouvette n°2	270
Figure 5-6 : Résultat du redressement de la surface obtenue par microscopie confocale.....	271
Figure 5-7 : Illustration de l'ondulation et de la rugosité.....	271
Figure 5-8 : Surface en vue 2D et 3D.....	271
Figure 5-9 : Surfaces après le filtrage suivant la longueur d'onde λ_c . A gauche : Ondulation, A droite : Rugosité	272
Figure 5-10 : Schématisation d'une éprouvette et faces caractérisée par microscopie confocale.....	273
Figure 5-11 : Illustration de la perte d'information sur une face latérale (éprouvette 6).....	273
Figure 5-12 : Processus d'ajustement du plan d'expérimentation.....	276
Figure 5-13 : Variation de S_a de Y_1 (A) et de Y_2 (B), en fonction de la température et de la vitesse ..	277
Figure 5-14 : Vues 2D et vues 3D des états de surfaces (sans filtrage) des éprouvettes n°4 (19 mm/s) et n°6 (51 mm/s) fabriquées à 213 °C avec des couches de 0,231 mm	278
Figure 5-15 : Vues 2D et vues 3D des états de surfaces (sans filtrage) des éprouvettes n°7 (182 °C) et n°8 (218 °C) fabriquées à 35 mm/s avec des couches de 0,119 mm	279
Figure 5-16 : Vues 2D et vues 3D des états de surfaces (sans filtrage) des éprouvettes n°9 (13 mm/s) et n°10 (57 mm/s) fabriquées à 200 °C avec des couches de 0,119 mm	280
Figure 5-17 : Variation de S_a de Y_1 (A) et de Y_2 (B), en fonction de la température et de l'épaisseur	281
Figure 5-18 : Variation de S_a de Y_1 (A) et de Y_2 (B), en fonction de la vitesse et de l'épaisseur	282
Figure 5-19 : Représentation des cibles de rugosité avec le critère de désirabilité.....	283

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Principales propriétés mécaniques de PLA [10]	32
Tableau 1-2 : Propriétés thermiques de différents PLA [7,13].....	34
Tableau 1-3 : Propriétés au feu de différents polyesters thermoplastiques	44
Tableau 1-4 : Synthèse de résultats sur des composites à base de PLA/APP	50
Tableau 1-5 : Caractéristiques des HNT suivant leur origine [131]. Signification provenance : CLA = Camel Lake (Australie), JA = Jarrahdale (Australie), MB = Matauri Bay (Nouvelle-Zélande), DG = Dragonite (USA), TP = Te Puke (Nouvelle-Zélande) PATCH = Patch clay (Australie)	54
Tableau 1-6 : Influence des HNT sur la stabilité thermique de différentes matrices polymères (+ = Amélioration de la stabilité et - = altération de la stabilité) [130]	55
Tableau 1-7 : Synthèse de résultats sur des composites à base de PLA/APP/Lignine	69
Tableau 2-1 : Propriétés des liquides de test pour les montées capillaires à 20 °C	105
Tableau 2-2 : Analyse élémentaire par MEB-EDX sur les différentes lignines	113
Tableau 2-3 : Résultats d'ICP pour l'analyse du phosphore	114
Tableau 2-4 : Données obtenues par ATG des lignines (N ₂ , 10 °C/min).....	115
Tableau 2-5 : Données de diamètre de particules obtenues par granulométrie laser	119
Tableau 2-6 : Masse volumique des lignines mesurées par pycnométrie à hélium.....	120
Tableau 2-7 : Résultats des différentes approches pour le calcul des facteurs géométriques	121
Tableau 2-8 : Résultats des différentes approches pour le calcul d'angle de contact entre l'eau et les lignines	123
Tableau 2-9 : Résultats le calcul d'angle de contact entre l'éthylène glycol et les lignines avec la loi de Jurin.....	125
Tableau 2-10 : Résultats le calcul d'angle de contact entre l'acide lactique et les lignines avec la loi de Jurin.....	127
Tableau 2-11 : Composante des énergies de surface calculées pour les lignines	129
Tableau 2-12 : Propriétés du PLA.....	132
Tableau 2-13 : Dénomination des composites par type de lignine	133
Tableau 2-14 : Résultats des ATG des biocomposites PLA-lignines (N ₂ , 10 °C/min)	135
Tableau 2-15 : Degré de dispersivité des lignines, du PLA et de l'acide lactique	140
Tableau 3-1 : Liste des formulations des biocomposites	150
Tableau 3-2 : Données ATG de biocomposites utilisant uniquement de l'APP (N ₂ , 10 °C/min).....	154
Tableau 3-3 : Résultats des mesures au PCFC de biocomposites utilisant uniquement de l'APP	154
Tableau 3-4 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant de l'APP	156
Tableau 3-5 : Résultats d'ATG des biocomposites utilisant de système APP/S9 (N ₂ , 10 °C/min).....	157
Tableau 3-6 : Résultats PCFC des biocomposites utilisant le système APP/S9	158
Tableau 3-7 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/S9	159
Tableau 3-8 : Résultats d'ATG des biocomposites utilisant le système APP/Lig (N ₂ , 10 °C/min)	163
Tableau 3-9 : Résultats PCFC des biocomposites utilisant le système APP/Lig.....	164
Tableau 3-10 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/Lig	166
Tableau 3-11 : Liste des compositions des biocomposites	172
Tableau 3-12 : Résultats d'ATG sous azote et sous air des constituants de BC1, BC2, BC3 et BC11... 176	176
Tableau 3-13 : Résultats des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC1, BC2, BC3 et BC11 (N ₂ , 10 °C/min).....	177
Tableau 3-14 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour BC1 et BC2	179

Tableau 3-15 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC3 et BC11	184
Tableau 3-16 : Résultats d'essais au cône calorimètres de biocomposites élaborés par FFF et par injection	187
Tableau 3-17 : Résultats des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC3 et BC14 (N ₂ , 10 °C/min)	189
Tableau 3-18 : Bandes principales des spectres IR issu de l'ATG des biocomposites	190
Tableau 3-19 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC3 et BC14	191
Tableau 3-20 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites PLA/LIG et PLA/LIG-P	195
Tableau 4-1 : Description des chaînes carbonées des LDH	205
Tableau 4-2 : Liste des différentes compositions de biocomposites. % = % massique	206
Tableau 4-3 : Données des ATG des constituants utiliser dans le système BC10 et BC13	212
Tableau 4-4 : Données des ATG des biocomposites BC3, BC10, BC11 et BC13.....	214
Tableau 4-5 : Courbes d'essai au cône calorimètre de BC3, BC10, BC15	217
Tableau 4-6 : Résultats d'essai au cône calorimètre de BC11 et BC13	222
Tableau 4-7 : Résultats d'essai au cône calorimètre de pièces injectées et imprimées 3D	224
Tableau 4-8 : Résultats d'analyse EDX des LDH.....	227
Tableau 4-9 : Résultats d'ATG des LDH	229
Tableau 4-10 : Résultats d'ATG et dTG des charges utilisées dans les biocomposites BC3, BC4, BC5 et BC9	230
Tableau 4-11 : Résultats des ATG des biocomposites BC3 à BC9.....	232
Tableau 4-12 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites BC3 à BC9	234
Tableau 4-13 : Résultats d'analyse MEB/EDX sur les chars de BC4, BC5 et BC6	237
Tableau 4-14 : Résultats des ATG des charges utilisées dans BC6, BC7, BC8.....	243
Tableau 4-15 : Résultats des ATG des formulations BC6, BC10, BC11	244
Tableau 4-16 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC6, BC7 et BC8	246
Tableau 4-17 : Résultats d'ATG des constituants utilisés pour BC3, BC6, BC11 et BC12	248
Tableau 4-18 : Résultats d'ATG des biocomposites BC3, BC6, BC11 et BC12	249
Tableau 4-19 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC3, BC6, BC11 et BC12	251
Tableau 4-20 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC6 et BC12 injecté et imprimé 3D.....	252
Tableau 4-21 : Résultats d'essais au cône calorimètres des formulations étudiées en FFF comparées à leurs valeurs pour pièces injectées. Les valeurs encadrées sont les plus faibles.....	254
Tableau 5-1 : Matrice d'expériences	264
Tableau 5-2 : Domaine expérimental.....	265
Tableau 5-3 : Plan d'expérimentation	266
Tableau 5-4 : Rugosité moyenne Sa des éprouvettes suivant les longueurs d'ondes de coupure	274
Tableau 5-5 : Réponses calculées et expérimentales des éprouvettes 1 et 2.....	276
Tableau 5-6 : Valeurs expérimentales et calculées des réponses Y ₁ et Y ₂ et coefficients pour chaque réponse	276
Tableau 5-7 : Résultats de calculs d'optimisation de l'état de surface	283

Liste des annexes

Annexe A	- Table des bandes IR de composés phosphorés.....	293
Annexe B	- Paramètres d'extrusion du fil calibré pour FFF	294
Annexe C	- Spectres de différents composés connus.....	295
Annexe D	- Courbes d'essais au cône calorimètre.....	296

Introduction générale

1. Contexte général

En France, 282 765 incendies ont eu lieu en 2020. Environ 23 % (64 248) de ces incendies sont des feux d'habitations et de bureaux impliquant environ 14 200 victimes dont 200 décès (données extraites du rapport "Les statistiques des services d'incendie et de secours (édition 2021)", disponible sur le site du ministère de l'intérieur). De nombreux feux ont notamment pour origine des courts-circuits survenant dans des objets manufacturés comportant des polymères, présents dans l'habitat et dont le nombre tend de plus en plus à s'accroître avec la multiplication des usages de l'électricité et des objets connectés.

Afin de limiter le nombre de victimes, le nombre et l'ampleur des incendies, différents systèmes de préventions, d'alertes (détecteurs de fumées) et de protections sont mis en place en lien avec des aspects réglementaires.

En termes de protection incendie, l'ignifugation des matériaux (textiles pour le mobilier, matières plastiques pour les appareils électriques, matériaux de construction et d'isolation phonique et thermique) est l'une des stratégies permettant de réduire le risque d'incendie, sa propagation et faciliter l'évacuation des personnes en cas de sinistre. Par ailleurs, les problématiques environnementales sont de plus en plus présentes dans le contexte de l'ignifugation des matières plastiques. Progressivement des systèmes retardateurs de flamme respectueux de l'environnement ont été développés, qui ne contiennent pas de composés halogénés, susceptibles de se bioaccumuler et de produire des effets toxiques [1]. L'impact environnemental des plastiques et textiles ignifugés peut également être réduit en utilisant des retardateurs de flamme en grande partie biosourcés. Ces derniers peuvent d'ailleurs être particulièrement dédiés à l'ignifugation de polymères biosourcés.

2. Problématiques et verrous

Au regard des différentes problématiques environnementales et d'ignifugation, il est intéressant de se concentrer sur des matériaux comme l'acide polylactique (PLA). Ce polymère est un des plus utilisés en fabrication additive par dépôt de fil fondu (FFF). De plus ce polymère est couramment utilisé dans divers domaines industriels comme le textile, le biomédical, les sports et loisirs ou encore l'emballage alimentaire. Le PLA peut être ignifugé en utilisant différents retardateurs de flamme et des agents de synergie biosourcés tels que la lignine. La lignine étant un co-produit de l'industrie papetière, elle offre diverses possibilités d'utilisation. Il devient donc intéressant d'utiliser ces matériaux biosourcés en fabrication additive pour différentes applications qui nécessitent un bon comportement au feu. Pour cet objectif, il apparaît plusieurs problématiques et verrous :

- Comment ignifuger efficacement le PLA en utilisant une majorité de composants naturels et possédant un faible impact environnemental ?
- Comment améliorer l'efficacité des systèmes retardateurs de flamme en utilisant de la lignine éventuellement modifiée et des constituants additionnels ?
- Comment pourront interagir les différents constituants de ces systèmes retardateurs de flamme lors de la réaction au feu ?
- Comment maîtriser l'impression pour améliorer l'état de surface d'un objet imprimé avec ces biocomposites ignifugés ?

3. Démarche méthodologique

Ces travaux de thèse s'articulent en cinq chapitres dans le but de répondre à ces différents verrous et problématiques.

Dans le premier chapitre, une revue bibliographique a été réalisée. Elle regroupe les connaissances relatives au PLA, à la lignine, à l'ignifugation et à la fabrication additive et permet de comprendre les enjeux globaux et les différents verrous. L'état de l'art sur le PLA et l'ignifugation des polyesters thermoplastiques permet de comprendre les stratégies d'ignifugation possibles et leurs potentielles améliorations avec notamment l'usage de différentes nanoparticules. L'état de l'art sur la lignine permet d'en apprécier la complexité mais aussi d'entrevoir un aperçu des possibilités considérables de son utilisation. Les enjeux technologiques de la fabrication additive et particulièrement de la technique de fabrication par dépôt de fil fondu sont également décrits ici.

Le deuxième chapitre est centré sur la lignine et ses fonctionnalisations. Afin de réduire l'hydrolyse du PLA par la lignine lors des procédés de plasturgie, la lignine a été phosphorylée et acétylée. La phosphorylation et l'acétylation sont intéressantes du fait de leurs apports respectivement sur l'ignifugation et sur l'amélioration de l'adhésion avec le PLA. Une nouvelle méthode a été développée par tensiométrie afin de déterminer l'énergie de surface de la lignine et sa modification. Une caractérisation de l'adhésion à l'interface lignine/PLA a ainsi été menée.

Le troisième chapitre est quant à lui dédié à l'élaboration de systèmes retardateurs de flamme tri-composants pour le PLA. Dans une première partie un retardateur de flamme couramment utilisé (l'ammonium polyphosphate ou APP) a été associé à une charge minérale (la sépiolite) et à une charge organique (la lignine). Les travaux ont visé à rechercher de possibles synergies entre les constituants. Une deuxième partie est dédiée à la substitution de certains de ces composants afin d'améliorer le système retardateur de flamme. La substitution de l'APP est faite par un APP microencapsulé (McAPP)

et la lignine est substituée par la lignine phosphorylée caractérisée au chapitre 2. De plus, l'effet de la fabrication additive sur le comportement au feu des biocomposites est étudié.

Les travaux présentés dans le quatrième chapitre visent quant à eux à améliorer les systèmes retardateurs de flamme avec l'ajout de nanoparticules. Des phyllosilicates (halloysite et sépiolite) et des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) sont utilisés pour renforcer l'ignifugation. De plus une étude sur la dispersion des LDH dans la matrice polymère et sur l'effet de leur concentration sur le comportement au feu permet d'accéder à une meilleure compréhension de leur mécanisme de réaction au feu. L'effet de la fabrication additive sur le comportement au feu des biocomposites contenant les nanoparticules est ici également étudié en comparaison avec les résultats obtenus pour des éprouvettes injectées.

Le cinquième chapitre se focalise sur la fabrication additive d'un biocomposite ignifugé (la formulation qui a montré le meilleur comportement au feu). L'état de surface est caractérisé et un plan d'expérimentation permet de comprendre les liens entre différents paramètres d'impression et de proposer des conditions optimales. Cela permet d'appréhender les verrous actuels sur le contrôle de l'état de surface en fabrication additive par dépôt de fil fondu (FFF).

Chapitre 1 : État de l'art

Chapitre 1	: État de l'art.....	25
1.	L'acide polylactique (PLA)	29
1.1.	Généralités	29
1.2.	Synthèse	29
1.3.	Microstructure et isomérisme.....	31
1.4.	Propriétés.....	32
1.4.1.	Propriétés mécaniques.....	32
1.4.2.	Propriétés thermiques.....	33
1.4.3.	Comportement au feu du PLA.....	35
1.4.4.	Propriétés rhéologiques du PLA	36
1.5.	PLA pour la FFF	37
1.6.	Dégradation et fin de vie du PLA.....	39
1.6.1.	Dégradation du PLA.....	39
1.6.1.1.	Dégradation hydrolytique du PLA	39
1.6.1.2.	Dégradation thermique du PLA.....	40
1.6.2.	Fin de vie du PLA	42
2.	L'ignifugation des polyesters.....	43
2.1.	Les principes de l'ignifugation.....	44
2.2.	Les modes d'ignifugation	46
2.3.	Les types de charges retardatrices de flamme (RF)	49
2.3.1.	Les RF phosphorés.....	49
2.3.2.	Les phyllosilicates	51
2.3.2.1.	La Sépiolite	52
2.3.2.2.	L'halloysite	53
2.3.3.	Les hydrotalcites.....	55
3.	Les constituants phénoliques biosourcés comme agents de synergie pour des systèmes retardateurs de flamme	57
3.1.	Généralités	57
3.2.	La lignine	58
3.2.1.	Obtention de la lignine.....	60
3.2.1.1.	Les procédés classiques.....	60
3.2.1.1.a.	Le procédé aux sulfites.....	60
3.2.1.1.b.	Le procédé Kraft.....	61
3.2.1.1.c.	Le procédé organosolve	63
3.2.1.1.d.	Le procédé à la soude.....	63
3.2.1.2.	Les procédés alternatifs	64

3.2.1.2.a.	Prétraitement à l'acide.....	64
3.2.1.2.b.	Extraction par liquide ionique	64
3.2.1.2.c.	Vapocraquage (Steam explosion).....	64
3.2.1.2.d.	Ammonia Fiber Expansion (AFEX)	65
3.2.1.2.e.	Hydrothermolyse	65
3.2.2.	Structure de la lignine	65
3.2.3.	Propriétés et applications de la lignine	66
3.2.4.	Dégradation thermique.....	69
3.2.5.	Traitements de la lignine.....	71
3.2.5.1.	Acétylation	72
3.2.5.2.	Phosphorylation	72
4.	La fabrication additive.....	73
4.1.	Introduction	73
4.2.	La fabrication par dépôt de fil fondu.....	75
4.2.1.	Principe et généralités sur le procédé.....	75
4.2.2.	Propriétés influençant la FFF.....	76
4.3.	Amélioration de l'état de surface d'objet imprimé par FFF	80
4.3.1.	Paramètres de fabrication influençant l'état de surface.....	81
4.3.2.	Modèles sur l'imprimabilité des matériaux en FFF	82
5.	Conclusion du Chapitre 1 : État de l'art.....	83

1. L'acide polylactique (PLA)

1.1. Généralités

L'acide polylactique ou PLA est un matériau polymère thermoplastique biosourcé. Il est obtenu par la polymérisation de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropionique) qui est, quant à lui, produit par la fermentation de sucres issus d'agro-ressources comme le maïs, la betterave ou encore la canne à sucre. Le PLA est compostable sous certaines conditions (cf. section 1.6.2) qui sont atteignables grâce à des composteurs industriels. Le PLA est un polymère qui présente également l'avantage d'être biocompatible et non-toxique ce qui en fait un matériau privilégié pour le domaine du biomédical. Il est présent sous différents isomères et peut se présenter sous forme amorphe ou bien semi-cristalline. Il est historiquement et majoritairement utilisé dans l'industrie agro-alimentaire comme matériau d'emballage. L'utilisation du PLA s'est diversifiée dans différents domaines comme le biomédical, l'emballage agro-alimentaire et le textile. Actuellement, le marché mondial du PLA est dominé par deux producteurs : NatureWorks (société du groupe Cargill) avec sa gamme Ingeo™ et Corbion (société du groupe Total) avec sa gamme Luminy®.

1.2. Synthèse

Le PLA est un polyester aliphatique dont la formule chimique est présentée par la Figure 1-1).

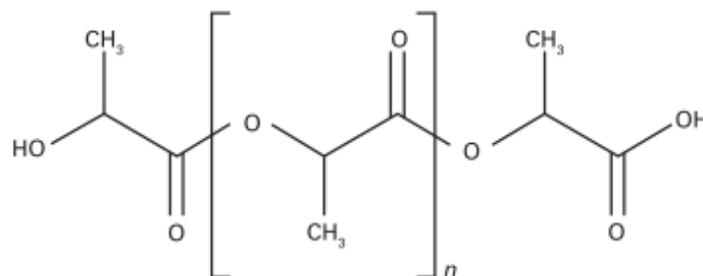


Figure 1-1 : Structure du PLA [1]

Les micro-organismes peuvent synthétiser naturellement l'acide lactique [2] mais des procédés industriels permettent de le produire en plus grande quantité. Il existe deux méthodes de synthèse du PLA : la polycondensation et la technique de polymérisation par ouverture de cycle (Ring Opening Polymerization ou « ROP »).

La polycondensation est une auto-estérification de l'acide lactique. L'acide lactique va se polymériser en oligomère avec une élimination d'eau par évaporation ou autres techniques (Figure 1-2) [3]. Cependant, lors de la réaction d'auto-estérification, la croissance du nombre d'oligomères va induire une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel ce qui va limiter l'évacuation de l'eau.

En présence d'eau le PLA va subir une hydrolyse qui va être auto-catalysée (cf. partie 1.6.1). Lors de l'augmentation de la viscosité, l'eau ne pourra plus être facilement extraite ce qui va conduire à 2 réactions concurrentes : la polymérisation du PLA et sa dépolymérisation. Le PLA sera de faible masse molaire ce qui limite ses propriétés mécaniques mais d'après Penu *et al.* [1] est suffisant pour le domaine du biomédical. Cependant, cette technique est supplantée industriellement par la polymérisation par ouverture de cycle.

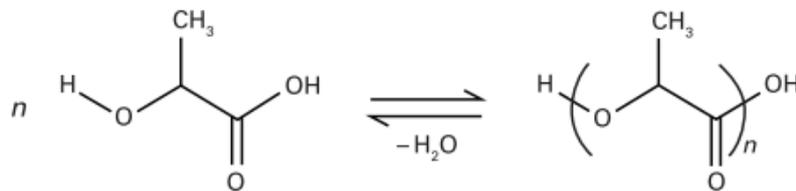


Figure 1-2 : Réaction de polycondensation de l'acide lactique [1]

La polymérisation par ouverture de cycle est la technique la plus couramment utilisée pour polymériser l'acide lactique (Figure 1-3). Cette technique peut se faire dans divers milieux réactionnels (en masse, en solution, en suspension) ce qui apporte également un avantage. La ROP nécessite l'utilisation d'un amorceur et d'un catalyseur. L'amorceur privilégié est le dioctanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$) [1]. Ce procédé de polymérisation du PLA fut breveté en 1993 pour la société Cargill Inc. par Gruber *et al.* [3]. Certains auteurs ont testé également différents amorceurs comme le complexe d'aluminium [AlMe_2] [4] ou du $\text{Sn}(\text{OMe})_2$ [5].

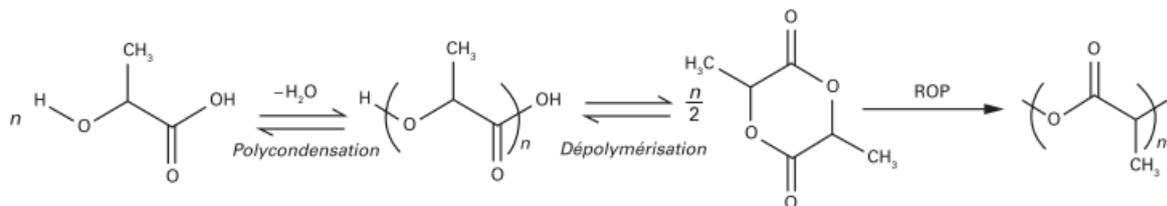


Figure 1-3 : Polymérisation du PLA par ouverture de cycle lactique (adapté de [1])

La ROP s'effectue sur des lactides qui sont des di-esters cycliques. Comme indiqué plus haut, les lactides sont produits lors de la dépolymérisation d'oligomères d'acide lactique, oligomères obtenus par polycondensation d'acides L-lactique et D-lactique. Les lactides peuvent être sous trois formes stéré-isomériques, le L-lactide, le D-lactide et le Mésolactide comme montré par la

Figure 1-4. Botvin *et al.* [6] ont étudié la dépolymérisation d'oligomères de L-PLA et D-PLA afin de former des L-lactides et D-lactides. L'étude montre que la formation de lactides peut différer suivant le catalyseur utilisé (MgO , SnO et Al_2O_3). En effet, dans le cas du catalyseur Al_2O_3 , l'épimérisation (réaction chimique qui conduit à ce que des diastéréoisomères ne diffèrent que par la configuration

d'un unique centre asymétrique) des lactides ne s'effectue pas. D'après ces auteurs, les dépolymérisations de L-PLA et de D-PLA peuvent conduire à des interactions intermoléculaires qui peuvent former des méso-lactides (Figure 1-5). La ROP est largement utilisée afin de synthétiser des PLA de masse molaire élevée permettant l'utilisation du PLA dans des domaines nécessitant une tenue mécanique élevée. Cette technique permet également de produire du PLA avec des microstructures variées du fait d'un meilleur contrôle de la réaction.

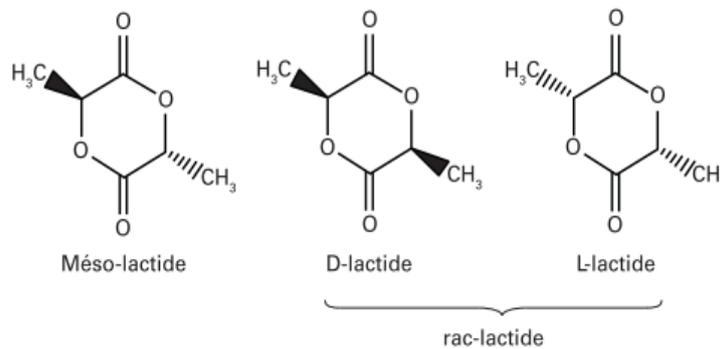


Figure 1-4 : Formes stéréo-isomériques du lactide [1]

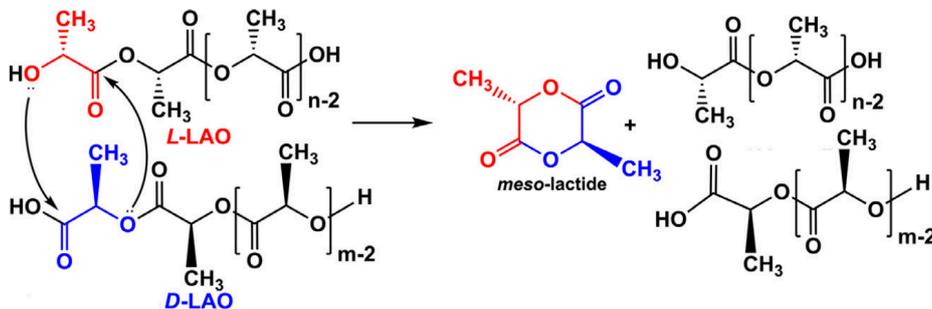


Figure 1-5 : Interactions intermoléculaires formant un méso-lactide (L-LAO = L-Lactic acid oligomer, D-LAO = D-Lactic acid oligomer) [6]

1.3. Microstructure et isomérisme

Le PLA peut former trois différentes phases cristallines appelées α , β et γ . Dans leur article de revue, Farah *et al.* [7] rapportent que la structure α se forme après la fusion ou la recristallisation à froid. La structure β se forme à partir des formes α les plus stables après un étirement mécanique du PLA. La structure γ a été pour la première fois observée par Cartier *et al.* [8], qui expliquent qu'elle est formée par une cristallisation épitaxiale dans un substrat obtenu avec de l'hexa-méthylbenzène.

L'isomérisme des lactides conduit à un isomérisme du PLA comme mentionné dans la section 1.2. Cet isomérisme induit des microstructures différentes. En effet, les différents mélanges de L-PLA et de D-PLA présentent des microstructures différentes, ce qui permet de faire varier les propriétés

thermiques et mécaniques des grades de PLA par rapport à l'application souhaitée. Différents auteurs ont étudié l'effet de la teneur en L-PLA et D-PLA ainsi que des mélanges stéréocomplexes composés des 2 stéréoisomères (50 % de L et 50% de D). L'ajout de D-PLA dans du L-PLA rend le PLA amorphe. En effet, Auras *et al.* [2] expliquent qu'un PLA issu d'un mélange d'acide lactique composé à 93 % d'acide L-lactique va être semi-cristallin alors qu'un PLA issu d'un mélange acide lactique contenant entre 50 % et 93 % d'acide L-lactique va être amorphe. Penu *et al.* [1] expliquent que les PLA présents sur le marché sont principalement composés de L-PLA (85 %) et que l'ajout de D-PLA va permettre de modifier la microstructure et donc d'avoir des PLA avec différentes tenues mécaniques et thermiques. En effet, un PLA possédant un fort taux de cristallinité sera plus rigide et plus fragile qu'un PLA majoritairement amorphe [9].

1.4. Propriétés

L'acide polylactique est un matériau polymère possédant des propriétés contrastées. Elles sont classées ci-dessous en différentes catégories et sont reliées aux applications du PLA.

1.4.1. Propriétés mécaniques

Dans l'article de revue de Van de Velde *et al.* [10], les modules d'Young de différents PLA ont été reportés en se basant sur différentes données techniques fournies par les producteurs de PLA : PLA : 0,35 à 3,5 GPA, L-PLA : 2,7 à 4,14 GPA et DL-PLA : 1 à 3,45 GPA. Le PLA est un polymère rigide qui peut être utilisé dans le domaine de l'emballage [1]. Cependant, son allongement à la rupture est faible, le PLA ne peut être utilisé pour des applications nécessitant de l'étirement. Cependant l'ajout de plastifiants [11] comme l'Acétyle TriButyle Citrate (ATBC), qui est également biosourcé, permet d'utiliser le PLA pour ces applications [12]. Le Tableau 1-1, rappelle les propriétés mécaniques du PLA ainsi que celles du L-PLA (semi-cristallin) et celui d'un DL-PLA (amorphe). De plus, le PLA est relativement fragile avec une résilience Izod (selon la norme ISO 180) comprise entre 2 et 4 kJ/m².

Tableau 1-1 : Principales propriétés mécaniques de PLA [10]

Type de PLA	Propriétés mécaniques		
	Contrainte à la rupture (MPa)	Module d'Young (GPa)	Déformation à la rupture (%)
PLA	21-60	0,35-3,5	2,5-6
L-PLA	15,5-150	2,7-4,14	3-10
DL-PLA	27,6-50	1-3,45	2-11

1.4.2. Propriétés thermiques

De par sa nature stéréoisomérique le PLA présente des propriétés thermiques qui varient suivant la quantité de D-PLA utilisée dans le mélange. Un PLA amorphe n'aura donc pas les mêmes propriétés thermiques qu'un PLA semi-cristallin. Dans leur article de revue Farah *et al.* [7] rassemblent différentes données sur les températures de fusion et de transition vitreuse de différents PLA (Tableau 1-2). Le L-PLA, semi-cristallin, possède une T_g et une T_f plus élevées par rapport aux autres types de PLA. Cependant, l'ajout de D-PLA dans la structure rend le PLA 100 % amorphe puisque qu'il n'y a aucune fusion observée [10]. Penu *et al.* [1] rapportent également ce phénomène (Figure 1-6) en expliquant que si l'on veut augmenter la température de fusion, il faut ajuster le ratio L-PLA/D-PLA. Le mélange stéréocomplexe semble avoir la T_f la plus élevée alors que le PLA le plus courant (contenant peu de D-PLA) possède la température de fusion la plus faible. Cependant, Penu *et al.* [1] considèrent que le PLA stéréocomplexe possède une température de fusion ce qui ne confirme pas les observations de Van de Velde *et al.* [10] qui expliquent que ce PLA est amorphe (il n'y a pas de T_f dans ce cas). Lim *et al.* [13] rapportent pour leur part que suivant le ratio de copolymères blocs L/DL-PLA la température de transition vitreuse diminue ainsi que la température de fusion (Tableau 1-2). Il semble que plus la quantité de DL-PLA (L/DL-PLA) dans le ratio augmente, plus les températures de changements de phase diminuent. Dorgan *et al.* [14] ont analysé les T_g et les T_f de plusieurs PLA avec différents ratios de L/D synthétisés en laboratoire et montrent l'impact de ce ratio sur les différentes températures (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Propriétés thermiques de différents PLA [7,13]

Type de PLA	Masse moléculaire	Propriétés thermiques	
	$10^{-3} M_w$	T_g (°C)	T_f (°C)
PLA [10]	-	45-60	150-162
L-PLA [10]	-	55-65	170-200
DL-PLA [10]	-	50-60	amorphe
100/0 L/DL-PLA [13]	-	63	178
95/5 L/DL-PLA [13]	-	59	164
90/10 L/DL-PLA [13]	-	56	150
85/15 L/DL-PLA [13]	-	56	140
80/20 L/DL-PLA [13]	-	56	125
100/0 L/D-PLA [14]	21,3	55,6	167,2
100/0 L/D-PLA [14]	285	59,4	178,2
0/100 L/D-PLA [14]	124	58,4	175,9
80/20 L/D-PLA [14]	103	51,5	-
80/20 L/D-PLA [14]	142-692,7	55,2-56,3	-
50/50 L/D-PLA [14]	84-288,8	51,9-54,1	-

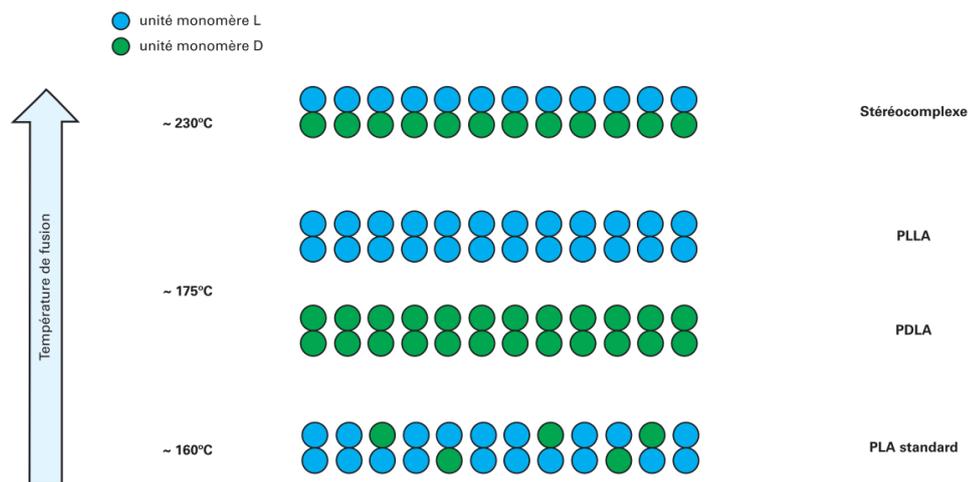


Figure 1-6 : Influence de la microstructure sur la T_f

L'analyse thermogravimétrique montre que le PLA ne présente qu'une seule dégradation entre 300 °C et 400 °C [15]. Zou *et al.* [16], ont effectué une analyse thermogravimétrique du PLA couplée avec un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). D'après le spectre obtenu (Figure 7), deux pics sont prédominants à 1750 cm^{-1} et 2747 cm^{-1} correspondant respectivement à la vibration de la liaison C=O et de la liaison C-H (aldéhyde). En combinant les différents pics, les auteurs en

déduisent que le PLA forme des aldéhydes lors de sa décomposition thermique. Des liaisons C=O de groupes carbonyles et des liaisons C-H de groupes méthyles sont également présentes. Zou *et al.* [16] expliquent que les produits de dégradation du PLA contiennent des lactides, des oligomères cycliques et des acétaldéhydes et notent la présence de CO₂, de CO et d'eau.

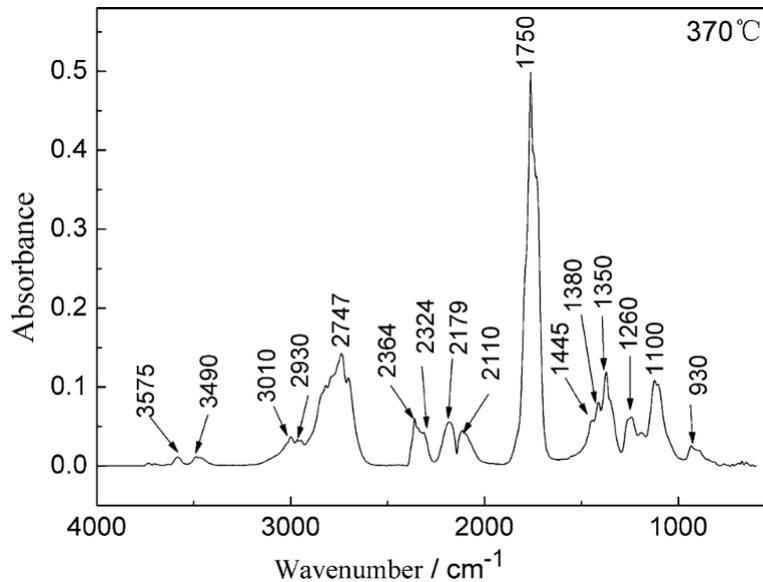


Figure 1-7 : Spectre IRTF des gaz produits lors de l'ATG du PLA à 372°C [16]

1.4.3. Comportement au feu du PLA

Le comportement au feu d'un matériau et plus particulièrement d'un polymère traduit comment il va réagir en cas d'incendie. Il est composé de deux critères (article R. 121-2 du code de la construction et de l'habitation) :

- La résistance au feu, c.à.d. le maintien des fonctions du matériau avant leur détérioration lors d'un incendie.
- La réaction au feu, c.à.d. la manière dont brûle le matériau et comment il participe au développement d'un incendie.

Le PLA a plutôt une mauvaise stabilité thermique et un mauvais comportement au feu, meilleur que les polyoléfines, mais moins bon que des polyesters pétrosourcés tels que le PET. En effet, le comportement au feu limité du PLA peut être mis en évidence par son pic de débit calorifique (pHRR ou en anglais peak of Heat Release Rate) au cône calorimètre (entre 300 et 600 kW/m² suivant l'irradiance utilisée [17–19]). Le PLA doit être ignifugé pour de nombreuses applications afin de réduire son pic de débit calorifique. Le PLA non additivé ne peut être classé par le test UL-94V [17,20] du fait

de son mauvais comportement au feu. Quant à la mesure de l'indice limite d'oxygène (ILO ou LOI), il est compris entre 19 % et 20,5 % [17,20,21] ce qui ne le rend pas auto-extinguible à l'ambiante.

1.4.4. Propriétés rhéologiques du PLA

Les propriétés rhéologiques du PLA dépendent fortement de la température, de la masse moléculaire et du taux de cisaillement [13]. Pour un PLA possédant une masse moléculaire élevée d'environ 100 000 Da (grade injection), la viscosité est de l'ordre de 500-1000 Pa.s pour des taux de cisaillement compris entre 10 et 50 s⁻¹ [22]. Le PLA agit comme un fluide non Newtonien pseudo plastique. Cooper-White *et al.* [23] montrent que le PLA possédant une faible masse molaire (environ 40 000 Da) agit comme un fluide newtonien pour des taux de cisaillement identiques à ceux utilisés pour l'extrusion de films (

Figure 1-8).

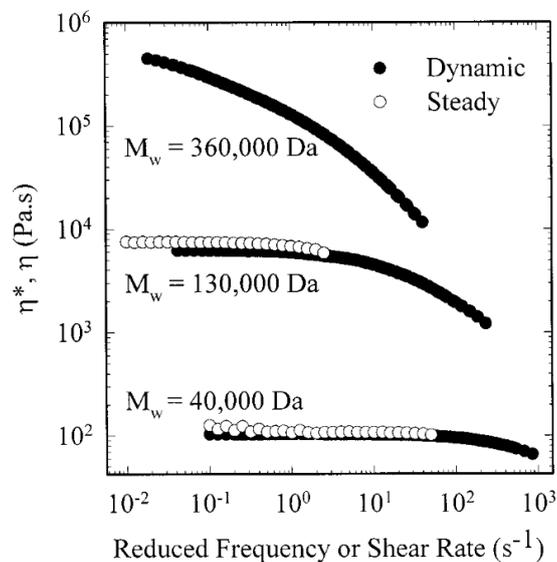


Figure 1-8 : Effet de la masse moléculaire sur la viscosité du L-PLA à 200 °C [23]

Fang *et al.* [24] montrent que sous des conditions de mise en œuvre identiques, le PLA semi-cristallin possède une viscosité plus élevée que le PLA amorphe pour 2 températures testées (150 °C et 170 °C). Cela semble dû à la microstructure du PLA. De plus, la viscosité du PLA diminue fortement lorsque le taux de cisaillement augmente, le PLA possède un comportement rhéofluidifiant [24,25]. Les propriétés rhéologiques du PLA peuvent être modifiées avec la création de liaisons entre les chaînes de polymère [13]. Palade *et al.* [25] expliquent que le L-PLA peut présenter un comportement rhéoépaississant durant la déformation. Yamane *et al.* [26] ont étudié l'ajout de D-PLA dans le L-PLA

et montrent que cet ajout favorise le comportement rhéoépaississant malgré la faible quantité incorporée (5 m%).

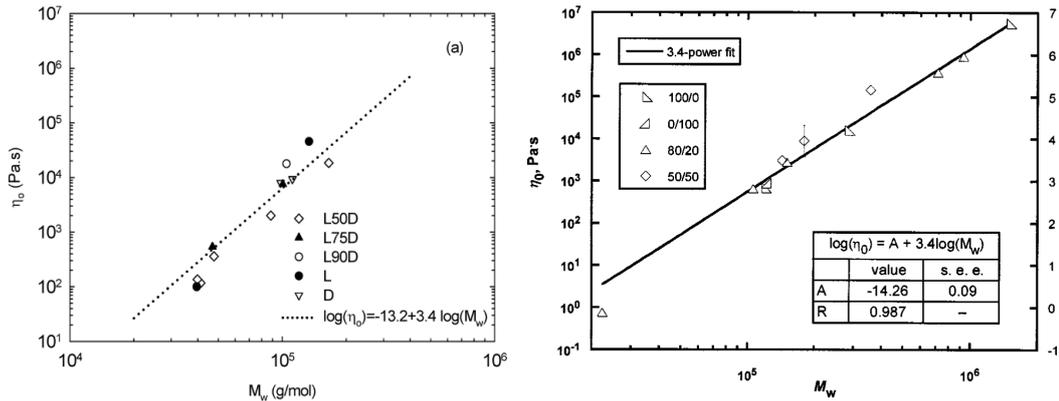


Figure 1-9 : Relation entre la viscosité à taux de cisaillement nul et la masse moléculaire du PLA a) $T = 150^\circ\text{C}$ [27], b) $T = 180^\circ\text{C}$ [39]

Othman *et al.* [27] et Dorgan *et al.* [14] proposent une relation permettant de relier la viscosité à taux de cisaillement nul et la masse moléculaire du PLA (Figure 1-9). D'après ces deux articles, les modèles sont assez proches et les résultats concordent entre les différents modèles. Cela permet d'estimer la masse molaire via la mesure de la viscosité. Wang *et al.* [28] quant à eux, utilisent les paramètres viscoélastiques G' (module de conservation (Pa)) et G'' (module de perte (Pa)) pour obtenir le comportement de relaxation. Plus le PLA possède des chaînes longues et branchées, plus sa mobilité est réduite ce qui va augmenter le temps de relaxation et ralentir leur diffusivité. Coogan *et al.* [29] essaient de prédire la force de la liaison entre des couches de polymère appliqué à la fabrication additive (*cf.* sections 1.5 et 4.2). Dans le cas du HIPS, ils montrent que le temps de relaxation est faible et que la diffusion sera rapide ce qui en résultera une forte liaison entre les couches. Cependant, dans le cas des polymères semi-cristallins (PLA, PE, PEEK, etc), la relaxation sera gênée par la cristallisation qui s'effectue à une température supérieure à la T_g . Ils expliquent que la force de la liaison est influencée par le taux de cristallinité et que si le cristal ne se forme pas à l'interface, la liaison sera faible. Enfin, ils affirment que d'autres paramètres sont à contrôler comme le temps de refroidissement (qui va piloter le taux de cristallinité).

1.5. PLA pour la FFF

Le PLA est un des polymères les plus utilisés en fabrication par dépôt de fil fondu (Fused Filament Fabrication ou FFF). En effet, pour la FFF ce sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins (avec un faible taux de cristallinité) voire amorphes qui sont privilégiés comme l'ABS et le PLA [30–32]. Le PLA a la possibilité d'être amorphe grâce à l'ajout de D-PLA dans le L-PLA, ce qui permet

également de modifier sa température de fusion (*cf.* section 1.3 et section 1.4.2). Le PLA est un matériau biosourcé (agro-ressources renouvelables) et compostable, ce qui lui procure des propriétés intéressantes. Il est également le matériau le plus facilement utilisable pour la FFF ainsi que le matériau privilégié pour les imprimantes 3D par FFF. Le marché de l'impression 3D est en forte augmentation ce qui implique un besoin croissant en matériaux (Figure 1-10). La température de fusion du PLA est assez basse ce qui limite la quantité d'énergie nécessaire pour le liquéfier (température de buse entre 190 °C-220 °C) et ce qui ne nécessite pas obligatoirement un contrôle de la température de l'enceinte [33]. En effet, l'ABS, second polymère le plus utilisé en FFF, nécessite des températures plus élevées et une régulation de la température de l'enceinte est préférable. Par ailleurs, les polyaryléthercétone (PAEK), comme le PEEK ou le PEKK (polyétheréthercétone ou polyéthercétonecétone), nécessitent des températures de mise en œuvre très élevées, autour de 360°C [34–37]. Cependant, ce sont des polymères dit « techniques » qui présentent des propriétés mécaniques élevées pour des applications plus spécifiques. Le PLA est de plus biocompatible ce qui en fait un matériau utilisable dans les domaines du biomédical [1,3,7,38–41].

L'émission de composés organiques volatiles (COV) est également un aspect à considérer lors de la mise en œuvre de polymères. Davis *et al.* [42] ont étudié les émissions de COV de différents polymères pour la FFF (ABS, PLA, poly(alcool vinylique) (PVA), polystyrène choc (HIPS) et du polyamide 6-6). Ils en concluent que le PLA est un des polymères qui rejette dans l'air le moins de COV et notamment de COV toxiques.

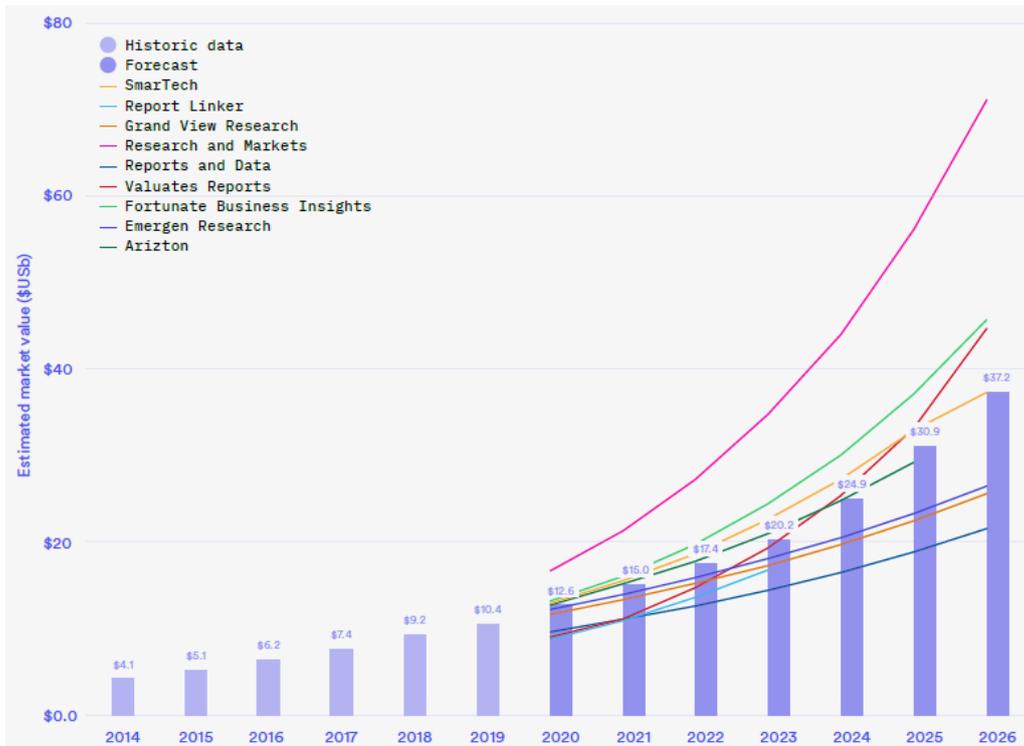


Figure 1-10 : Évolution du marché de l'impression 3D et ses projections sur les prochaines années [43]

1.6. Dégradation et fin de vie du PLA

1.6.1. Dégradation du PLA

Le PLA possède divers modes de dégradation qui peuvent intervenir suivant les conditions auxquelles le PLA est soumis. La dégradation du PLA induit une réduction de la masse molaire ou une dégradation du monomère. La dégradation du PLA peut être hydrolytique, thermique, photochimique, enzymatique ou encore microbienne [1].

1.6.1.1. Dégradation hydrolytique du PLA

La dégradation hydrolytique est une dégradation chimique en présence d'eau, plus communément appelée hydrolyse, qui résulte d'une réaction entre les molécules d'eau et les chaînes de PLA. L'eau va couper la liaison ester (Figure 1-11) et séparer la chaîne macromoléculaire du PLA en deux oligomères possédant des masses moléculaires plus faibles [44]. Les terminaisons de ces chaînes étant des groupements alcool et des groupements acide carboxylique, les oligomères vont (par le biais de leurs terminaisons) participer à la scission des chaînes de polymère ce qui rend l'hydrolyse du PLA auto-catalysée [45].

Elle se produit en deux étapes comme l'expliquent Fischer *et al.* [46] et Piemonte *et al.* [47]. La première étape est la diffusion de l'eau dans le polymère ce qui engendre la scission des liaisons ester des macromolécules présentes dans les zones amorphes. Ce que confirme Mathisen *et al.* [48] qui rapportent que la scission des chaînes se produit principalement dans les zones amorphes du PLA. La seconde étape est la dégradation de la phase cristalline de l'extérieur vers l'intérieur. Cette dégradation est accélérée par l'intervention des groupements acide carboxylique et alcool qui catalysent l'hydrolyse.

La dégradation hydrolytique du PLA induit en plus un changement de cristallinité, une perte de transparence [47,49] et une perte de son caractère hydrophobe [49]. Le taux de cristallinité augmente également lors de la dégradation hydrolytique du PLA [50]. Paul *et al.* [51] expliquent que cette augmentation de la cristallinité n'est pas liée à la dégradation du PLA amorphe mais supposent qu'elle est liée à la diminution de la masse moléculaire et à une plastification du PLA.

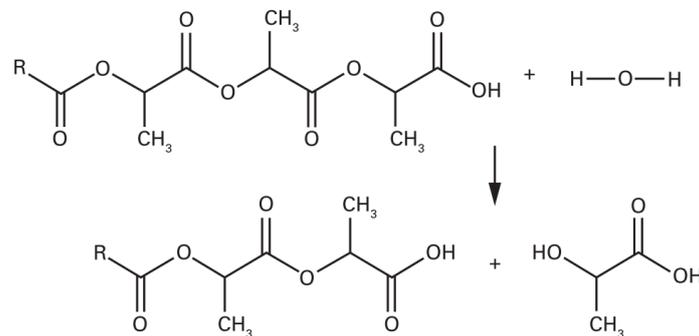


Figure 1-11 : Hydrolyse du PLA [1]

1.6.1.2. Dégradation thermique du PLA

Jamshidi *et al.* [52] montrent qu'au-delà de 190 °C (sous atmosphère contrôlée (azote)) la masse molaire du L-PLA diminue. Les travaux dans la littérature suggèrent plusieurs hypothèses sur le mécanisme et l'origine de la dégradation [13,52–54] :

- Hydrolyse du PLA en présence de traces d'eau (avec une autocatalyse par les oligomères formés).
- Dépolymérisation « zipper-like » du PLA (Figure 1-12) (catalysée par des traces de catalyseur utilisé pour la polymérisation [52]) conduisant à la formation de lactides.
- Dégradation thermo-oxydative, c.à.d. scissions aléatoires de chaînes macromoléculaires.
- Trans-estérification intermoléculaire pouvant conduire à différents produits de dégradation et des oligomères (réduction de la masse moléculaire) (Figure 1-13).
- Trans-estérification intramoléculaire.

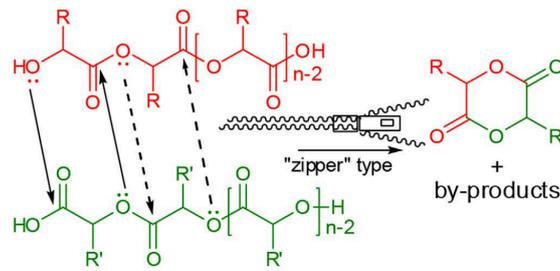


Figure 1-12 : Dépolymérisation "zipper-like" du PLA [55]

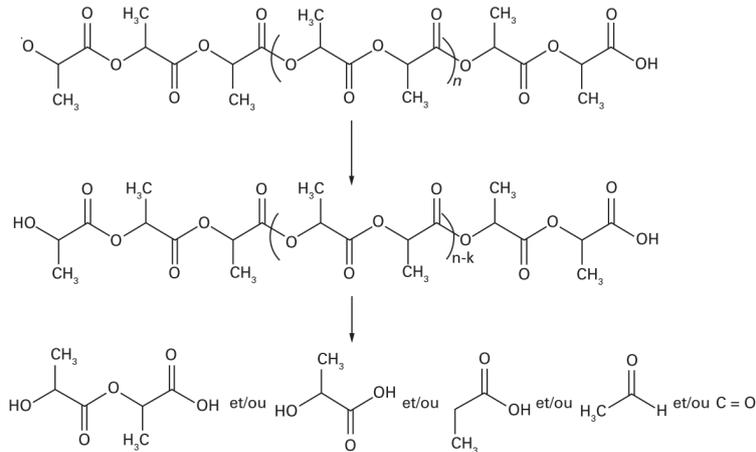


Figure 1-13 : Réaction de transestérification du PLA [1]

La dégradation thermique du PLA peut se produire lors de l'utilisation du PLA mais aussi lors de sa mise en œuvre et de sa mise en forme. En effet, plusieurs auteurs ont travaillé sur la dégradation du PLA lors de l'extrusion [44] ou bien sur l'effet de la dégradation sur le comportement rhéologique du PLA notamment après des dégradations thermiques subies lors de la mise en œuvre ou bien en simulant celle-ci [13,16,23,44,52–54]. Zou *et al.* [16] se sont concentrés sur l'étude de la décomposition thermique du PLA en effectuant un suivi par ATG (sous diazote N_2) couplée IRTF et en utilisant différentes rampes de températures (5 à 40 °C/min) (Figure 1-14). Cela leur a permis de déterminer une température de début de dégradation ($T_{5\%}$) comprise entre 320 et 360 °C suivant la rampe utilisée. Le pic de dTG intervient entre 350 et 380 °C. La dégradation thermique du PLA s'effectue en une seule étape de dégradation durant laquelle la totalité du PLA est transformée en produits de décomposition. Ces résultats sont confirmés par Cuadri *et al.* [54] qui observent le même profil de dégradation avec des températures similaires à celles mesurées par Zou *et al.* [16]. Le couplage de cette ATG avec une mesure IRTF permet d'analyser ces produits de décomposition et de déterminer leur nature. Ces auteurs observent une formation d'aldéhydes, de lactides, des oligomères cycliques, du monoxyde et du dioxyde de carbone. Ils les attribuent à la transestérification due à des chaînes se terminant par un groupement hydroxyle. La dégradation thermique subie par le PLA a un impact sur son comportement

rhéologique. En effet, la dégradation va diminuer la masse moléculaire via différents mécanismes. La viscosité est différente suivant la masse moléculaire comme il est possible de l'observer sur la

Figure 1-8.

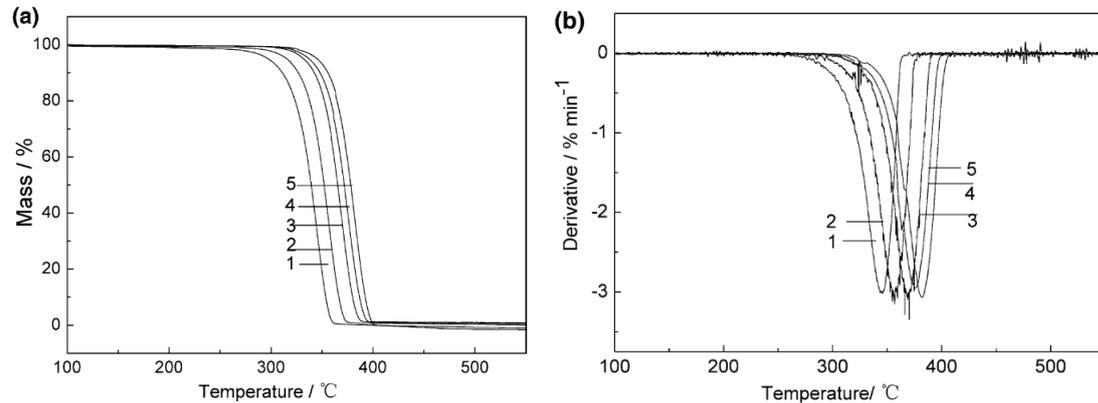


Figure 1-14 : Courbe ATG et dTG du PLA à différentes rampes de température (1 : 5 °C/min, 2 : 10 °C/min, 3 : 20 °C/min, 4 : 30 °C/min, 5 : 40 °C/min) [16]

1.6.2. Fin de vie du PLA

La dégradation du PLA par compostage s'effectue en deux étapes [56] : la première est l'hydrolyse du PLA qui va réduire sa masse molaire [56–58] et la deuxième est la biodégradation via des micro-organismes ou des enzymes [56,59–62]. D'après les précédentes références, les différents essais sont majoritairement effectués à des températures avoisinant les 50 °C soit dans des milieux simulés en laboratoire soit dans des milieux industriels. Le PLA va se transformer en eau, CO₂, composés inorganiques et en biomasse sans laisser de déchets visibles ou de matière toxique sous l'effet de la biodégradation [63]. Le compostage du PLA nécessite des conditions spécifiques que ce soit en laboratoire (ou petite échelle) ou bien en industrie [64,65].

Musiol *et al.* [65] ont mené une étude de dégradation suivant deux processus : i) le compostage dans un tas aéré et à ciel ouvert avec la présence d'autres déchets organiques, ii) dans un conteneur de compost fermé sans aération contenant également des déchets organiques. Il ressort de l'étude que le PLA se dégrade plus vite dans des conteneurs fermés. Sikorska *et al.* [64] ont quant à eux testé un système conçu par l'entreprise Biodegma. Ce système consiste en un grand conteneur pouvant être régulé en température et en oxygène. Le conteneur contient également des déchets organiques et des boues de station d'épuration. L'essai de compostage a duré 6 semaines avec une température moyenne de 61 °C. D'après ces auteurs, le processus de dégradation hydrolytique est prépondérant sur les autres processus. Enfin dans leur article de revue, Ruggero *et al.* [66] répertorient différents travaux et normes liés à la dégradation de biopolymères. La plupart des conditions de biodégradation

sont une température de 58 ± 2 °C en aérobie et les différentes mesures s'échelonnent entre 30 et 130 jours. Il en ressort que dans la plupart des cas, le PLA est à 90 % dégradé au bout de 30 à 90 jours. Dans des conditions d'anaérobie, la biodégradation est plus lente. Cet article de revue explicite également les différentes normes et méthodologies pour mesurer la quantité de biopolymère dégradée et mesurer les dégagements de méthane et de dioxyde de carbone lors de la biodégradation. Le recyclage du PLA peut se faire mécaniquement ou chimiquement [47,67,68] (Figure 1-15). Le recyclage mécanique consiste à extruder puis à granuler du PLA (qui a été préalablement lavé, broyé puis séché) [67,68]. Le recyclage chimique quant à lui consiste à dépolymériser le PLA par hydrolyse (cf. section 1.6.1) en acide lactique puis à polymériser à nouveau l'acide lactique obtenu afin de former du PLA [68].

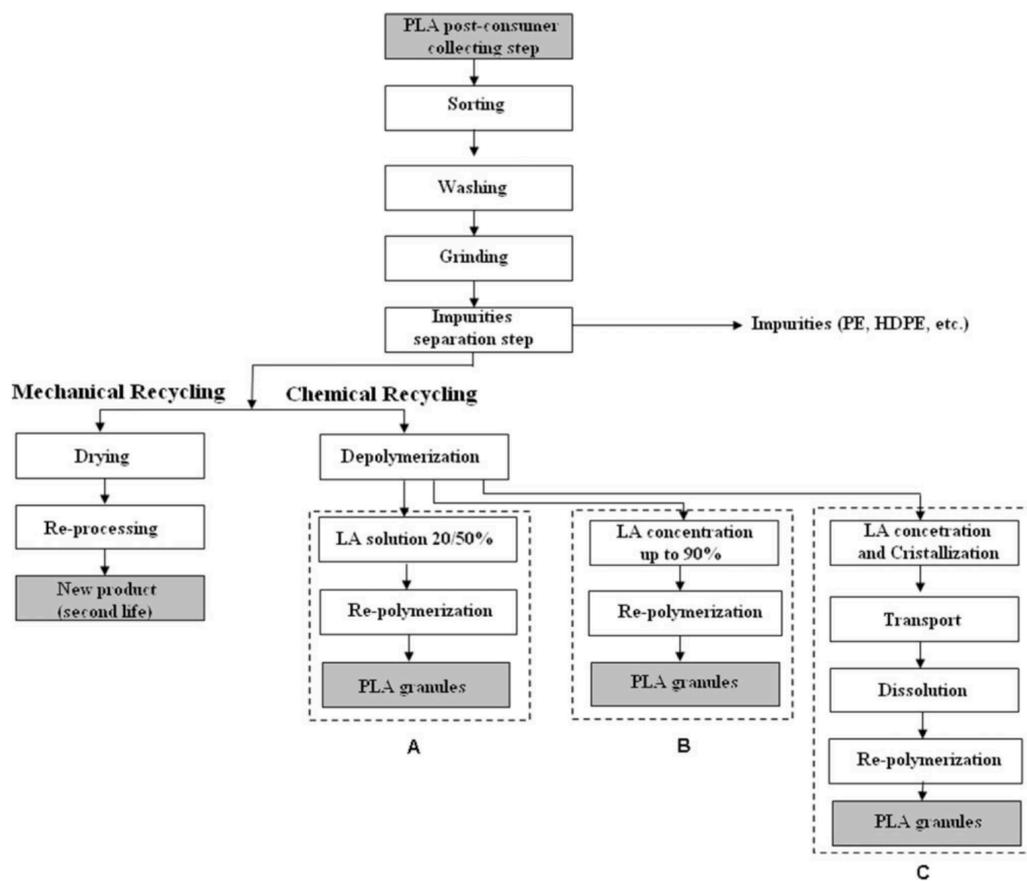


Figure 1-15 : Schématisation des différentes voies possibles pour le recyclage du PLA [47]

2. L'ignifugation des polyesters

Les polyesters sont des matériaux polymères principalement composés de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, ce qui peut les rendre combustibles. Le Tableau 1-3 présente des caractéristiques de réaction au feu de différents polyesters dont le PLA. Il est donc nécessaire d'améliorer le

comportement au feu de cette famille de polymères via différentes stratégies d'ignifugation basées sur l'ajout d'additifs ou de charges qui auront pour fonction principale d'être retardateurs de flamme.

Tableau 1-3 : Propriétés au feu de différents polyesters thermoplastiques

Polyesters thermoplastiques	Temperature d'auto-ignition (°C)	UL-94	LOI (%)	pHRR (kW/m ²)	Irradiance (kW/m ²)	épaisseur de la plaque (mm)
PLA (Ingeo 4043D) [69-71]	388	non classé	20.1	574	35	NC
PBS [72]	275	non classé	21	765	50	6
PET [73]	480	V-2	21	428	50	10
PBT [74-76]	NC	HB	21	1480	50	15

2.1. Les principes de l'ignifugation

Le but de l'ignifugation est de retarder au maximum l'inflammation ou bien d'empêcher la propagation d'un incendie. Comme le montre la

Figure 1-16, le développement d'un incendie se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord il y a le démarrage du feu ou l'ignition. Si le feu n'est pas stoppé par un moyen d'ignifugation ou une intervention extérieure, le feu va se développer avec une légère augmentation de la température jusqu'à l'embrasement généralisé (flash-over en anglais) pendant lequel la température va fortement augmenter. Une fois l'embrasement généralisé effectué la température se stabilise puis elle va décroître alors que l'incendie diminue en intensité jusqu'à l'extinction [77].

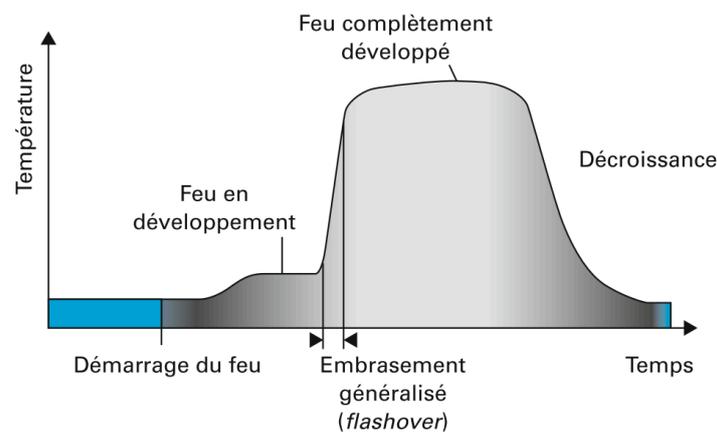


Figure 1-16 : Variation de la température en fonction du temps lors du déroulement d'un incendie [77]

Un polymère soumis à la chaleur va se dégrader et former des gaz combustibles, c'est la pyrolyse. Durant cette pyrolyse, une décomposition thermique se produit, il s'agit d'une réaction endothermique en raison de la coupure de chaînes polymères si la pyrolyse est anaérobie. En présence d'oxygène la dégradation est thermo-oxydative. De ces décompositions résultent différentes réactions affectant le matériau polymère : scissions de chaînes, dépolymérisations, réticulations et éliminations de groupes pendants. La décomposition thermique conduit à des sous-produits de faible masse qui vont migrer de la phase condensée à la phase gazeuse, conduisant à la formation de gaz combustibles. Ces gaz combustibles vont par la suite être mélangés à de l'air (contenant de l'oxygène) ce qui va former un mélange gazeux favorable à l'inflammation sous l'effet d'une source de chaleur ou d'ignition (étincelle, arc électrique). L'inflammation est due à une réaction d'oxydation violente qui mène à l'apparition de flammes (cf. triangle du feu à la Figure 1-17) [77], dégagement de fumées, et émission de chaleur conduisant à une rétroaction (thermal feedback) pouvant aggraver le processus [77–79] (Figure 1-18).

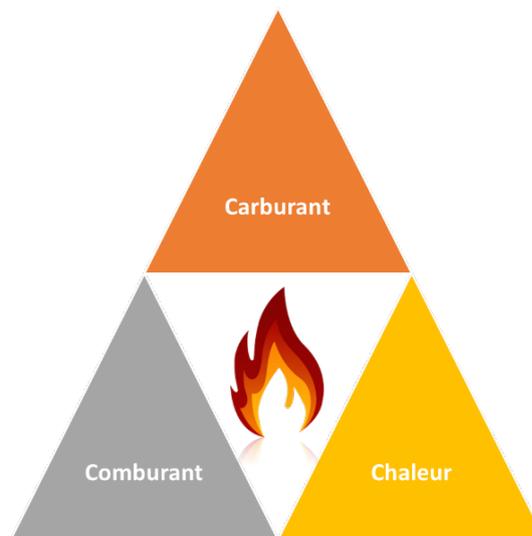


Figure 1-17 : Triangle du feu

L'ignifugation correspond à l'amélioration du comportement au feu d'un matériau en utilisant différentes méthodes. Dans le cas des polymères thermoplastiques comme les polyesters, l'ajout d'additifs retardateurs de flamme est le principal moyen d'ignifuger la matrice polymère. Ils peuvent être incorporés en masse dans la matrice polymère ou bien être utilisés comme revêtements afin de ne pas altérer les propriétés de la matrice vierge.

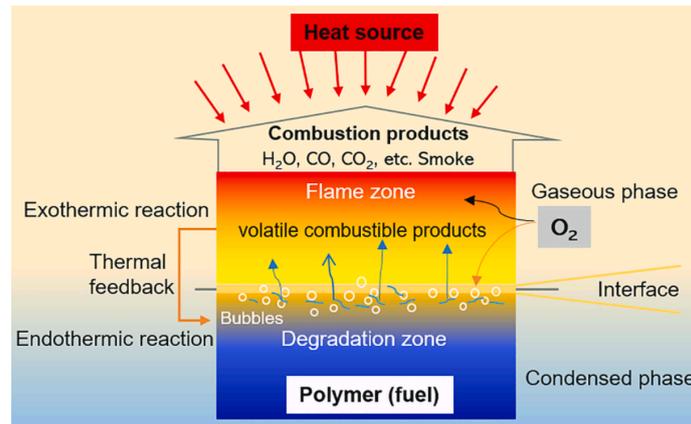


Figure 1-18 : Schéma de la combustion d'un polymère [80]

2.2. Les modes d'ignifugation

Les principaux modes d'ignifugation peuvent être illustrés par la Figure 1-19 et ils peuvent être appliqués suivant le polymère et son application.

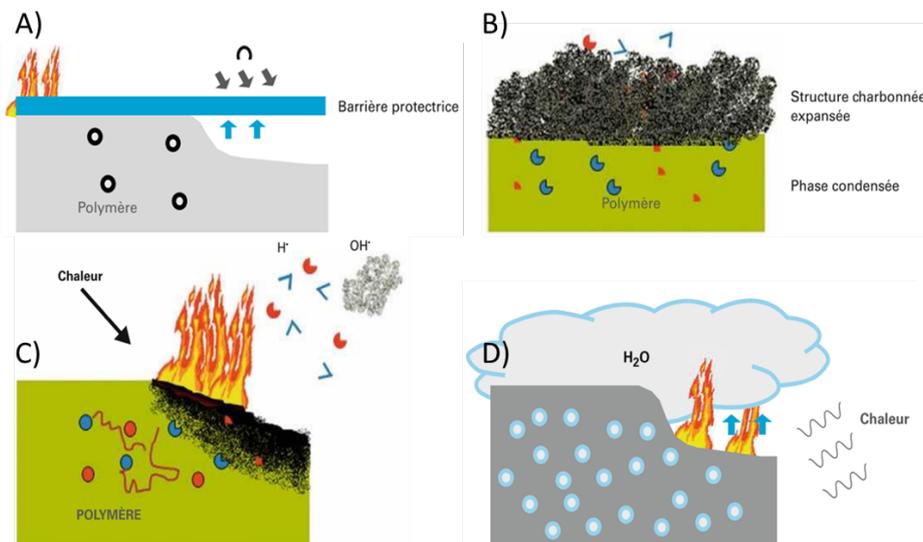


Figure 1-19 : Représentation des 4 modes d'ignifugation A) Formation d'une barrière protectrice, B) Formation d'une structure carbonée intumescence, C) Inhibition de la formation de radicaux D) Dilution des gaz inflammables (adaptée de [77])

L'ignifugation par formation d'une barrière protectrice carbonnée, continue et dense (Figure 1-19A) va permettre d'isoler le matériau de l'irradiance de la source de chaleur et des flammes. Elle permet également d'empêcher les différents gaz combustibles de s'échapper [80] et par conséquent la combustion ne sera plus alimentée et la dégradation thermique sera progressivement atténuée. Dans certains cas les retardateurs de flamme vont former une couche céramisée [81,82], vitrifiée [83]

ou encore constituée de poudres minérales mais également une structure intumescente (Figure 1-20) [77].

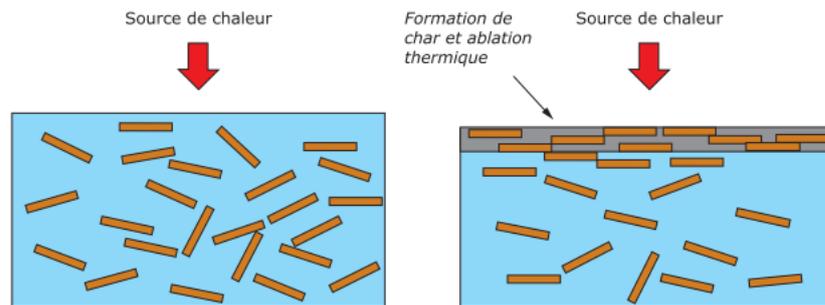


Figure 1-20 : Schéma de la migration des nano-argiles vers la surface du matériaux subissant une ablation thermique avec la formation de char [79]

L'ignifugation par formation d'une structure intumescente : charbonnée, isolante et expansée (Figure 1-19B), est un mode d'ignifugation qui permet de limiter les transferts de chaleur et les échanges gazeux. En effet, la structure expansée est alvéolaire donc très poreuse ce qui limite ces transferts. L'intumescence s'effectue quand la partie en surface du composite, exposée à la source de chaleur, est suffisamment fluide pour se déformer mais suffisamment visqueuse pour emprisonner les gaz de gonflement qui sont libérés lors de la dégradation. Cela permet donc à la structure charbonnée de s'expanser [84]. Les systèmes intumescents retardateurs de flamme (IFR) sont généralement composé de 3 éléments permettant de former cette structure intumescente appelée le char [77,84–86] :

- Une source de carbone (un additif ou le polymère à ignifuger) qui va servir d'agent de charbonnement ;
- Une source d'acide qui va servir à former la couche protectrice avec l'agent de charbonnement ;
- Un agent de gonflement qui permet de libérer des gaz inertes (NH_3 ou CO_2) qui vont faire gonfler la structure charbonnée.

Le phénomène d'intumescence a été décomposé en différentes séquences qui ont été proposées par Alongi *et al.* [84] :

- L'acide inorganique est relâché suivant la température et les autres composés du matériau ;
- L'acide va estérifier la source de carbone à des températures légèrement supérieures aux températures de libération de l'acide ;
- Le matériau formé va fondre et sa viscosité va diminuer ;
- L'ester formé va se déshydrater rapidement pour former un résidu inorganique et carboné ;

- Durant ces différentes séquences, du gaz est libéré par la dégradation de l'agent de gonflement. Le gaz va transformer le résidu carboné en une structure poreuse et alvéolaire par gonflement ;
- Quand les différentes réactions sont terminées, la structure expansée va se solidifier, notamment lors du refroidissement du résidu.

L'ignifugation par inhibition de la formation de radicaux (Figure 1-19C) modifie les gaz issus de la pyrolyse du polymère afin de limiter leur inflammabilité. Cela s'effectue avec des retardateurs de flamme qui modifient la chimie des réactions en phase gazeuse [77].

L'ignifugation par dilution de la phase gazeuse (Figure 1-19D) permet de diluer les gaz combustibles et ainsi limiter la formation d'un mélange gazeux inflammable. Les retardateurs de flamme libèrent généralement de la vapeur d'eau, du CO₂ et de l'ammoniac qui ne sont pas des gaz combustibles [77].

Ces modes d'ignifugation sont déterminés suivant le ou les retardateurs de flamme utilisés. Certains vont agir suivant différents modes et, suivant leurs proportions, permettre d'ignifuger des matériaux polymères. Les modes peuvent être couplés afin d'améliorer l'efficacité de l'ignifugation [78]. Parfois ce couplage de modes d'action peut faire appel à la notion de synergie [87,88].

Dans le cas d'une synergie appliquée au cas de l'ignifugation des polymères, une propriété relative à la réaction au feu est plus élevée pour un mélange A + B que pour la combinaison linéaire pondérée des valeurs de celle-ci pour A et B purs (Figure 1-21). Ainsi, Lewin *et al.* [89] ont étudié différents composés en complément du polyphosphate d'ammonium (APP) afin d'établir des synergies. Holdsworth *et al.* [90] ont étudié la synergie entre des complexes métalliques (aluminium-tungstène, zinc-tungstène ou étain-tungstène) et différents composés phosphorés (Melapur™ 200, Exolit™ 1230, Exolit™ 1311) dans une matrice de PA66. Ils ont mis en évidence les effets de synergie pour différentes compositions en montrant que les complexes métalliques à base de tungstène incorporés dans le PA66 sont des promoteurs de char et permettent d'améliorer la réaction au feu des composites avec une baisse de 50 % du pHRR (irradiance de 50 kW/m²) pour des formulations contenant un système à base de 10 %m de Melapur™ et 5 %m de complexe de tungstène. Le contraire de la synergie est l'antagonisme. Dans leur publication, Li *et al.* [91] utilisent des coquilles de coquillages (contenant plus de 98 % de composés minéraux dont du CaCO₃) associées à de l'APP. Ils notent une augmentation de l'intumescence, une diminution de la densité des fumées. En revanche, si le taux d'incorporation de poudre de coquilles est trop élevé la synergie perd de son efficacité, il y a donc antagonisme.

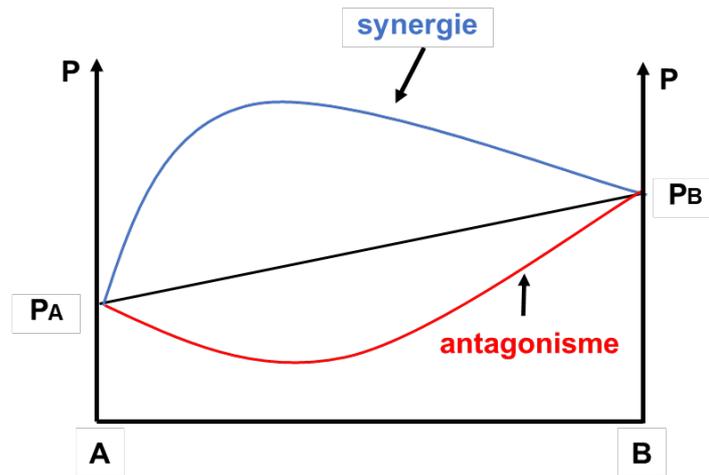


Figure 1-21 : Schéma représentant la notion de synergie entre un composé A et un composé B (adapté de [78])

2.3. Les types de charges retardatrices de flamme (RF)

2.3.1. Les RF phosphorés

Les retardateurs de flamme phosphorés sont des systèmes complexes (*cf.* section 2.2) comportant du phosphore. Le phosphore est très répandu dans le domaine de l'ignifugation, notamment pour son utilisation dans les systèmes Intumescents Retardateurs de Flamme (IFR). Le phosphore généralement sous forme de composé phosphoré conduit principalement à la formation d'acide phosphorique qui va réagir avec l'agent de carbonnement afin de former un résidu carboné et inorganique. Alongi *et al.* [84] répertorient dans leur article de revue un certain nombre de composés phosphorés servant de source d'acide et citent notamment l'acide phosphorique, des sels d'ammonium comme l'ammonium polyphosphate (APP) (Figure 1-22), des phosphates à base d'amine et d'amide comme le polyphosphate de mélamine (MPP) ou encore des composés organo-phosphorés comme le tricrésyle phosphate ou les esters phosphates. Un certain nombre d'auteurs utilisent le polyphosphate d'ammonium (APP) comme source d'acide phosphorique et comme agent de gonflement avec la libération d'ammoniac [17,92–100]. Lim *et al.* [99] affirment que l'APP est de plus en plus privilégié (vis-à-vis des RF halogénés) du fait qu'il est non-halogéné (Directive européenne 2002/95/CE, RoHS I) et qu'il est facile à utiliser lors de la mise en œuvre du composite. Il est généralement utilisé dans les polymères thermoplastiques comme les polyoléfines [101–105], le PLA [85,95,106–108], les polyamides [109,110] mais aussi dans les thermodurcissables comme le polyuréthane [98,111,112] ou encore les résines époxy [113,114].

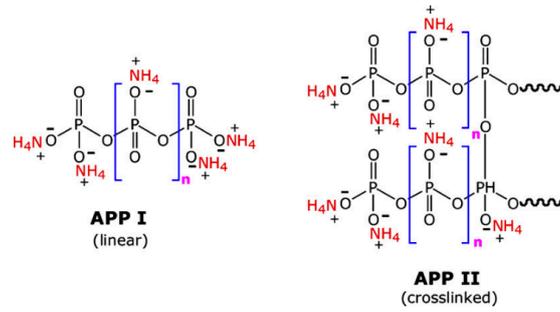


Figure 1-22 : Représentations de l'ammonium polyphosphate [115]

Tableau 1-4 : Synthèse de résultats sur des composites à base de PLA/APP

Échantillons	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	Résidu (%)	LOI (%)	UL-94 Rating	Irradia nce (kW/ m ²)	Epaiss eur de l'écha ntillo (mm)
PLA[106]	68 ± 3	407±16	66,0 ±0,9	0,5 ± 0,2 (600°C)	21,4	NC	NC	3
PLA [107]	85	257	80	1 (800°C)	/	/	35	3
PLA [108]	78	424,0	145,7	0,8 (600°C)	19,0	NC		
PLA [17]	72	325	/	/	/	/	35	3
APP [108]	/	/	/	40,6 (600°C)	/	/	35	6
PLA + 5 %m APP [106]	/	/	/	/	29,6	V-0	NC	3
PLA + 10 %m APP [106]	71 ± 5	357 ± 13	58,4 ± 1,0	9,8 ± 1,2 (600°C)	30,4	V-0	NC	3
PLA + 15 %m APP [108]	101	323,8	97,6	5,4 (600°C)	/	/	35	6
PLA + 20 %m APP [106]	70 ± 9	341 ± 3	52,9 ± 2,5	19,3 ± 0,9 (600°C)	31,1	V-0	NC	3
PLA + 30 %m APP [107]	137	130	18	65 (800°C)	/	/	35	3

Dans le cas du PLA, l'APP est couramment utilisé. En effet, dans l'optique de concevoir des nouveaux biocomposites ignifugés, l'APP est utilisé dans le PLA avec d'autres composants

(retardateurs de flamme et/ou agents de charbonnement) biosourcés comme l'amidon, le chitosane, le sorbitol ou la lignine (la lignine sera abordée en section 3.2) [85]. Le Tableau 1-4 rassemble une partie des résultats obtenus dans la littérature dans le cas de composites PLA/APP. Réti *et al.* [17] montrent qu'un IFR composé d'APP et de lignine divise par 2 le pic de débit calorifique et retarde le temps d'ignition. Dans cette étude, l'objectif était de remplacer le pentaérythritol (PER) par une source de carbone biosourcée et d'optimiser la quantité d'APP. Quand l'APP est le seul additif dans le PLA, le pHRR diminue (Tableau 1-4). D'après Hall *et al.* [116], l'APP se décompose suivant 3 étapes. Premièrement, l'APP va lentement dégager de l'ammoniac autour de 320 °C, suivi d'un dégagement d'eau. Enfin, à une température beaucoup plus élevée les liaisons du phosphore sont rompues et de l'acide phosphorique se forme. D'après Zhao [106], l'acide phosphorique (dégagé lors de la décomposition d'un composite PLA/APP) pourrait réagir avec les groupes fonctionnels du PLA afin de former des esters phosphates qui sont instables. Ces esters en se déshydratant sont à même de former un char protégeant le matériau. Cependant, cet auteur note que le char se rompt et n'isole plus le matériau qui reprend sa combustion. Le char est un résidu carboné résultant d'une réaction au feu ou d'une dégradation thermique importante.

2.3.2. Les phyllosilicates

Les silicates sont des minéraux argileux qui se présentent sous la forme de particules nanométriques. La Figure 1-23 montre leur classification. Les phyllosilicates sont lamellaires par définition, de par l'arrangement des atomes suivant des plans tétraédriques ou octaédriques, mais peuvent aussi se rencontrer sous forme tubulaire ou fibrillaire au niveau microscopique. Ils sont couramment utilisés comme constituants de systèmes retardateurs de flamme en intervenant suivant différents modes d'ignifugation. Les montmorillonites, sépiolites et halloysites sont très présentes dans la littérature et notamment dans la préparation de nanocomposites ignifugés [117]. Ces nano-argiles, présentes à l'état naturel avec des dimensions nanométriques ou résultant de modifications chimiques, sont utilisées afin de créer ou renforcer des effets barrières et catalyser les réactions d'intumescence et d'ignifugation conduisant à la réduction du pic de débit calorifique, de la perte de masse, au renforcement du char [78,118,119]. Ici, deux nano-argiles vont être spécifiquement décrites, il s'agit de la sépiolite et des nanotubes d'halloysite, en raison de leur occurrence naturelle à l'état micrométrique et nanométrique.

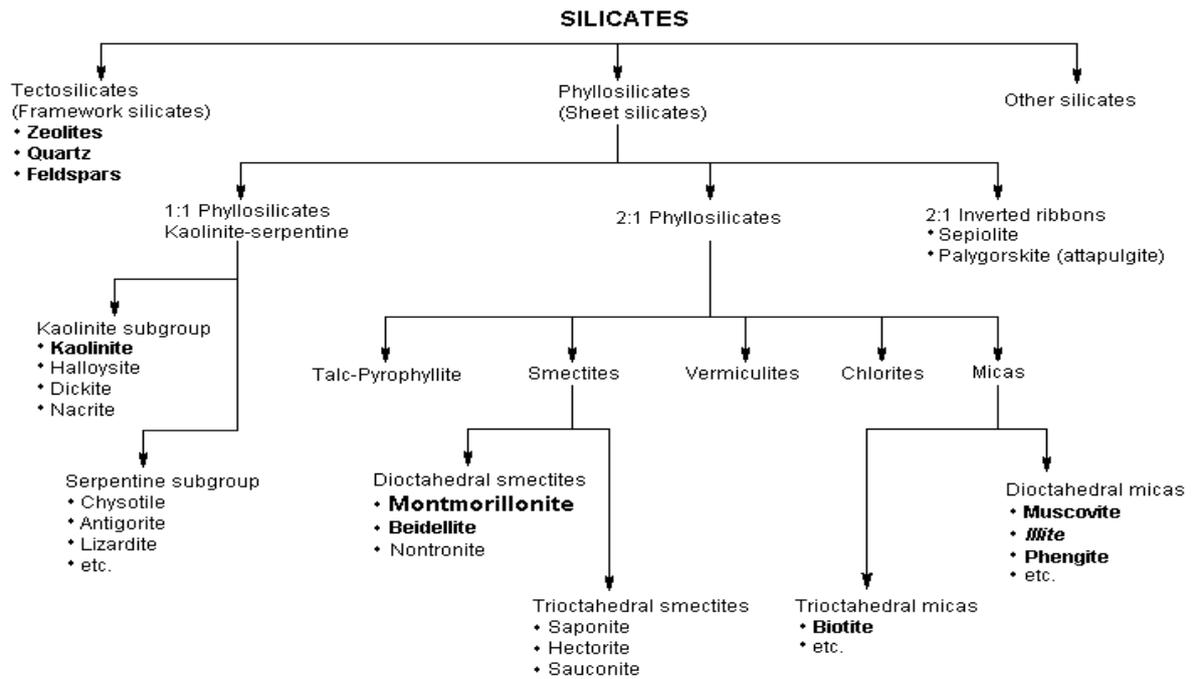


Figure 1-23 : Classification des silicates [120]

2.3.2.1. La Sépiolite

La sépiolite est une argile de la famille des phyllosilicates 2:1 (signifiant que la couche octaédrique est située entre 2 couches tétraédrique) (Figure 1-23) de formule chimique $(\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30})(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ce qui correspond à un silicate de magnésium hydraté [121,122] (Figure 1-24). C'est une argile fibreuse contenant des cavités qui suivent la longueur de la fibre, ces cavités s'appellent des tunnels [121] (Figure 1-24B). Les fibres de sépiolite ont une longueur d'environ 1-2 μm , une section transversale d'environ $24 \times 5 \text{ nm}^2$ et les tunnels ont une section d'environ $1,06 \times 0,37 \text{ nm}^2$ [121].

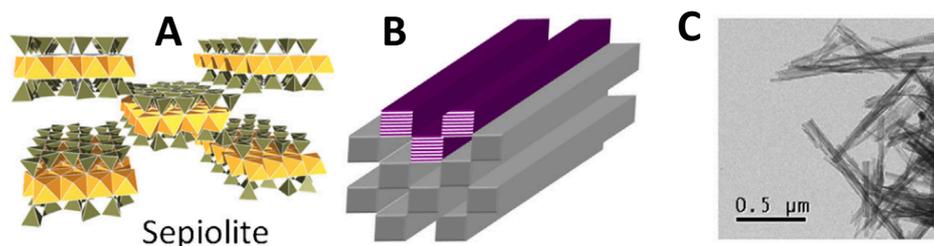


Figure 1-24 : A) structure cristallographique de la sépiolite [121], B) Structure idéale de la sépiolite (représentation des tunnels) [123], C) Observation MET de la sépiolite (Pangel S9, Tolsa, Espagne) (adaptée de [121])

La sépiolite a été très étudiée comme constituant retardateur de flamme dans différentes matrices polymères [96,117,119,124–129]. Xu *et al.* [124] montrent que la sépiolite favorise

l'intumescence, réduit la perte de masse, l'émission de fumées et peut agir en synergie avec un ester polyphosphate qui est greffé sur la sépiolite. La sépiolite modifiée est incorporée dans une résine de mélamine-formaldéhyde afin de servir de revêtement. La synergie entre les composés augmente la formation de structures aromatiques dans la phase condensée ce qui produit un char beaucoup plus dense. Laoutid *et al.* [128] montrent (dans le cas du polypropylène) que la sépiolite permet d'améliorer la résistance thermique du char en améliorant sa cohésion et réduit le pic de débit calorifique (pHRR). Cependant, il faut une grande quantité de sépiolite afin de réduire le pHRR (environ 5 %m).

Dans le cas de composites, plusieurs articles étudient des systèmes intumescentés composés d'APP et de sépiolite [96,117,127]. Pappalardo *et al.* [127] montrent qu'une partie de l'APP peut être substituée par une faible quantité de sépiolite. La combinaison sépiolite /APP, dans une matrice de polypropylène, apporte une synergie qui permet de réduire le pHRR, le THR, l'émission de fumée et permet d'obtenir une plus grande quantité de résidu au cône calorimètre. Également les données obtenues au microcalorimètre mettent en évidence une amélioration de l'effet barrière avec l'incorporation de la sépiolite avec l'hypothèse que les fibres de sépiolite améliorent la cohésion du char. Dumazert *et al.* [96] expliquent que cette amélioration peut être due à un meilleur état de dispersion avec la sépiolite ce qui conduit à la formation de phosphates métalliques en réagissant avec l'APP. La sépiolite pourrait être également utilisée pour l'ignifugation du PLA. Elle peut cependant occasionner des problèmes de stabilité thermique et d'hydrolyse dus au relargage de molécules d'eau comme c'est le cas avec le PBS [96]. Des analyses tomographiques de résidus de cône calorimètre montrent que la sépiolite ne migre pas vers la surface du char ou ne s'agglomère pas [125].

2.3.2.2. L'halloysite

L'halloysite est une argile de la famille des phyllosilicates 1:1 (signifiant qu'il y a une couche octaédrique et une couche tétraédrique) (Figure 1-23). Elle se présente sous la forme de nanotubes (Figure 1-25) (nanotube d'halloysite ou HNT) et elle a pour formule chimique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [117,130] ce qui correspond à un silicate d'aluminium hydraté. Suivant leur origine, les nanotubes vont avoir différentes tailles et morphologies (Tableau 1-5). Cela correspond également à des différences de composition (teneurs en oxydes différentes) et donc des différences de propriétés [131]. Chaque nanotube est composé d'une couche de siloxanes tétraédriques (extérieur) et d'une couche d'aluminols octaédriques (intérieur) qui forment un feuillet qui va s'enrouler sur lui-même (Figure 1-25). Le nanotube possède donc 2 surfaces chimiquement différentes. La surface extérieure est composée de groupements Si-O-Si (chargés négativement) et la surface intérieure est composée de

groupements Al-OH chargés positivement [132]. Les HNT sont biocompatibles, naturellement disponibles avec une bonne stabilité thermique et une bonne résistance mécanique [130,133–135].

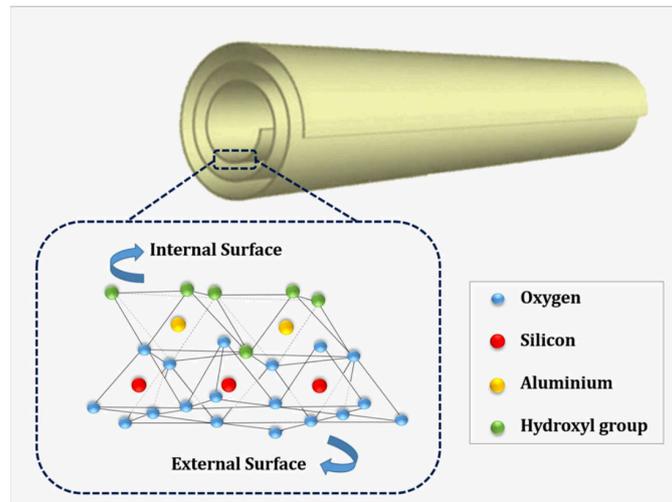


Figure 1-25 : Structure de l'halloysite [130]

Tableau 1-5 : Caractéristiques des HNT suivant leur origine [131]. Signification provenance : CLA = Camel Lake (Australie), JA = Jarrahdale (Australie), MB = Matauri Bay (Nouvelle-Zélande), DG = Dragonite (USA), TP = Te Puke (Nouvelle-Zélande) PATCH = Patch clay (Australie)

Halloysite	Dominant particle shapes	Length (nm)	Inner diam. (nm)	Outer diam. (nm)	Wall thickness (nm)	Aspect ratio	Pore shape
CLA	Tubular	100–1500	10–50	20–70	5–30	17	Cylindrical
JA	Tubular	50–1000	10–30	30–80	10–25	10	Cylindrical
MB	Long and thin, short and stubby, tubular, spheroidal and plate-like	100–3000	15–70	50–200	20–100	12	Cylindrical
DG	Tubular, Short and thin, stubby	50–1500	5–30	20–150	5–50	9	Cylindrical
TP	Blocky, sub-spherical, tubular	100–1500	10–20	30–50	8–12	– ^b	Slit-shaped, cylindrical
PATCH	Long-tubular	200–5000	12–22	40–55	8–20	50	Cylindrical

L'halloysite est, comme la sépiolite, utilisée dans l'ignifugation des polymères [133,134]. L'halloysite va se dégrader en deux temps, premièrement en perdant ses molécules d'eau vers 200 °C (déshydratation) puis autour de 400 °C en se déshydroxylant avec perte de quatre groupes hydroxyles (Figure 1-26). Vahabi *et al.* [130] ont répertorié l'effet des HNT non modifiées sur différentes matrices polymères (Tableau 1-6). Dans la majorité des cas les HNT améliorent ou ne modifient pas la stabilité thermique à l'exception du PBS, du PS et dans quelques cas le PP. Dans le cas du PBS, Dumazert *et al.* [96] expliquent que les HNT dégradent la stabilité thermique du PBS à cause de la déshydratation de l'halloysite qui conduit à une hydrolyse du matériau et par conséquent à une dégradation du PBS. Le PLA étant très sensible à l'hydrolyse (*cf.* section 1.6.1), une hydrolyse va également se produire par incorporation d'HNT. La dégradation du PLA peut être due à la présence des groupes Al-OH et Si-OH [136,137]. Cependant, les HNT vont améliorer la résistance mécanique du PLA du fait d'une bonne adhésion interfaciale des HNT vis-à-vis du PLA [137]. Dans le cas d'une matrice de PA6, le pHRR est réduit par une quantité massique croissante d'HNT (5 à 10 %m) dans la matrice polymère jusqu'à une réduction de 31 % du pHRR pour 5 %m d'HNT sous une irradiance de 50 kW/m² [138]. Comme dans le cas du PA6, les HNT dans une matrice à base de PLA vont réduire le pHRR. Stoclet *et al.* [136], montrent

que l'incorporation de 16 %m d'HNT dans du PLA réduit le pHRR d'environ 29 %. Ils montrent également qu'une extrusion avec incorporation d'eau durant l'extrusion permet de réduire le pHRR de 57 %. En effet, l'ajout de vapeur d'eau durant l'extrusion d'un nanocomposite contenant des HNT permet d'améliorer leur dispersion et par conséquent d'améliorer leur effet retardateur. D'après ces auteurs, l'eau va prévenir la thermo-dégradation du PLA lors de l'extrusion. Les molécules d'eau seraient préférentiellement localisées à la surface des HNT qui est chargée négativement (formation de liaisons hydrogènes eau/HNT) et ce qui va limiter la thermo-dégradation de la matrice.

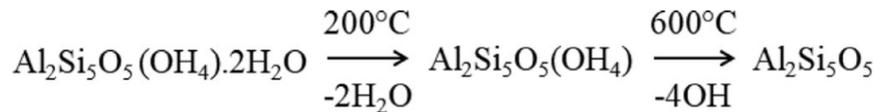


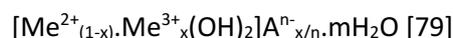
Figure 1-26 : Schéma représentant la décomposition de l'halloysite [138]

Tableau 1-6 : Influence des HNT sur la stabilité thermique de différentes matrices polymères (+ = Amélioration de la stabilité et - = altération de la stabilité) [130]

Polymer	Thermal stability	Atmosphere
Polyethersulfone (PES)	+	Nitrogen, air
PP	+	Nitrogen
PP	-	Nitrogen
PA12	+	Air
Polybutylene succinate (PBS)	-	Nitrogen
ABS	+	Nitrogen
EPDM	= (+ at very high loading)	Nitrogen
PET	=	Nitrogen
EVACO (ethylene-vinyl acetate-carbon monoxide)	=	Nitrogen
Polystyrene (PS)	-	Nitrogen

2.3.3. Les hydrotalcites

Les hydrotalcites (à l'état naturel) ou bien hydroxydes doubles lamellaires (LDH) (issues de synthèse) sont des structures qui possèdent des anions de compensation au lieu de cations en comparaison avec la montmorillonite [79]. La surface des LDH est donc chargée positivement [139]. La formule chimique correspondante à la structure (Figure 1-27) des LDH est la suivante :



Me^{2+} : métal (cation) divalent

Me^{3+} : métal (cation) trivalent

A^{n-} : anion situé dans l'espace interfoliaire (organique or inorganique)

$$x : 0,2 < x = \frac{[Me^{3+}]}{[Me^{3+}] + [Me^{2+}]} < 0,33$$

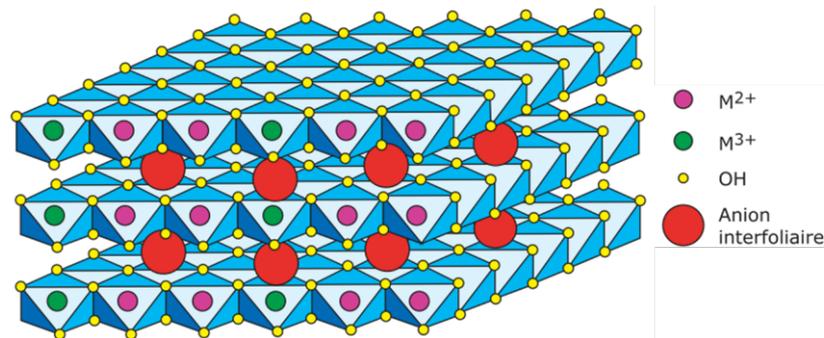


Figure 1-27 : Schéma de la structure des LDH (adapté de [79])

Les LDH peuvent être utilisés dans divers domaines d'application du fait de leurs différents modes de synthèse et de préparation [139], ainsi que de la possibilité d'utiliser différents métaux et anions. Ils sont utilisés comme catalyseurs [140,141], revêtement antireflets [142] et retardateurs de flamme [143,144]. Enfin les LDH sont de plus en plus utilisés dans des bionanocomposites notamment en complément d'autres composés biosourcés comme l'amidon, les vitamines, la cellulose, le chitosane. Les LDH sont également incorporés dans des matrices biopolymères comme le PLA [145]. Ils sont reconnus pour améliorer la stabilité thermique des nanocomposites dans lesquels ils sont incorporés [146]. Les LDH composés de Mg, Al et Zn sont utilisés préférentiellement du fait qu'ils n'altèrent pas la couleur de la matrice polymère [147]. De plus Zhao *et al.* [148] montrent qu'un LDH composé de type Ni/Al a un effet synergique avec l'APP dans une matrice de PVA. D'après ces auteurs, les LDH catalysent l'estérification puis la déshydratation et améliorent la solidité du char formé en catalysant des structures carbonées aromatiques formées à partir de l'APP et du PVA. Wang *et al.* [19] ont préparé des nanocomposites à base de PLA et contenant de l'APP et des LDH de type Zn/Al et Mg/Al avec un taux d'incorporation de 2 %m pour les LDH et un taux d'incorporation global n'excédant pas les 25 %m. Pour des mesures de calorimétrie de combustion à petite échelle (MCC ou microcalorimétrie de combustion et PCFC ou Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter), le pic de débit calorifique est réduit de plus de 50 % ; en contrepartie, la température de pic passe de 390 °C à 296 °C. Ce résultat est attribué au système retardateur de flamme qui est déjà présent (APP/PER/MC) et est accentué par la présence des LDH. Cela correspond à une dégradation prématurée du système retardateur de flamme qui semble être de type intumescent afin de réagir au plus tôt lors de la dégradation. Au cône calorimètre, le temps d'ignition est augmenté, le pHRR est réduit également de plus de 50 % et la masse résiduelle est proche des 60 % avec un char plus consolidé. Malheureusement, ces auteurs n'apportent pas plus de détails sur le mécanisme de dégradation et de l'action des LDH sur ce mécanisme. Jiang *et al.* [149] quant à eux montrent que les LDH vont durant leur dégradation dégager de l'eau qui est adsorbée et de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets de LDH. Cela

peut avoir un effet retardateur de flamme mais la quantité faible (2 %m) de LDH ne peut conduire à un effet significatif. La quantité de LDH peut avoir un effet néfaste sur la dégradation d'après cette même référence du fait que les LDH contiennent des métaux qui peuvent catalyser la dégradation thermique du polymère.

La dispersion des LDH est également un point clé pour les propriétés des composites. La Figure 1-28 montre les différents états de dispersion des LDH dans une matrice polymère. Dans le premier cas, les LDH ne sont pas exfoliés mais les chaînes de polymère se trouvent intercalées entre les feuillets. Dans le deuxième cas, les feuillets se sont séparés et réarrangés avec notamment des chaînes toujours situées entre les feuillets, c'est un état intercalé et flocculé. Dans le troisième cas, les feuillets se sont complètement séparés et dispersés dans la matrice polymère, c'est un état exfolié. Les LDH possèdent une surface définie hydrophile, ce qui les rend non-compatibles avec les polymères hydrophobes [146], ce qui affecte négativement leur dispersion dans les matrices polymères [147]. Les LDH doivent donc être organo-modifiés afin qu'ils soient compatibles avec la matrice et qu'ils se dispersent mieux.

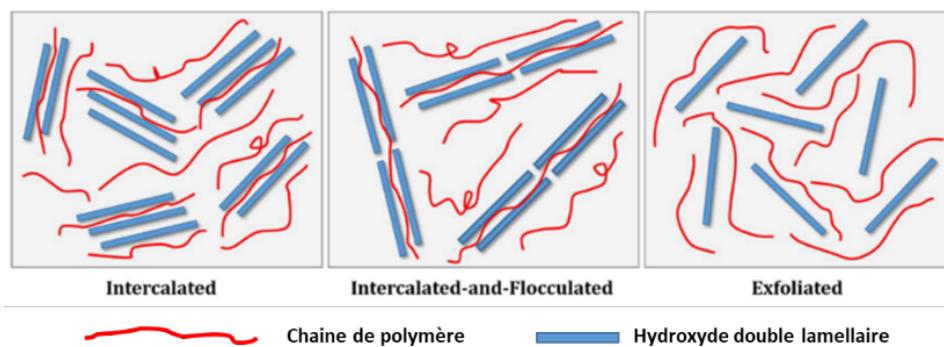


Figure 1-28 : Représentation des états de dispersion des LDH dans une matrice polymère (adapté de [130])

3. Les constituants phénoliques biosourcés comme agents de synergie pour des systèmes retardateurs de flamme

3.1. Généralités

Les composés phénoliques biosourcés sont un des types de constituants de systèmes retardateurs de flamme biosourcés (un autre type étant les polysaccharides). Les retardateurs de flamme phénoliques biosourcés sont issus de la biomasse lignocellulosique. Dans la littérature, sont mentionnés la lignine, le cardanol, l'eugénol [150], le phloroglucinol [151] ou encore les tannins [152] qui sont des molécules de complexité variable (Figure 1-29). Ces molécules possèdent une bonne stabilité thermique qui leur octroie la possibilité d'être utilisées dans des procédés plasturgiques. Ce sont des molécules fortement carbonées qui ont une bonne capacité à former du char et qui possèdent des groupes fonctionnels comme des groupes hydroxyles offrant la possibilité d'effectuer des

traitements chimiques. Enfin, elles peuvent comporter des éléments connus aptes à promouvoir un comportement retardateur de flamme (azote, phosphore) mais en plus faible quantité [152].

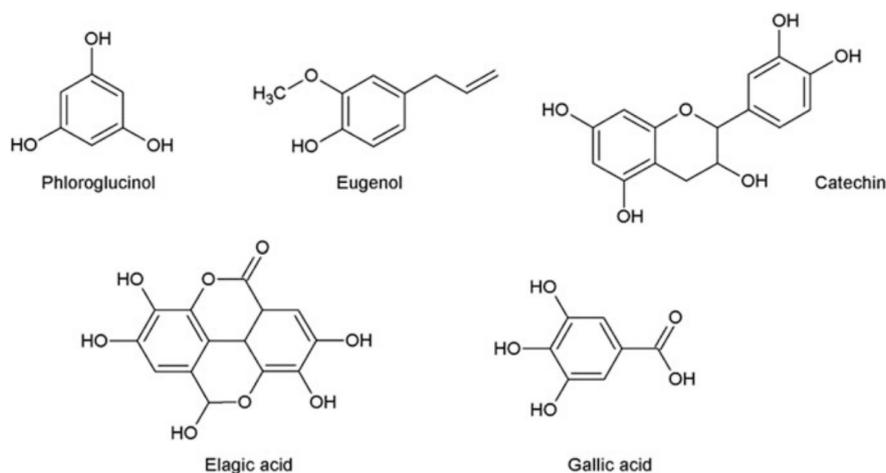


Figure 1-29 : Composés phénoliques [152]

3.2. La lignine

La lignine est un polymère biosourcé issu de l'industrie papetière. D'abord considérée comme un déchet, il s'est avéré que la lignine offre des possibilités intéressantes dans l'élaboration de biocomposites. Cette ressource est un des composants essentiels du bois. En effet, la lignine permet de maintenir ensemble les fibres de bois. Elle est de plus en plus utilisée comme composant de systèmes retardateurs de flamme en tant qu'agent de charbonnement (*cf.* section 2.3.1). Ceci permet notamment que les matériaux composites ignifugés soient plus respectueux de l'environnement.

La lignine est un polymère aromatique possédant de nombreux groupements phénols. Sa structure est tridimensionnelle et fortement branchée [153]. La lignine est un composé hautement fonctionnel car riche en groupements phénoliques et en groupements hydroxyles aliphatiques comme le montre la Figure 1-30. Elle est principalement composée de groupes phénylpropanes qui sont issus de 3 alcools principaux (monolignols) : p-coumarylique, coniférylique et sinapylique [154]. La lignine étant polyfonctionnelle, elle contient également des fonctions alcools et éthers, et contient peu de fonctions carbonyles [155]. La Figure 1-31, montre les structures des précurseurs (monolignols) et de leurs résidus dans la lignine que l'on retrouve sur la Figure 1-30. Dans ce polymère, les liaisons éthers sont les plus présentes (60 à 70 %) [155].

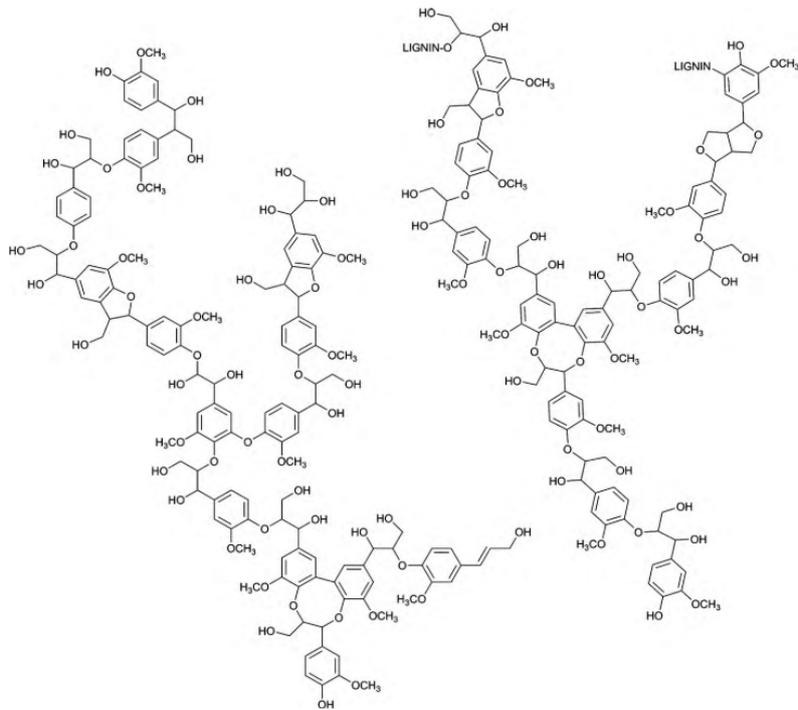


Figure 1-30 : Structure de la lignine issue du bois [156]

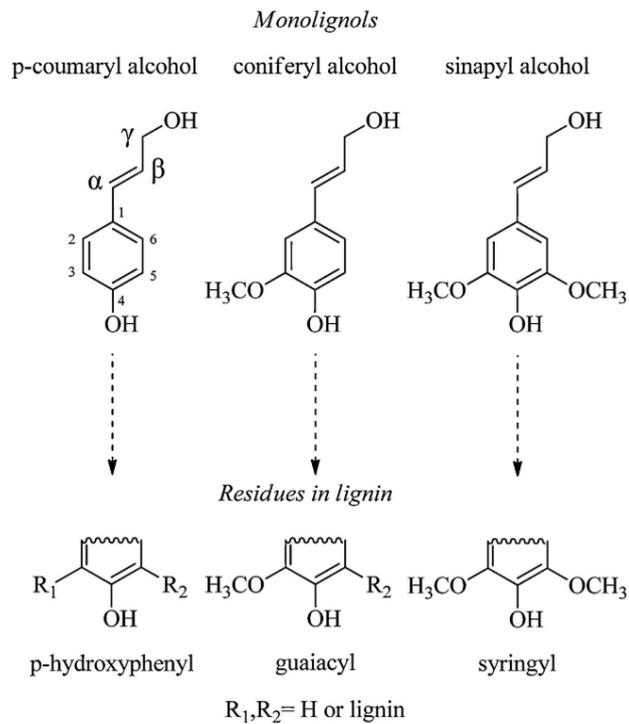


Figure 1-31 : Principaux précurseurs de la lignine (monolignols) et leur structures dans la lignine [157]

3.2.1. Obtention de la lignine

Les fibres de bois étant soudées entre elles par la lignine [155], l'industrie papetière a mis au point plusieurs techniques afin de les séparer. La fabrication des pâtes lignocellulosiques (pâte à papier) est possible grâce à différents procédés. Il y a la cuisson chimique utilisant du soufre ou la cuisson chimique sans soufre [158]. Il y a également d'autres procédés existants mais beaucoup moins répandus dans l'industrie. Les procédés les plus communément utilisés dans l'industrie et les laboratoires de recherche sont au nombre de quatre [158].

3.2.1.1. Les procédés classiques

Ces quatre procédés (Figure 1-32) sont les procédés aux sulfites, kraft, organosolve et à la soude. Ils utilisent différents solvants et différentes conditions d'extraction (pH, température, etc.). De plus, pour chaque procédé utilisé, il y a une lignine associée qui aura des propriétés différentes des autres du fait de la composition des molécules différentes [158].

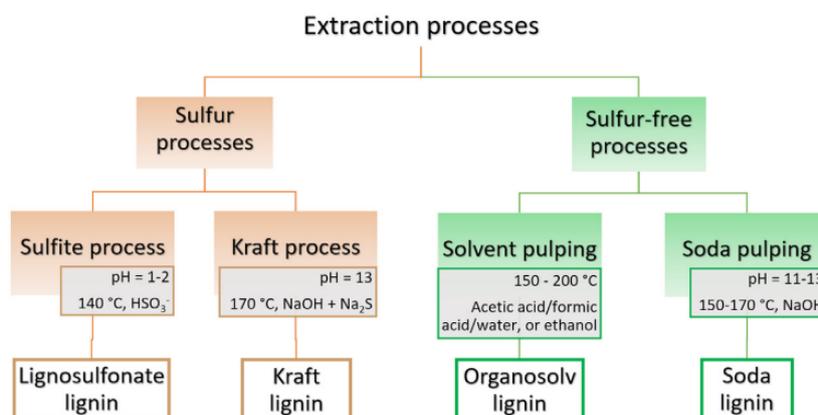


Figure 1-32 : Procédés d'extraction de la lignine depuis la biomasse lignocellulosique [158]

3.2.1.1.a. Le procédé aux sulfites

Ce procédé est une méthode d'extraction qui est communément utilisée dans l'industrie papetière. Il a été industriellement appliqué pour la première fois par Ekman en 1874. Le procédé utilise du dioxyde de soufre (SO_2) qui va former de l'acide sulfonique en réagissant avec de l'eau. Le dioxyde de soufre va également former des bases avec le calcium, le sodium et le magnésium. Ces réactions se produisent dans l'intervalle 125-150°C [159]. La délignification va s'effectuer en coupant les liaisons α -éther (α -O-4) et les liaisons β -éther (β -O-4) [160]. La lignine obtenue est soluble dans l'eau en raison de la présence de sulfonates. La lignine est riche en groupes fonctionnels acide

sulfonique, lignosulfonate, carboxylique avec des hydroxyles phénoliques et aliphatiques [159]. La lignine lignosulfatée possède une masse molaire moyenne de 15000 à 50000 g/mol [158].

3.2.1.1.b. Le procédé Kraft

Ce procédé est celui qui est industriellement le plus répandu et utilisé pour la délignification des fibres de bois. Les copeaux de bois sont immergés dans un mélange d'eau, de soude et de sulfure de sodium. Le mélange réactionnel est porté à une température de 170°C minimum et 8-10 bars de pression [155].

La délignification s'effectue en mettant en compétition 2 réactions. La réaction favorable à la délignification fragmente les macromolécules de lignine pour former des produits solubles. La seconde réaction est défavorable à la délignification car elle va permettre la reformation de macromolécules de lignine qui sont insolubles.

La délignification s'effectue en 3 étapes (Figure 1-33) [155]:

- « Initiale » : Peu sélective, dégradation de la lignine et des polysaccharides. On obtient 20 % de délignification.
- « Principale » : Sélectivité élevée pour la lignine, délignification rapide et massive. La phase débute quand la température atteint les 130°C.
- « Résiduelle » : Débute quand la délignification atteint les 92-94 %. La sélectivité devient insuffisante et les polysaccharides sont fortement dégradés. La perte des polysaccharides va diminuer la qualité des fibres de bois et donc diminuer la qualité du papier ce qui n'est pas souhaitable.

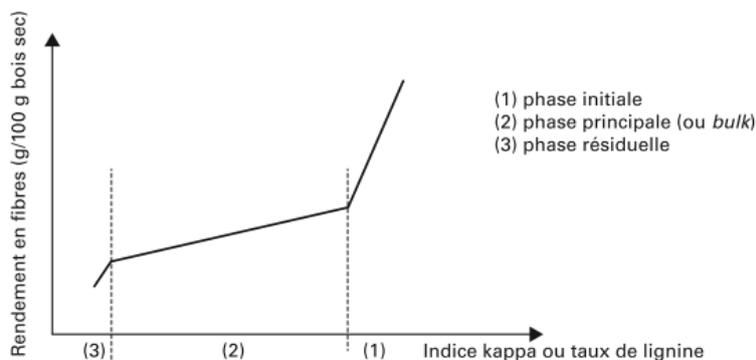


Figure 1-33 : Courbe de sélectivité d'une cuisson kraft

La réaction principale de fragmentation de la lignine est la coupure des liaisons α -O-4 et β -O-4 (Figure 1-34 et Figure 1-35). Les molécules de lignine sont fragmentées par ces réactions et de

nouveaux groupes hydroxyles phénoliques sont créés ce qui augmente la solubilité de la lignine en milieu alcalin [155].

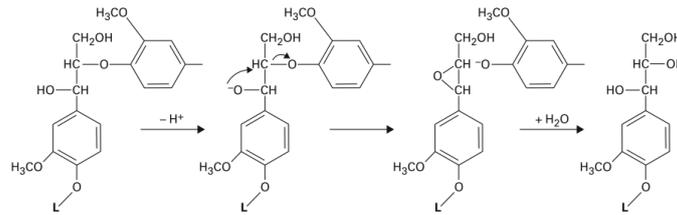
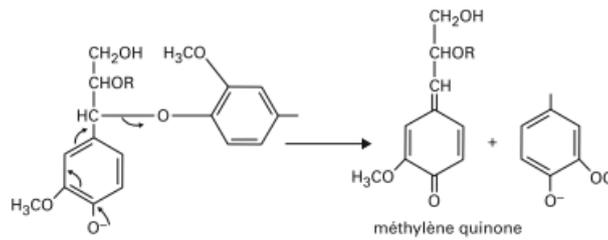
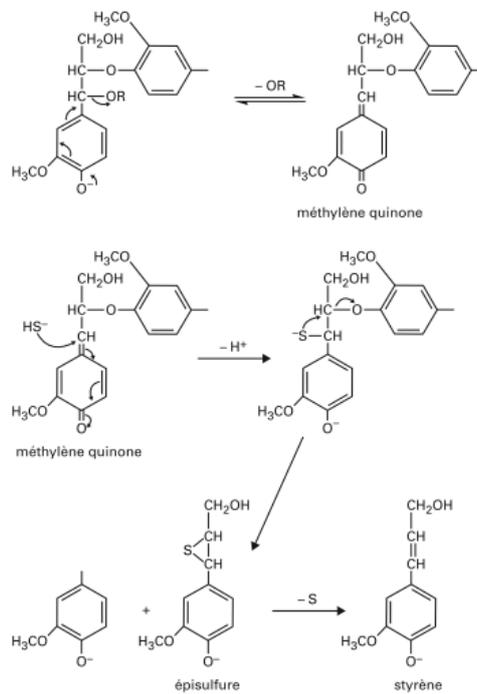


Figure 1-34 : Rupture de la liaison β -O-4 d'une structure non phénolique libre



Ⓐ formation de méthylène quinone et coupure de la liaison α -O-4



Ⓑ coupure de la liaison β -O-4 et formation de méthylène quinone, aboutissant ultérieurement à la formation d'une structure de type stilbène

Figure 1-35 : Formation de méthylène quinone et coupure des liaisons α -O-4 et β -O-4

3.2.1.1.c. Le procédé organosolve

La cuisson organosolve (procédé par solvolyse) permet de délignifier un végétal (Figure 1-36). Beaucoup de solvants ont été testés pour l'extraction de la lignine par voie organosolve. Les liaisons ligno-cellulosiques vont être coupées par le solvant. La lignine sera soluble dans le solvant et sera extraite du végétal. Plusieurs solvants peuvent être utilisés : eau, éthanol, méthanol, acétone, acide acétique, dioxane. Le mélange de solvants (eau-éthanol) est fréquemment utilisé. De plus, un catalyseur (HCl, H₂SO₄, NaOH, etc.) est parfois nécessaire pour extraire la lignine. Cependant, la concentration de catalyseur acide ne doit pas être trop élevée sous peine de diminuer le taux extrait de lignine [161]. Les extractions organosolves nécessitent que le milieu réactionnel soit porté à haute température (180 °C environ et sous pression 10 à 30 bar).

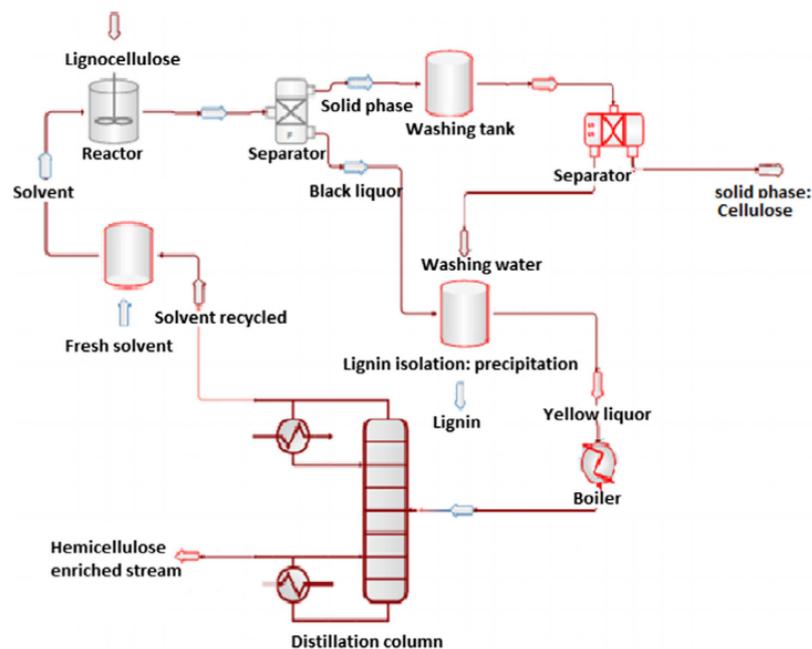


Figure 1-36 : Schéma montrant le procédé organosolve [162]

3.2.1.1.d. Le procédé à la soude

Le procédé à la soude (soda process) est plus vieux de quelques années que le procédé kraft (breveté en 1884 [163]). Il s'applique principalement pour la biomasse non issue du bois. La biomasse contenant de la lignine est mélangée à une solution contenant de la soude (NaOH). Le mélange est mis sous haute pression à une température maximale de 165 °C [162].

3.2.1.2. Les procédés alternatifs

Ces procédés sont souvent utilisés comme prétraitements afin de rendre la lignine plus facilement fractionnable et de l'extraire plus facilement de la biomasse (Figure 1-37) [162].

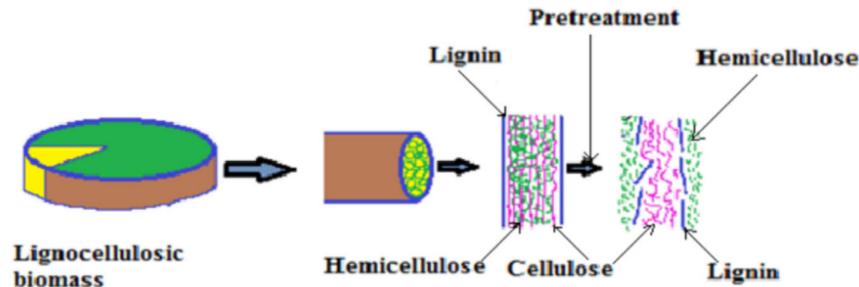


Figure 1-37 : Rôle du prétraitement sur la biomasse lignocellulosique [164]

3.2.1.2.a. Prétraitement à l'acide

Le prétraitement à l'acide consiste à effectuer une première séparation entre les polysaccharides (cellulose et hémicelluloses) et la lignine [164]. La Figure 1-37 présente le principe du prétraitement.

3.2.1.2.b. Extraction par liquide ionique

Les liquides ioniques sont des solvants utilisés afin de dissoudre la lignine et les composés cellulosiques (cellulose et hémicellulose) du bois de façon simultanée. Ils sont composés d'anions inorganiques et de cations organiques [162]. Les liquides ioniques tels que le N-méthylmorpholine-N-Oxide monohydrate (NMMO), le chlorure de 1-n-butyl-3-methylimidazolium (BMIMCl) et le chlorure de 1-allyl-3-methylimidazolium (AMICl) ont été utilisés sur le bois [164] pour extraire la lignine.

3.2.1.2.c. Vapocraquage (Steam explosion)

Le vapocraquage ou « steam explosion » appliqué aux fibres de bois a été mis au point par Mason en 1924 afin de préparer le bois pour la fabrication de panneaux agglomérés [165]. Ce procédé est utilisé pour déconstruire les matériaux lignocellulosiques avec la chaleur et de la vapeur d'eau. Les réactions d'hydrolyse et le cisaillement sont induits par le changement de pression.

3.2.1.2.d. Ammonia Fiber Expansion (AFEX)

L'AFEX est un prétraitement alcalin où la biomasse lignocellulosique va être exposée périodiquement à de l'ammoniaque avec une température élevée (90-180 °C) et sous pression. A la suite de cette courte expansion, la biomasse est soumise à une décompression rapide ce qui va évaporer l'ammoniac et qui en s'évaporant va éclater les fibres de bois [162,166]. Ce procédé permet également de récupérer l'ammoniac. Cependant, ce procédé est peu efficace pour des bois contenant beaucoup de lignine comme les feuillus [167].

3.2.1.2.e. Hydrothermolyse

L'hydrothermolyse est également un prétraitement où la biomasse est immergée dans de l'eau chaude (170-230 °C et sous pression à plus de 5 MPa). L'eau dissout 40 à 60 %m de la biomasse avec notamment une grande quantité d'hémicelluloses et de lignine (35-60 %m) [162].

3.2.2. Structure de la lignine

La lignine est un composé qui possède une structure complexe qui peut varier suivant l'essence du bois (*cf.* section 3.2). La Figure 1-38 représente bien les différentes et nombreuses liaisons entre les unités constituant la lignine [168]. La liaison majoritairement présente dans la lignine est β -O-4 (phénylpropane β -aryléther) avec le carbone β de la chaîne carbonée (*cf.* Figure 1-31 pour la numérotation des carbones) et le carbone 4 du cycle aromatique. Elle représente environ 50 % des liaisons présentes dans la lignine et notamment dans la lignine issue de feuillus [169]. Les liaisons α -O-4, 5-5, β -5, 4-O-5, β - β , β -1 (*cf.* Figure 1-31 pour l'identification des carbones β , 1, 4 et 5) et dibenzodioxocine sont également très répandues dans les macromolécules de lignine [169]. Sa structure principalement composée de groupements phénols correspond à une séquence $(C_6-C_3)_n$ alors qu'un phénol correspond à une séquence C_6 [152].

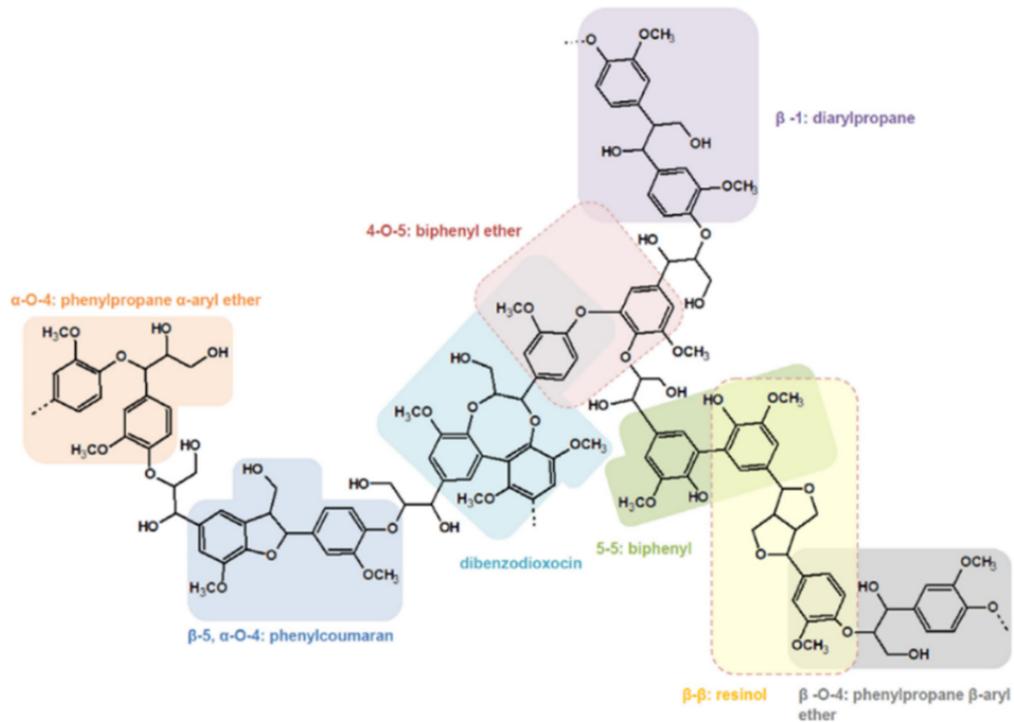


Figure 1-38 : Structure de la lignine avec les principaux groupes moléculaires [162]

3.2.3. Propriétés et applications de la lignine

La lignine étant une molécule complexe, elle possède plusieurs caractéristiques qui lui permettent d'être utilisée dans différentes applications. La Figure 1-39 montre la grande variété des applications de la lignine qui peut être utilisée comme antioxydant, anti-UV, renfort mécanique, retardateur de flamme ou encore comme encapsulant dans le biomédical. Dans ce qui suit seront traitées uniquement les applications et propriétés liées à l'utilisation de la lignine dans le domaine des matériaux polymères. Ainsi, plusieurs études montrent que la lignine peut être valorisée dans l'industrie des polymères et qu'elle ne représente pas seulement un déchet de l'industrie papetière qui sera brûlé pour de la production d'énergie. En effet, Graichen *et al.* [170] montrent dans une étude toutes les possibilités quant aux voies de valorisation de la lignine en passant par les bio-adhésifs et l'impression 3D.



Figure 1-39 : Schéma représentant les différentes applications et utilisations de la lignine [171]

Pour des applications anti-UV, la lignine est une molécule qui va absorber les rayons UV. Chung *et al.* [172] montrent qu'un copolymère à base de lignine et de PLA va avoir une meilleure tenue au vieillissement UV que le PLA vierge, ce qui ouvre des perspectives industrielles intéressantes pour ce matériau. Une faible quantité de lignine peut avoir une bonne efficacité dans la protection UV avec notamment la possibilité d'obtenir de la transparence en fractionnant la lignine (utilisation de molécules de lignine avec une faible masse moléculaire (nanoparticule de lignine)) [173]. Qian *et al.* [174] ont mélangé de la lignine de différentes sources dans de la crème NIVEA™. Les auteurs expliquent que la lignine organosolve (ici, hydrophobe) a un meilleur effet anti-UV que des lignosulfonates (ici, hydrophyles) et qu'une faible quantité de lignine peut augmenter le facteur de protection solaire de 15 à 92. Enfin, ces auteurs montrent qu'il y a une synergie entre la lignine et les autres composants de la crème. Zimniewska *et al.* [175], quant à eux, ont traité des tissus à base de lin avec une solution contenant des nanolignines. Ils montrent que la lignine permet de bloquer les rayonnements UV et cela permet de diminuer, voire supprimer l'usage d'anti-UV synthétiques. Enfin, la lignine permet au tissu de garder ses propriétés antistatiques et d'acquérir des propriétés antibactériennes notamment vis-à-vis de bactéries courantes dans l'environnement humain. Les

propriétés antibactériennes sont notamment dues aux groupements polyphénoliques qui vont endommager les bactéries [176].

La lignine est également connue pour avoir une action anti-oxydative dans le domaine des matériaux polymères [177,178]. En effet, les structures phénoliques piègent les radicaux libres contenant de l'oxygène [171]. Cette propriété anti-oxydante est accrue quand la lignine est nanométrique [179].

La lignine est également souvent utilisée comme renfort mécanique dans diverses matrices thermoplastiques (PVC, polyoléfines, PS, PA, PVA, PLA et PBS) et thermodurcissables (résine phénol-formaldéhyde, caoutchouc, polyuréthane et époxy). La qualité des propriétés mécaniques est fortement liée à la miscibilité de la lignine dans la matrice polymère. Duval *et al.* [168] répertorient les matrices où la lignine est miscible (PET, PVP et caoutchouc) et les matrices où la lignine est non-miscible (PP, PVA, PVC et PVAc). Dans le cas des mélanges lignine-matrice non-miscibles, la tenue mécanique est dégradée car les contraintes ne sont pas transmises entre les phases. Dans le cas du PLA, Faruk *et al.* [159] rapportent que la résistance (à la rupture) en traction du PLA est diminuée de 29 % et le module de Young est quant à lui augmenté de 21 %. Malheureusement, le taux d'incorporation de la lignine n'est pas indiqué. La lignine semble donc rigidifier les matrices polymères mais les rend moins résistantes.

La lignine est utilisée pour améliorer la stabilité thermique de certains polymères comme le PLA. Elle peut également servir comme agent de charbonnement dans un système retardateur de flamme intumescent. En effet, étant fortement carbonée et structurée en cycles, elle constitue une excellente alternative naturelle pour les systèmes RF. Plusieurs groupes de recherche l'ont associée à l'APP dans le PLA (Tableau 1-7). La lignine associée à l'APP apporte une amélioration à l'ignifugation du PLA comme le montre Cayla *et al.* [85] qui l'utilisent pour ignifuger des fibres textiles en PLA ou dans du polyamide PA11 [180]. Ainsi, malgré l'absence de variation du pHRR, l'incorporation de 5 %m de lignine apparaît assez bénéfique. En effet, le temps d'ignition est augmenté de 17 s, le résidu final de 10 % et une forte diminution des fumées dégagées est observée. Lorsque le taux d'incorporation est augmenté de 5 %m à 20 %m, le pourcentage de résidu reste plus élevé mais le comportement au feu est très négativement impacté voire est même plus défavorable que pour le PLA seul. L'ajout d'APP au système (ratio APP/lignine de 1:1 avec 5 %m de lignine) offre les meilleurs résultats de cette étude ([85]) avec notamment un MARHE plus faible, un résidu élevé qui traduit l'intumescence du système et l'efficacité du système retardateur de flamme. Réti *et al.* [17] utilisent quant à eux un ratio APP/lignine de 3:1 avec 10 %m de lignine dans du PLA. Le temps d'ignition augmente de 15 s et le pHRR est réduit de 47 %. Zhang *et al.* [95] ont étudié les propriétés thermiques et le comportement au feu

d'un système PLA/McAPP/lignine (MCAPP = APP micro-encapsulé dans une résine mélamine-formaldéhyde) qui est très efficace avec une réduction du pHRR de 59 %. Le TTI demeure inchangé (autour de 49 s) et la masse de résidu passe de 0 % pour le PLA vierge à 21,9 % pour le biocomposite. Cependant, les écarts-types ne sont pas indiqués. Le char possède une structure poreuse et est présent en quantité importante. La lignine semble donc agir avec l'APP comme agent de charbonnement pour former un système intumescent.

Tableau 1-7 : Synthèse de résultats sur des composites à base de PLA/APP/Lignine

Échantillons	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	Résidu (%)	LOI (%)	UL-94 Rating	Irradiance kW/m ²	Épaisseur de l'échantillon mm
PLA + 30 %m LIG/APP (3:1) [107]	62	137	43	22 (800°C)	-	-	35	3
PLA + 30 %m LIG/APP (1:1) [107]	71	145	44	28 (800°C)	-	-	35	3
PLA + 30 %m LIG/APP (1:3) [107]	74	129	13	66 (800°C)	-	-	35	3
PLA+ 30 %m APP + 10 %m LIG [17]	87	173	-	-	32	V-0	35	3

3.2.4. Dégradation thermique

La lignine, étant un composé biosourcé et organique, se dégrade sous l'effet d'une source de chaleur. La lignine est une molécule complexe, il est donc difficile d'avoir un modèle de dégradation exact [181]. En effet, la source (feuillu, résineux, plantes annuelles) de la lignine peut lui conférer une composition moléculaire variée (*cf.* Figure 1-38 et la section 3.2.2). Cependant, la dégradation de la lignine s'effectue généralement en trois étapes : premièrement les liaisons éthers se rompent, puis c'est autour des liaisons C-C et des groupes alkyles et en dernier lieu s'opère une déméthylation et une carbonisation [182]. Liu *et al.* [181], ont étudié le mécanisme de pyrolyse de deux lignines différentes (« birch » correspondant à bouleau (feuillu) et « fir » à sapin (résineux)) par ATG couplée IRTF (rampe de 20 K/min sous diazote). Ils montrent que la lignine subit une perte de masse continue jalonnée par des pertes plus ou moins importantes (Figure 1-40A). Le sapin présente plus de résidu (char) que le bouleau. Dans le cas d'une autre étude relative à la dégradation de lignine de résineux et de feuillus, les auteurs obtiennent des résultats similaires [183]. La dérivée de la perte de masse (Figure 1-40B) confirme la dégradation thermique de la lignine en 3 étapes ; le taux de perte de masse augmentant à

chaque étape. La première située entre 30 et 130 °C correspond à la perte d'eau avec notamment l'apparition des bandes à 3500-3964 cm^{-1} et 1300-1800 cm^{-1} sur les spectres infrarouges. Cependant, quand la température dépasse les 100 °C, une déhydroxylation s'opère. Sur le spectre de la lignine de bouleau apparaissent des bandes d'absorption du CO_2 (2217–2391 cm^{-1} et 586–726 cm^{-1}) dues à la rupture des liaisons C-C sur les macromolécules. En effet, ces liaisons C-C sont plus présentes dans les lignines de résineux ce qui leur confère une plus grande stabilité thermique [184]. La deuxième étape de pyrolyse se situe entre 180 °C et 300 °C [183] et correspond à de nombreuses ruptures des groupes hydroxyles aliphatiques et des liaisons C-C avec notamment la formation de CO , CO_2 et H_2O en phase gazeuse. Il y a également la formation d'acide formique et d'aldéhydes avec notamment la présence de formaldéhyde en phase gazeuse due à la rupture du groupement hydroxyméthylène ($-\text{CH}_2\text{OH}$) [181]. Cependant, les produits de dégradation majoritairement présents dans la phase gazeuse sont des phénols et des alcools. La dernière étape de dégradation se produit entre 300 °C à 650 °C [183]. La présence de groupements $-\text{OH}$ dans les spectres IR est moins importante mais la formation de CO et de CO_2 est renforcée. Il y a la formation de méthane et de méthanol. Le méthanol est dû aux groupements méthoxyles qui sont dus aux groupements syringyles et guaïacyles. Zhao *et al.* [183] expliquent que le méthane, le CO_2 et le CO sont dus aux groupements méthoxyles, éthers, carboxyles, carbonyles et phénoliques. Ces auteurs rapportent également que plus la température augmente, plus le dégagement de méthanol est important. Le méthanol est le résultat d'une méthylation suivie d'une hydrogénation. Le char formé par la dégradation de la lignine est cohésif et possède une surface spécifique importante [182].

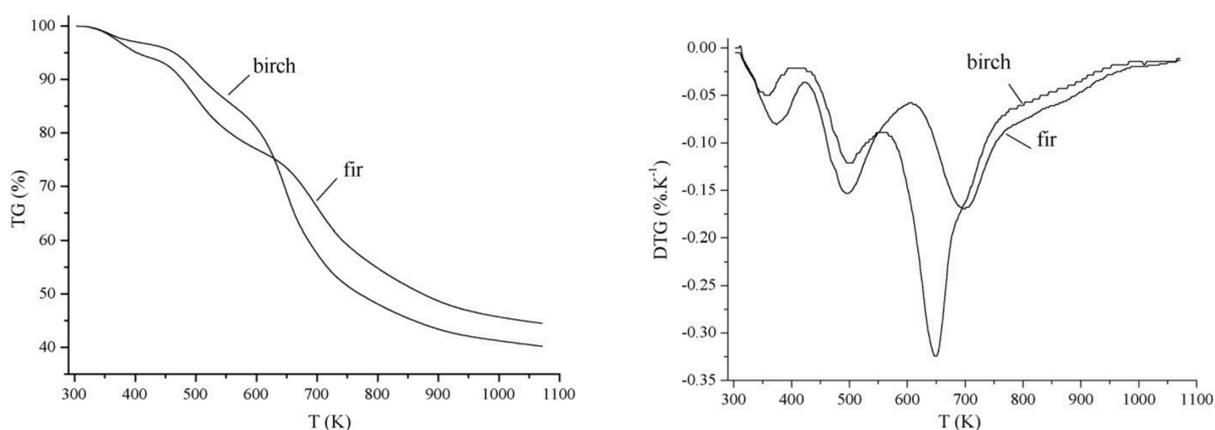


Figure 1-40 : Courbe thermogravimétrique (TG) (a) et sa dérivée (DTG) (b) de 2 lignines d'essence différentes [181]

3.2.5. Traitements de la lignine

Les traitements de la lignine peuvent être une solution pour la comptabiliser (en favorisant la dispersion et l'adhésion) avec des matrices polymères, améliorer sa réaction avec d'autres constituants (comme des retardateurs de flamme) et également améliorer ses propriétés. Pour cela, il existe une multitude de traitements chimiques qui sont possibles. La lignine possède une grande quantité de groupement hydroxyles ce qui permet d'effectuer des traitements et des greffages. D'autres sites réactifs sont présents sur la lignine comme des groupements carboxyles, méthoxyles et carbonyles [157,160]. Plusieurs articles de revue font un état de l'art assez complet sur les traitements avec notamment les protocoles utilisés et toutes les possibilités de traitement [157,160,185] (cf. Figure 1-41). Plusieurs techniques de greffage ou modification existent comme le greffage de monomères susceptibles de polymériser par la suite (technique « grafting from ») et le greffage de chaînes macromoléculaires (technique « grafting to ») [160]. Par ailleurs, la lignine avec ses sites hydroxyles va dégrader le PLA via des attaques chimiques qui vont dépolymériser le PLA via une transestérification [186–189]. Dans cette partie, deux traitements seront abordés. Le premier est l'acétylation qui permet une meilleure compatibilité de la lignine avec une matrice polymère ainsi qu'une meilleure dispersion. Le second est la phosphorylation qui permet d'améliorer les propriétés thermiques et la réaction au feu de matrices contenant de la lignine.

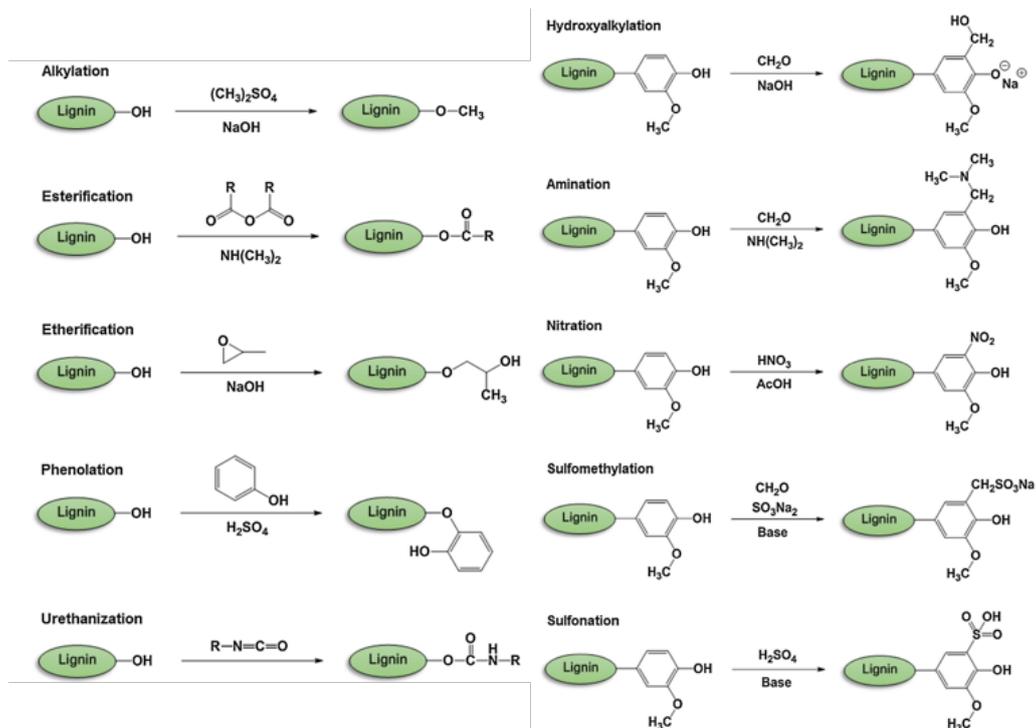


Figure 1-41 : Modifications chimiques possibles de la lignine [160]

3.2.5.1. Acétylation

L'acétylation de la lignine correspond à une estérification de celle-ci en réagissant sur les sites hydroxyles. De nombreux articles recourent à ce traitement pour améliorer la dispersion de la lignine [190], la stabilité thermique de biocomposites PLA/lignine [191] ou bien les propriétés mécaniques de composites contenant de la lignine [192]. Fox *et al.* [193] ont étudié l'estérification de trois lignines industrielles avec trois estérifications différentes et notamment avec une acétylation réalisée par l'anhydride acétique (Figure 1-42). L'effet des traitements sur les propriétés physico-chimiques de la lignine ont été étudiées. Hung *et al.* [192] ont effectué également une acétylation de particules de bois (contenant de la lignine) à l'aide d'anhydride acétique. Ils montrent que l'interface entre les particules de bois (hydrophiles) et la matrice polymère (hydrophobe) est améliorée, ce qui apporte une amélioration des propriétés mécaniques et notamment de la résistance à rupture des composites. Le traitement vise à rendre la lignine hydrophobe et à diminuer la quantité de groupements OH qui peuvent réagir avec la matrice polymère (comme le PLA).

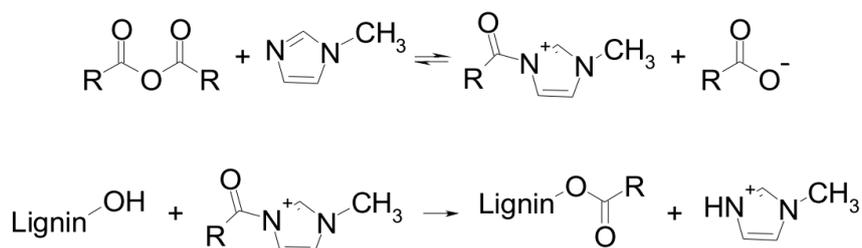


Figure 1-42 : Mécanisme de réaction d'estérification de la lignine avec l'utilisation d'un catalyseur (1-méthylimidazole) [193]

3.2.5.2. Phosphorylation

De nombreux articles et revues d'articles traitent de ce traitement chimique et les auteurs sont unanimes sur l'amélioration des propriétés thermiques des composites contenant de la lignine phosphorylée [194–200]. La Figure 1-43 schématise les différentes possibilités pour phosphoryler les groupements -OH de la lignine. La technique de fonctionnalisation la plus couramment utilisée est la réaction entre la lignine et de l'acide phosphorique (H_3PO_4) à température élevée suivi d'une cure thermique et d'un rinçage [194]. De l'urée peut être utilisée afin d'améliorer la capacité du traitement à apporter une stabilité thermique [194,199,201]. En effet, l'urée fournit de l'azote qui pourrait se transformer en gaz lors de la dégradation et donc améliorer l'intumescence d'un système contenant de la lignine phosphorylée. D'autres protocoles utilisent des solvants moins « propres » comme le tétrahydrofurane (THF). A température élevée, le THF dissout la lignine et à ce mélange est ajouté du pentoxyde de phosphore (P_2O_5) [196,197]. Les auteurs montrent que la quantité de groupements -OH diminue après le traitement, ce qui prouve l'efficacité de la fonctionnalisation. Pour Prieur *et al.* [196],

lors d'analyses ATG, le résidu augmente, la dégradation diminue (diminution du pic de la dTG) et la température de dégradation maximale augmente. Les analyses infrarouges des gaz montrent que du CO₂ est détecté à une température de 30 °C plus basse que pour la lignine non-traitée, ce qui montre que la décarboxylation est exacerbée par le traitement. Il en est de même pour la déshydratation du fait d'une grande quantité d'eau relarguée. Les groupements phénols sont également déhydroxylés en plus grande quantité en raison de la dégradation à basse température des chaînes aliphatiques. Au-dessus de 300 °C, la lignine traitée va finalement perdre moins de composés aromatiques que la lignine non-traitée, suggérant ainsi que la phosphorylation lui confère une structure plus stable. Enfin, il a été montré que le traitement n'a aucun effet sur la dégradation des groupements méthoxyles et donc sur la production de méthane.

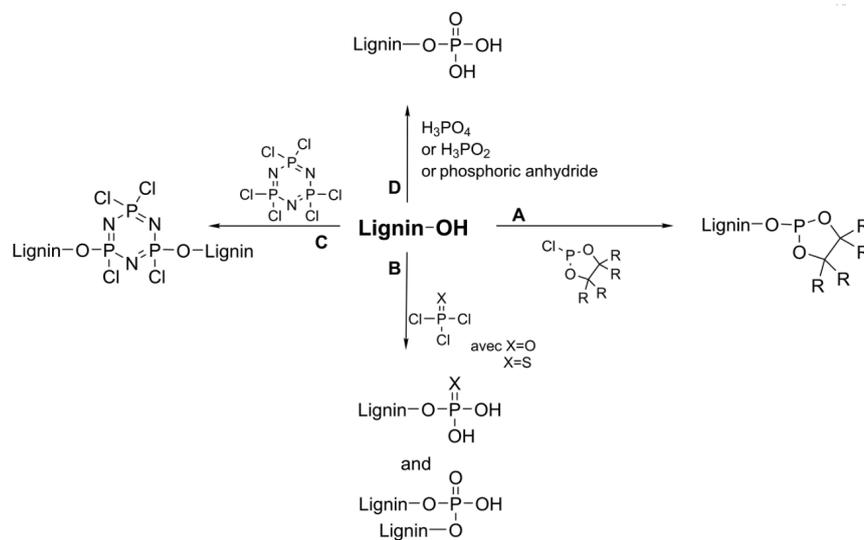


Figure 1-43 : Différentes possibilités de phosphorylation de la lignine par fonctionnalisation de groupement hydroxyle [194]

4. La fabrication additive

4.1. Introduction

La fabrication additive (FA) est un ensemble de procédés qui tend à se développer de plus en plus depuis ces dernières années. Technologie innovante, sa première apparition remonte à 1984 avec le dépôt du premier brevet de fabrication additive déposé par une équipe française, Le Méhauté *et al.* [202]. Malheureusement leur entreprise ne souhaitant pas payer les frais de maintien du brevet, l'invention de la stéréolithographie (un des procédés de FA) et donc de la fabrication additive revient alors à Charles W. Hull avec son brevet de 1984 [203]. La Figure 1-44 présente un des premiers schémas illustrés dans le brevet de Hull. La FA, de plus en plus répandue, était à la base utilisée pour des démonstrateurs ou bien des prototypes peu coûteux du fait de la facilité d'utilisation et de la rapidité du procédé.

La FA utilise tous types de matériaux. Au commencement, il s'agissait de monomères liquides utilisés pour la photopolymérisation en cuve puis avec l'apparition de nouveaux procédés de FA, d'autres polymères ont été utilisés comme l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ou l'acide polylactique (PLA) pour la technique de fabrication par dépôt de fil fondu (« Fused Filament Fabrication » ou FFF en anglais) et les polyamides pour la fusion laser sur lit de poudre (« Selective Laser Sintering » ou SLS en anglais). À ce jour, la FA s'étend à d'autres matériaux comme les métaux, les céramiques et les bétons mais aussi à d'autres domaines d'application comme le biomédical et le génie civil [204–206].

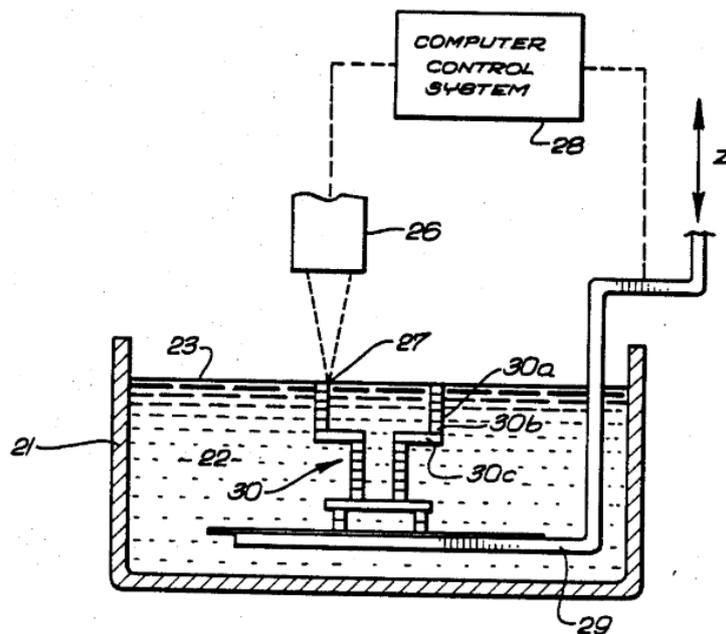


Figure 1-44 : Schéma de présentation d'un dispositif de stéréolithographie issu du brevet US N°4575330 de C. W. Hull [203]

De plus, la FA ne se cantonne plus uniquement au prototypage rapide. Son usage pour la réalisation d'outillage (moules, pièces d'ajustement...) est croissant et elle est désormais utilisée pour la production en série de pièces techniques de plus en plus complexes qui ne sont pas réalisables par les méthodes de fabrications soustractives (usinage) ou les méthodes de moulage.

La fabrication additive est innovante du fait des divers de matériaux qu'elle permet d'employer et des nombreux procédés qui la compose. Ceux-ci sont classés, d'après la norme NF ISO 17296-2, selon 7 familles :

1. Photopolymérisation en cuve
2. Projection de matière
3. Projection de liant
4. Fusion sur lit de poudre
5. Extrusion de matière

6. Dépôt de matière sous énergie
7. Stratification de couches.

Indépendamment du procédé et du matériau, la FA utilise l'addition de matière et l'adhésion entre les couches pour la fabrication d'un objet. La FA devient de plus en plus utilisée pour la fabrication de pièces complexes de haute performance (forte résistance mécanique) [207] via notamment l'utilisation de composites [208].

La fabrication additive s'inscrit dans la chaîne numérique [209]. Cela signifie que l'ensemble des étapes nécessaires à la réalisation d'une pièce (de sa conception à sa fabrication) sont gérées de manière numérique. La conception d'un objet par fabrication additive peut être décomposée en 8 étapes [32] :

- Création du modèle 3D de l'objet
- Conversion du fichier de conception en fichier d'échange (format STL)
- Transfert du fichier d'échange vers le logiciel de fabrication
- Placement de l'objet virtuel et paramétrage de la fabrication
- Fabrication de l'objet
- Retrait de l'objet de la machine de fabrication
- Traitement et modification de l'objet post-fabrication
- Utilisation de l'objet

Chaque étape peut être, selon le besoin, le procédé ou bien l'utilisateur, décomposée en plusieurs sous-étapes.

4.2. La fabrication par dépôt de fil fondu

La fabrication par dépôt de fil fondu (FFF) est la technique de fabrication additive la plus répandue dans le secteur du grand public et dans le secteur professionnel. Elle a été brevetée en 1989 par S. Scott Crump [210]. Il est aisé de se procurer une imprimante 3D utilisant cette technologie et les matériaux polymères adaptés afin de fabriquer les objets et les pièces souhaitées.

4.2.1. Principe et généralités sur le procédé

Cette technologie a pour principe de fabriquer une pièce en déposant des couches successives de matériau polymère. Le matériau sous forme de filament est acheminé vers une filière. Le matériau est chauffé au-dessus de sa température de fusion afin que la buse (filière) dépose la matière sur le

plateau de fabrication suivant un plan horizontal d'axes X et Y (Figure 45). Le déplacement du matériau se fait via un moteur pas à pas. L'avance du fil crée une pression qui permet l'écoulement, à travers la buse, du matériau à l'état fondu. Le plateau de fabrication se déplace quant à lui verticalement sur l'axe Z ce qui permet la fabrication en 3 dimensions. La Figure 1-45 montre le principe de fonctionnement de la fabrication par dépôt de fil fondu ainsi que les composants principaux d'une telle machine (buse, tête de chauffe, plateau de construction et les bobines de matériaux).

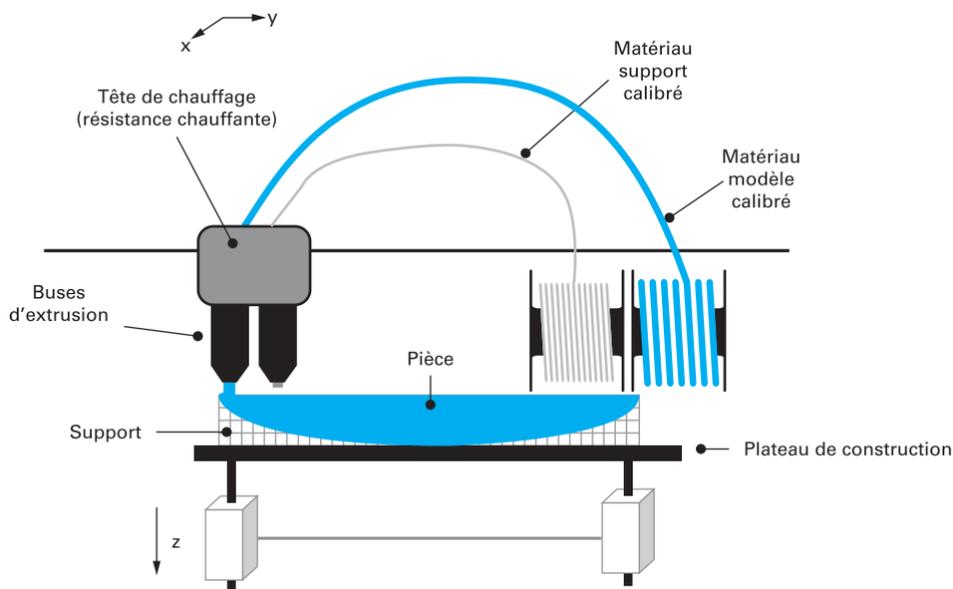


Figure 1-45 : Schéma du procédé de FFF [209]

Les différentes couches de polymère vont entrer en contact au moment du dépôt du filament fondu. Les chaînes de polymère vont alors diffuser au sein du filament fondu et aux interfaces entre filaments (que ce soit dans une même couche de filaments ou entre 2 couches de filaments), ce qui permet d'obtenir la cohésion de l'objet [211], c'est le phénomène de coalescence. La diffusion permet la liaison entre les différentes couches [212].

La qualité de cette diffusion et donc de la liaison dépend de nombreux paramètres physiques du procédé et des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés, comme la viscosité, la diffusivité thermique, la vitesse de refroidissement.

4.2.2. Propriétés influençant la FFF

Comme indiqué dans la partie précédente, la qualité de fabrication par dépôt de fil fondu est influencée par des paramètres et propriétés variées. Il est possible de distinguer les paramètres qui

sont liés à la machine et au matériel utilisés pour la fabrication de la pièce, et les propriétés relatives aux matériaux utilisés pour fabriquer cette pièce.

Bakrani Balani *et al.* [213], ont proposé un diagramme résumant les paramètres et propriétés influençant le comportement mécanique d'une pièce imprimée (Figure 1-46). Il est possible de retrouver le lien entre les paramètres machines et les propriétés physiques du matériau qui vont influencer la qualité de la pièce fabriquée.

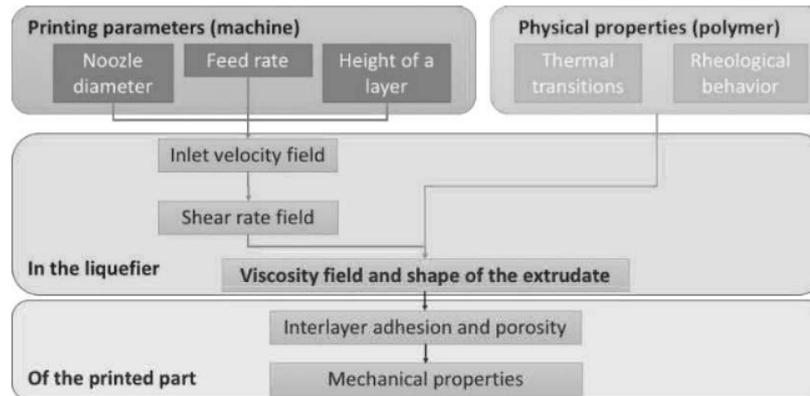


Figure 1-46 : Diagramme simplifié des paramètres influençant la dépose de fil fondu [213]

Les paramètres de la machine

Les paramètres de fabrication qui sont liés à la machine sont nombreux. On peut mentionner principalement :

- Le débit de matière (ou encore vitesse d'avance du filament)
- La température des buses, du plateau et éventuellement de l'environnement
- La forme et la taille de la buse d'extrusion
- Le parcours de la buse lors de la fabrication

La machine achemine le matériau vers la buse chauffante par un système de moteur et de roue crantée (Figure 1-47). Du fait de la mise en compression du fil, ce système génère une pression dans la buse. Cette pression doit être suffisante pour permettre au matériau présent à l'état fondu dans la buse de s'extraire par la filière et de se déposer sur le plateau de fabrication afin de construire la pièce. L'écoulement du matériau en dehors de la buse doit être constant et suffisant afin d'apporter la quantité de matière adéquate sur le plateau de construction. Cet écoulement est donc dicté par la force qu'il est possible de transmettre au filament via le système d'entraînement. Celle-ci est généralement limitée par le risque de glissement de la roue crantée sur le filament. De plus, Bakrani Balani *et al.* [213] montrent que l'épaisseur de couche et la vitesse d'impression sont des paramètres influençant la vitesse d'entrée du filament dans la buse et par conséquent ce paramètre a un effet sur

le système d'acheminement du matériau. Plus l'épaisseur de couche est élevée, plus il faut de matériau en sortie de buse ce qui conduit à une vitesse d'acheminement plus importante en entrée de buse. Dans le cas contraire, les vitesses sont plus faibles.

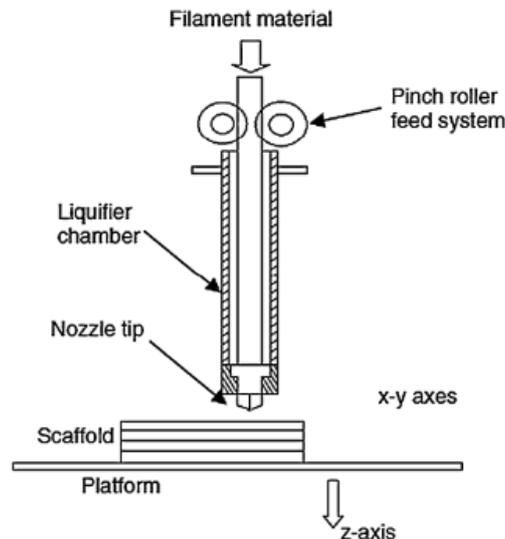


Figure 1-47 : Représentation schématique de l'acheminement du matériau jusqu'à son extrusion [32]

La machine doit aussi maintenir une température dans la buse afin de faire fondre le polymère et de rendre son extrusion possible. Elle doit être constante et homogène tout au long de la fabrication, ce qui nécessite une bonne régulation. Plus la zone de chauffe ou zone de liquéfaction de la matière est large, plus il est difficile de liquéfier ou de ramollir le matériau afin de permettre l'écoulement [32]. De plus, l'exposition du matériau à de hautes températures risque de le dégrader. Comme l'expliquent Cuadri *et al.* [54], plus la température augmente et plus le temps de séjour augmente, plus le PLA va subir une dégradation thermo-oxydative. Les températures d'étude, dans cet article, varient de 180 °C à 220 °C pour des temps allant de 0 à 60 min. Cela peut avoir pour effet de diminuer la qualité visuelle de la pièce fabriquée ainsi que ses propriétés mécaniques. Une autre conséquence de la dégradation du matériau dans la buse est l'apparition de résidus pouvant à terme potentiellement obstruer la filière de la buse. Il faut que le matériau soit vite mis à l'état fondu ou suffisamment fluide et qu'il ne reste que quelques secondes dans la chambre de chauffe afin de limiter la dégradation thermo-oxydative. Pour finir, plus la température est élevée, plus la viscosité du matériau sera faible et le temps de refroidissement sera long.

La filière de la buse est l'élément qui va déterminer la taille et la forme du filament fondu. Une buse large va permettre un écoulement de matière plus important et donc de fabriquer une pièce beaucoup plus rapidement. Cependant, cette diminution de la durée de fabrication se fait au détriment du niveau de détail de l'objet [32,208,214]. En effet, la taille de la buse détermine également la

résolution qu'il est possible d'atteindre. Park *et al.* [215] ont déterminé une relation entre le diamètre du filament déposé, le diamètre du filament (avant la buse), les vitesses de déplacement du filament en entrée de buse et la vitesse du filament en sortie de buse (appelé ratio de transition filament/buse). Ils montrent clairement que si le ratio de transition filament/buse est élevé, la matière déposée ondule du fait des contraintes mécaniques et thermiques appliquées au matériau lors du passage dans la buse. Alors que dans le cas contraire, il n'y a pas assez de matière déposée et donc un filament trop fin. Il existe différents profils et matériaux de buse qui sont utilisés suivant le type de matériau à déposer.

Enfin le parcours de la buse est un élément essentiel lors de la FA. Le parcours est calculé avant la fabrication par les logiciels de fabrication assistée par ordinateur avec la prise en compte du nombre de contours, la fraction volumique et le motif de remplissage [32]. La machine doit avoir des moteurs suffisamment puissants pour déplacer le système d'extrusion sur les axes X et Y. Ces moteurs et leur asservissement doivent permettre à la buse de déposer le polymère fondu au bon endroit et en suivant la bonne trajectoire.

Le moteur permettant d'acheminer le filament vers la buse peut se présenter sous deux configurations différentes : « direct drive » ou « bowden ». La position « direct drive », ou en position d'extrusion directe, est le fait que le moteur soit situé juste en amont de la buse (c.à.d. moteur fixé sur la tête d'impression). Alors que la position « bowden » (du nom de l'inventeur du système [216]), ou en position déportée, est le fait que le moteur et la buse soient mécaniquement dissociés (c.à.d. moteur fixé sur le bâti de l'imprimante) et reliés par une gaine en téflon. La position des moteurs peut avoir plusieurs effets. Moetazedian *et al.* [217], explique que dans le cas de l'extrusion variable continue (CONVEX pour CONTinuously Varied Extrusion en anglais), le système « bowden » est beaucoup moins réactif par rapport au système en direct. Le mode « bowden » permet de déporter le moteur et donc de diminuer l'encombrement au niveau de la tête d'impression, de diminuer le poids de celle-ci et de réduire les vibrations au niveau de la buse. Cependant, son inconvénient est que lorsque des filaments de matériaux flexibles ou élastomères sont utilisés, il peut y avoir flexion du matériau dans la gaine de Bowden ou une dilatation du filament conduisant à une friction trop importante empêchant le déplacement du filament [218].

Ces paramètres liés à la machine sont aussi dépendants du matériau et de la pièce à fabriquer. En effet, les propriétés rhéologiques, thermiques et microstructurales du matériau sont à considérer pour régler et optimiser les paramètres de la machine afin d'exploiter au mieux le matériau.

Les propriétés physiques du matériau

Les matériaux utilisés dans le cadre de la FFF sont des polymères thermoplastiques. Les propriétés qui influent fortement sur la capacité d'un matériau à être utilisé en FFF sont sa viscosité à

haute température et sa cristallinité, qui va affecter les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f). En effet, les propriétés rhéologiques sont celles qui vont influencer sur l'écoulement du matériau dans la buse et sur la tenue du matériau durant la fabrication.

La Figure 1-48 présente schématiquement comment la liaison s'effectue entre les filaments déposés. Tout d'abord, il y a le contact entre les deux filaments puis il y a une surface de contact qui se forme, ce qui permet la diffusion des chaînes de polymères qui vont se répartir aléatoirement dans la zone interfaciale entre les deux filaments. Bakrani Balani *et al.* [214] ont travaillé sur du PEEK et du PLA qui sont tous deux semi-cristallins. Dans cet article, le phénomène de coalescence est directement lié à la viscosité du matériau utilisé : plus le matériau est fluide (la température de la buse est donc élevée) plus les filaments seront liés. De plus, ils émettent l'hypothèse que la tension de surface des polymères, à l'état fondu, est également un paramètre clé à la compréhension et la maîtrise de ce phénomène de liaison. La phase cristalline des polymères va limiter la mobilité des chaînes macromoléculaires ce qui va réduire la diffusion de celles-ci. Ils démontrent que pour les polymères semi-cristallins, la coalescence s'effectue à des températures supérieures aux températures de fusion.

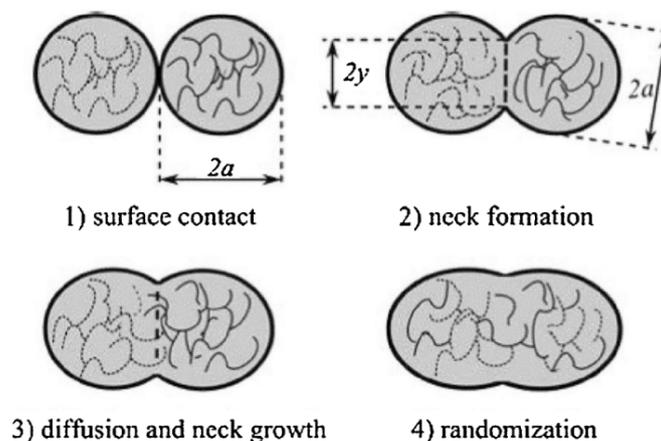


Figure 1-48 : Schéma du mécanisme de la fusion lors de l'impression par FFF [219]

La fabrication par dépôt de fil est facilitée par l'utilisation de matériaux avec un faible taux de cristallinité, voire complètement amorphe. L'état amorphe facilite la diffusion entre les couches successives et donc la liaison entre les couches déposées [32].

4.3. Amélioration de l'état de surface d'objet imprimé par FFF

En fabrication par dépôt de fil fondu, l'état de surface obtenu est rugueux et peut nécessiter, suivant les cas d'utilisation, des produits de traitement pour lisser la surface. En effet, il est aisé de discerner chaque couche déposée car la coalescence n'est pas assez rapide pour former une surface

lisse. Les matériaux refroidissent rapidement une fois déposés, ce qui va empêcher la coalescence avec la couche de matériau suivante. Bakrani Balani *et al.* [214] montrent que la viscosité affecte lourdement la cinétique d'inter-diffusion. Et, s'il n'y a pas d'inter-diffusion, l'adhérence entre les couches est alors faible. Enfin, ils montrent que la tension de surface affecte également la coalescence. Cependant, il existe actuellement des verrous technologiques pour la mesure de la tension de surface de certains polymères tels que le PLA à l'état fondu.

Actuellement, les techniques utilisées pour obtenir un état de surface lisse et non rugueux sont des traitements artisanaux. Afin de corriger les imperfections ou bien la rugosité d'une pièce, il existe plusieurs moyens couramment utilisés par les différents utilisateurs de machines FFF (entreprises et particuliers). On peut mentionner l'utilisation de la lime, des solutions de lissage par dissolution superficielle avec des vapeurs d'acétone dans le cas du PLA (dans des enceintes dédiée ou non) [220], des solutions pour le retrait de supports (dissolution complète des supports).

Certains auteurs proposent des alliages de matériaux thermoplastiques avec des matériaux élastomères afin d'améliorer l'adhésion entre les couches et d'améliorer l'état de surface [221,222].

La qualité d'une impression par FFF est déterminée par les propriétés rhéologiques des matériaux utilisés (la viscosité) [214,223,224], l'adhésion [37,225] entre les couches (phénomène de coalescence des couches) et les paramètres machines [213,226,227].

4.3.1. Paramètres de fabrication influençant l'état de surface

La section 4.2.2 rassemble les paramètres machines et propriétés du matériau influençant la fabrication par dépôt de fil fondu. Cependant, on peut noter une différence entre les paramètres favorisant la réussite d'une impression et ceux favorisant la qualité de l'état de surface et par conséquent les qualités techniques (tenue mécanique par exemple) et esthétiques d'une pièce. Lepoivre *et al.* [37] montrent qu'il existe une plage de températures pour l'imprimabilité des polymères en FFF (Figure 1-49). Cette plage est définie par l'obtention d'un compromis entre l'imprimabilité et l'adhésion entre les couches (qui est en lien avec les propriétés mécaniques finales). Ces auteurs indiquent également que la température dans l'enceinte d'impression doit être également maîtrisée afin d'optimiser l'adhésion.

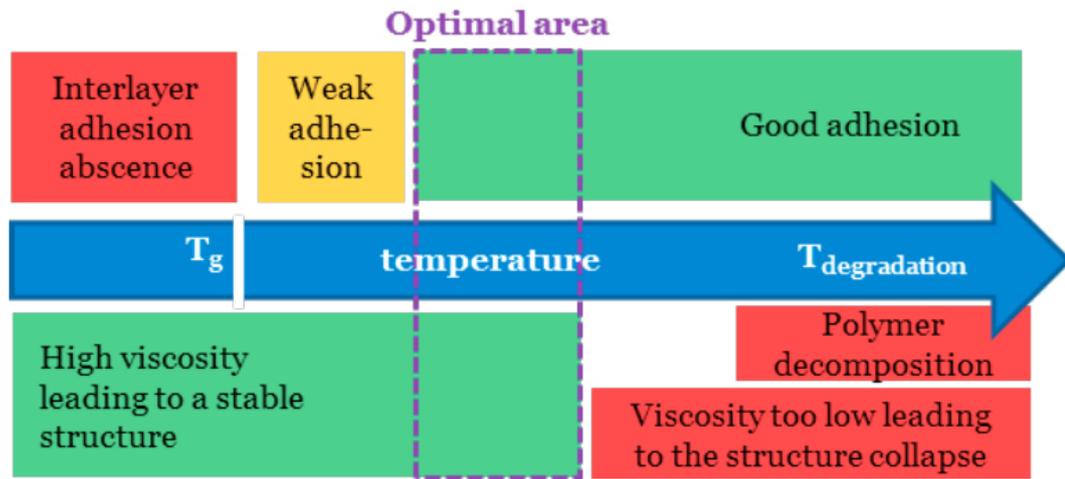


Figure 1-49 : Plage d'imprimabilité par FFF des polymères [37]

Dans leur ouvrage, Gibson *et al.* [32] font état des différents paramètres pouvant influencer la qualité d'une impression FFF. La vitesse d'impression est un paramètre influant la qualité d'une pièce car elle est directement reliée à la capacité de la buse à fluidifier le matériau via le débit de matière. En augmentant la vitesse d'impression, ce dernier et donc la masse de matière à déposer augmentent. Or, la température de la matière et son homogénéité en sortie de filière peuvent ne plus être respectées si la vitesse d'avance du filament est trop importante. De plus, l'augmentation de la vitesse d'impression rend également le mouvement de la buse moins précis, ce qui diminue la précision spatiale du dépôt. Enfin, Gajdoš *et al.* [220] expliquent que la diminution de l'épaisseur de la couche déposée conduit à une amélioration de l'état de surface.

4.3.2. Modèles sur l'imprimabilité des matériaux en FFF

Actuellement, beaucoup de recherches se concentrent sur les propriétés physiques requises pour les matériaux utilisables en FFF. La norme ISO/ASTM 52903-1:2020 (Fabrication additive — Fabrication additive de matériaux plastiques à base d'extrusion de matière — Partie 1: Matières premières), n'aborde aucunement les propriétés physiques des matériaux mais plutôt les conditions de stockage, la certification, le conditionnement et la fiche technique d'un matériau commercialisé pour la FFF. Différents travaux visent à déterminer ce qui rend un matériau imprimable c'est-à-dire utilisable en impression 3D et également à définir des méthodes permettant de qualifier un matériau pour la FFF que ce soit de façon empirique ou bien théorique avec la mise en place de modèles [228].

Duty *et al.* [223] proposent différents critères nécessaires pour qu'un matériau soit « imprimable » tels que l'écoulement visqueux à travers une buse, la dépose d'une couche sous forme d'un pont, la dépose de couches successives sous forme de parois verticales, etc. Cette étude propose

ainsi une mise en adéquation des caractéristiques physiques d'un polymère avec le procédé de FFF. Pour cela, les modèles proposés prennent en compte un écoulement sous pression à travers la buse à un débit volumique imposé. Certains d'entre eux visent à prévoir la distorsion ou bien la formation de fissures causées par le retrait différentiel entre les couches successives. D'autres modèles essayent de modéliser la stabilité géométrique du jonc lors de la phase de refroidissement. Cependant, certains d'entre eux sont critiquables car très simplifiés. Pokluda *et al.* [229] proposent un modèle (Equation 1-1) qui décrit la cinétique de coalescence de deux sphères égales de fluides Newtoniens (Figure 1-50). Ce modèle est réutilisé par Bellehumeur *et al.* [212] et Bakrani Balani *et al.* [214]. Dans cette équation, t représente le temps, μ la viscosité du polymère, a_0 le rayon initial de la particule, Γ la tension de surface et θ l'angle entre le rayon et le col.

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\Gamma}{a_0\mu} \frac{2^{-\frac{5}{3}} \cos\theta \sin\theta (2 - \cos\theta)^{\frac{1}{3}}}{(1 - \cos\theta)(1 + \cos\theta)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{Equation 1-1}$$

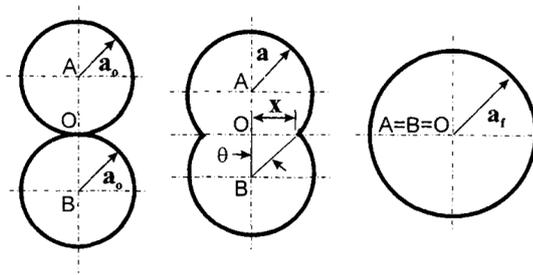


Figure 1-50 : Modèle de coalescence proposé par Pokluda [229]

5. Conclusion du Chapitre 1 : État de l'art

Dans ce chapitre, une étude bibliographique a été effectuée afin de couvrir les principaux axes de recherches qui ont été étudiés lors de ces travaux de thèse. Certaines notions sont connues de longue date alors que d'autres ne sont définies ou étudiées que depuis quelques années. De ce chapitre, il est possible de dégager plusieurs tendances par rapport aux thématiques abordées.

La littérature relative au PLA montre que la communauté scientifique considère le PLA comme une alternative viable aux polymères pétro-sourcés ou non-compostables/biodégradables, notamment en raison d'une grande diversité de grades et de copolymères avec les mélanges de L-PLA et D-PLA. Ce matériau est déjà très présent dans l'industrie de l'emballage (du fait en particulier de sa compatibilité alimentaire) et de nombreuses recherches visent à améliorer sa biodégradabilité. Malgré son comportement au feu limité, sa faible ductilité et une propension à l'hydrolyse surtout en

température, le PLA reste un matériau toujours intéressant pour des applications industrielles. Notamment on remarque une utilisation toujours en croissance dans le domaine de la fabrication additive par dépôt de filament fondu du fait de son utilisation aisée et de la faible émission de COV. Nombreux travaux font état également de l'ignifugation du PLA qui reste un enjeu sécuritaire important et qui permet une utilisation industrielle variée pour ce matériau.

L'ignifugation reste un enjeu important pour les polymères en lien avec de nombreuses applications. Dans ce chapitre, les processus physicochimiques liés à la combustion ont été abordés. Plusieurs modes d'ignifugation ont été présentés et un intérêt particulier a été porté à l'intumescence. Les systèmes intumescents permettent à la fois d'isoler le matériau non dégradé de la source de chaleur et la structure expansée permet également de retenir les gaz combustibles. Les systèmes intumescents sont également le support de travaux sur la synergie entre des retardateurs de flamme et d'autres composés. Enfin, différents retardateurs de flamme connus dans le domaine de l'ignifugation ont été étudiés. Les retardateurs de flamme phosphorés sont très utilisés dans les systèmes intumescents et leur utilisation est largement répandue. Deux nano-argiles ont également été présentées : la sépiolite et l'halloysite. Celles-ci se présentent comme des additifs permettant l'amélioration de l'ignifugation malgré de faibles taux d'incorporation dans la matrice en raison d'effets de synergie permettant notamment la promotion et la cohésion du char. Elles agissent également sur la dilution des gaz combustibles en phase gazeuse en libérant des molécules d'eau. Enfin, des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) sont également prometteurs du fait de leur grande variété chimique liée à la flexibilité de leurs modes de synthèse. Ils agissent principalement sur la stabilité du char et sur une éventuelle catalyse de réaction chimique conduisant à une ignifugation du matériau.

Avec des contraintes environnementales de plus en plus fortes, des constituants biosourcés de systèmes retardateurs de flamme sont étudiés. Le chapitre se concentre sur la lignine. Ce composé phénolique, extrait par divers procédés du bois, offrent la possibilité de nombreux traitements chimiques en vue de modifier leur composition chimique pour des applications innovantes. Il a été mis en évidence que dans le cas de l'ignifugation des polymères (et notamment du PLA), la lignine présente un effet de synergie avec des composés phosphorés dans le cas des IFR.

La fabrication additive est un domaine très large rassemblant plusieurs technologies. La FFF est une technique très répandue dans l'industrie et chez les particuliers. La littérature essaye notamment de définir les différents paramètres ou propriétés qui permettent à un matériau d'être imprimables. Malheureusement, dans le cas de la FFF, les états de surface et les propriétés mécaniques des pièces réalisées restent encore un sujet d'étude important du fait de leurs niveaux non-satisfaisants. Ainsi, la recherche s'est notamment focalisée sur des simulations visant à comprendre ce

qui se passe dans la buse (changement de phase du matériau) et aussi à prédire l'adhésion entre les couches.

Dans ces travaux de thèse, le PLA servira de matrice pour toutes les différentes compositions. Dans le chapitre suivant la lignine sera étudiée avec notamment la mise en œuvre de traitements chimiques ayant pour objectif une amélioration de son adhésion avec le PLA via la détermination de paramètres interfaciaux. Une étude sur l'impact des traitements chimiques et sur la stabilité thermique du PLA sera également réalisée.

Chapitre 2 :

Fonctionnalisations chimiques de la lignine et leurs impacts sur l'interface matrice/charge

Chapitre 2 : Fonctionnalisations chimiques de la lignine et leurs impacts sur l'interface matrice/charge 87

Introduction générale du chapitre 2	91
Partie A - Fonctionnalisations chimiques de la lignine.....	92
1. Introduction	92
2. Matériaux et méthodes.....	94
2.1. Matériaux et solvants.....	94
2.1.1. Lignine	94
2.1.2. Solvants et réactifs	94
2.2. Protocoles de fonctionnalisation chimique.....	94
2.2.1. Acétylation (estérification)	95
2.2.2. Phosphorylation	95
2.3. Caractérisation des lignines	96
2.3.1. Caractérisation élémentaire	96
2.3.1.1. Observation et mesure via MEB-EDX	96
2.3.1.2. Mesure par ICP	96
2.3.2. Caractérisation des propriétés thermiques.....	97
2.3.2.1. Analyse thermogravimétrique	97
2.3.3. Caractérisation physico-chimique	97
2.3.3.1. Granulométrie laser	97
2.3.3.2. Mesure par IRTF	97
2.3.3.3. Mesure de masse volumique	98
2.3.4. Caractérisation de l'énergie de surface.....	98
2.3.4.1. Aspects théoriques.....	98
2.3.4.2. Aspects expérimentaux.....	103
3. Validation des fonctionnalisations chimiques.....	107
4. Impact des fonctionnalisations sur les propriétés de la lignine	114
5. Conclusion – Partie A	129
Partie B - Incorporation des lignines dans la matrice polymère	131
1. Introduction	131
2. Matériaux et méthodes.....	132
2.1. Matériaux.....	132
2.2. Elaboration des biocomposites	133
2.3. Caractérisation des biocomposites	133
2.3.1. Analyse de la stabilité thermique (ATG).....	133

2.3.2. Observation MEB.....	133
3. Effet sur la stabilité thermique.....	134
4. Effet sur l'adhésion PLA/Lignine	135
4.1. Critères d'adhésion	135
4.2. Résultats et discussions.....	136
5. Conclusion – Partie B	140
Conclusion générale du chapitre 2.....	141
Points clés du chapitre	142

Introduction générale du chapitre 2

Ce chapitre portant sur des fonctionnalisations chimiques de la lignine et leurs impacts sur l'interface matrice/charge fait écho à une problématique réelle : l'incorporation de la lignine dégrade le PLA lors de la mise en œuvre du composite. Afin de répondre à cette problématique, la littérature (cf. Chapitre 1) fait part de nombreuses fonctionnalisations qui sont censées modifier chimiquement la lignine agissant sur ses sites hydroxyles. Ceux-ci sont présents en nombre dans la lignine et sont très réactifs. Parmi les différentes fonctionnalisations connues dans la littérature, deux feront l'objet de cette étude : l'estérification (acétylation dans ce cas) et la phosphorylation. Ces deux fonctionnalisations seront caractérisées afin de vérifier que la lignine a bien été traitée et de déterminer leur effet sur les propriétés de surface de la lignine ainsi que sur les propriétés d'interface du composite PLA/lignine. A ce propos, un enjeu à relever s'imposait : la détermination des énergies de surface de renforts sous forme de charges (ou poudres), telles que la lignine non traitée et traitée. La caractérisation des énergies de surface pour ces types de renforts est très peu documentée dans la littérature. Une nouvelle méthode basée sur une approche théorique et expérimentale appliquée aux milieux poreux a été ici développée et constituera un des axes majeurs présentés dans ce chapitre.

Le premier objectif sera donc de valider les protocoles de fonctionnalisation de la lignine et de comprendre quels sont leurs effets sur les propriétés de surface et sur la stabilité thermique de la lignine. Cela constituera la première partie de ce chapitre (Partie A). En deuxième lieu, l'incorporation des différentes lignines traitées et non-traitées dans le PLA sera caractérisée en termes d'adhésion à l'interface charge/matrice. La stabilité thermique des biocomposites ainsi élaborés sera aussi étudiée. Cela constituera la Partie B du présent chapitre.

L'étude détaillée dans ce chapitre, menée sur la fonctionnalisation de la lignine et son impact sur les propriétés de surface et interface, fait également l'objet d'un article soumis dans le journal *Applied Surface Science* (Elsevier).

Partie A - Fonctionnalisations chimiques de la lignine

1. Introduction

La lignine est le 2^{ème} biopolymère le plus présent sur Terre après la cellulose. De ce fait, la lignine est un composé très intéressant pour le développement de composites performants et plus respectueux de l'environnement. En effet, l'industrie plasturgique développe de plus en plus de biocomposites comprenant des matières premières biosourcées que ce soit pour la matrice (exemple : le PLA), ou pour les charges (exemple : la lignine).

La lignine est un composé organique issu des végétaux (cf. Chapitre 1 section 3.2 page 58). C'est un copolymère principalement composé de groupements phénoliques, à savoir : p-hydroxyphenyl (unité H), guaiacyl (unité G) et syringyl (unité S) (Figure 1-31 page 59). Ces trois unités sont le résultat des 3 précurseurs de la lignine appelés monolignols (les alcools p-coumaryl, sinapyl, coniferyl). La lignine peut être incorporée dans des matrices polymères (la plupart du temps sans fonctionnalisation) afin d'apporter de nouvelles propriétés aux biocomposites ainsi constitués (anti-UV, antioxydant, système retardateur de flamme intumescent, biodégradabilité, rigidité, etc).

La lignine est riche en sites réactifs comme les groupements hydroxyles. Matsushita [230], dans un travail de synthèse de la littérature, rapporte que la lignine kraft issue de résineux possède entre 2,7 et 3,5 mmol/g de groupes hydroxyles phénoliques pour un total de groupes hydroxyles compris entre 6,5 et 8,6 mmol/g, alors que la lignine kraft issue de feuillus possède entre 4,3 et 4,7 mmol/g de groupes hydroxyles phénoliques pour un total de groupes hydroxyles compris entre 6,5 et 8,4 mmol/g. Du fait de la présence de ces groupes hydroxyles, la lignine est un composé majoritairement polaire [231] (et donc défini comme hydrophile), ce qui la rend incompatible avec des matériaux apolaires, ou presque totalement dispersifs comme le PLA [31] (défini pour cette raison comme hydrophobe). La présence d'hydroxyles (provenant de la lignine) dans le PLA, conduit à la formation de liaisons hydrogènes entre les particules de lignine et causant la formation d'agrégats. Rahman *et al.* [232] ont montré que la lignine n'était pas miscible dans le PLA. Da Silva *et al.* [189] ont prouvé que la lignine peut accélérer la biodégradation du PLA dans le sol. En revanche, Gordobil *et al.* [188], ont expliqué que la présence de lignine acétylée peut réduire la dégradation hydrolytique du

PLA. Cependant, Costes *et al.* [233] ont mis en évidence le fait que la lignine peut dégrader le PLA par le biais d'une hydrolyse à chaud durant le procédé d'extrusion du fait de la présence de fonctions acides carboxyliques et de groupements hydroxyles phénoliques. La fonctionnalisation peut aussi améliorer l'interface entre la lignine et le PLA et ainsi permettre une meilleure dispersion de la lignine dans la matrice polymère. De ce fait, la fonctionnalisation de la lignine devient plus que recommandée afin de limiter la dégradation du PLA et de créer des interfaces PLA/lignine de qualité et potentiellement améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de ces composites.

Il existe plusieurs fonctionnalisations chimiques possibles en travaillant sur les groupements hydroxyles comme indiqué dans le Chapitre 1 . Dans cette partie deux fonctionnalisations vont être étudiées.

- La première est l'acétylation de la lignine qui n'est autre qu'une réaction d'estérification sur les groupements hydroxyles. L'acétylation a pour but d'améliorer l'adhésion de la lignine avec une matrice biopolyester (PLA) et ainsi les propriétés mécaniques du biocomposite [172]. Cette fonctionnalisation a aussi pour but d'empêcher la lignine d'hydrolyser le PLA lors de la mise en œuvre et enfin limiter la dégradation du PLA dans le temps due à la présence de la lignine.
- La deuxième est la phosphorylation de la lignine. Cette fonctionnalisation a pour but d'augmenter le caractère ignifugeant de la lignine aidant au charbonnement de la lignine (dans le cas de systèmes retardateurs de flamme). La littérature ne semble pas rapporter de travaux relatant les effets de la phosphorylation sur les propriétés mécaniques des composites.

Ces deux fonctionnalisations ont été sélectionnées du fait de leur impact sur 2 propriétés différentes. L'acétylation permet d'améliorer l'interface PLA/lignine. L'effet de cette fonctionnalisation sur les propriétés thermiques n'est pas beaucoup étudié dans la littérature. En revanche, la phosphorylation améliore la stabilité thermique mais l'effet de cette fonctionnalisation sur l'interface PLA/lignine ne semble pas présent dans la littérature. De plus, l'effet de ces fonctionnalisations sur l'énergie de surface de la lignine sous la forme de charges (ou poudres) et sur les composantes polaires et dispersives n'avait pas encore été étudié.

Pour chacun des fonctionnalisations le protocole expérimental mené sera détaillé. La validation des fonctionnalisations sera également abordée via les résultats d'analyses élémentaires et des caractérisations physico-chimiques. L'effet des fonctionnalisations sur les propriétés de surface de la lignine sera caractérisé grâce à une méthode tensiométrique originale développée dans ces travaux. L'effet sur la stabilité thermique de la lignine sera aussi évalué.

2. Matériaux et méthodes

Dans cette section seront présentés les différents matériaux et solvants utilisés pour les fonctionnalisations de la lignine et pour les caractérisations. Les techniques de caractérisation seront également décrites.

2.1. Matériaux et solvants

2.1.1. Lignine

La lignine utilisée est une lignine alcaline commerciale, issue du procédé Kraft, qui a été fournie par la société TCI (Japon). Elle contient entre 10 et 12 % de groupements méthoxyles et entre 20 et 29 % de résidus contenant du sulfate.

2.1.2. Solvants et réactifs

Les réactifs pour l'acétylation de la lignine sont de l'anhydride acétique à 97 % de pureté (Fisher Chemical) et du 1-méthylimidazole à 99 % de pureté (Alfa Aesar). Pour la phosphorylation de la lignine les réactifs sont de l'acide ortho-phosphorique (Panreac) à 85 % et de l'urée (Acros Organics) à 99 % de pureté.

Pour les mesures tensiométriques, quatre solvants ont été utilisés :

- Eau déionisée produite au laboratoire ;
- n-Hexane à 99+ % pur et fourni par Chem-Lab ;
- Ethylène Glycol à 99,5 % pur et fourni par Chem-Lab ;
- Acide DL-lactique à 90% pur et fourni par Sigma-Aldrich.

L'ensemble des réactifs et des solvants a été utilisé sans purification.

2.2. Protocoles de fonctionnalisation chimique

La Figure 2-1 schématise les deux fonctionnalisations chimiques d'estérification (acétylation) et de phosphorylation réalisée dans cette étude.

2.2.1. Acétylation (estérification)

L'acétylation a été effectuée en suivant un protocole proposé par Carter Fox *et al.* [193]. Les quantités ont été adaptées et une étape supplémentaire de collecte a été ajoutée. Un volume de 250 mL d'anhydride acétique est introduit dans un ballon à fond rond de 500 mL et porté à une température de 65 °C sous un montage à reflux via un bain d'huile. 1 mL de 1-méthylimidazole, servant de catalyseur (Figure 1-42 page 72), est ajouté dans le ballon. Une masse de 40 g de lignine est introduite progressivement dans le ballon. Le mélange est sous agitation magnétique durant toute la réaction. Ensuite il est porté à 65 °C pendant 24 heures. La réaction est stoppée par une trempe en introduisant 1,5 L d'eau déionisée froide. La lignine fonctionnalisée est séparée du reste du mélange par centrifugation (centrifugeuse Rotina 380 de Hettich) à une vitesse de 10 000 tr/min pendant 10 min. La lignine acétylée est rincée 3 à 5 fois avec de l'eau deionisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Enfin la lignine est séchée dans un four à 80 °C pendant 24 h. Elle sera nommée lignine acétylée (Lignine-Ac ou Lig-Ac).

2.2.2. Phosphorylation

Deux protocoles adaptés (comme dans le cas de l'acétylation avec une modification des quantités utilisées et une étape de lavage et de collecte différente) de la littérature [194,195,234] ont été envisagés et testés pour effectuer la phosphorylation. Pour chaque phosphorylation, une solution aqueuse d'acide phosphorique concentrée à 60 % en masse a été préparée en diluant de l'acide phosphorique à 85 % avec de l'eau déionisée. La solution est ensuite versée dans un ballon porté à 80 °C avec un montage à reflux.

Phosphorylation-1 (Lignine-P1 ou Lig-P1) : Une masse de 40 g est ajoutée progressivement à l'acide. Le mélange est mis sous agitation. Quand l'urée est dissoute (au bout de 30 min) 40 g de lignine sont progressivement introduits dans le ballon. Après une heure de réaction, le mélange est refroidi à température ambiante. La lignine traitée est extraite par centrifugation et rincée à l'eau déionisée. La lignine est ensuite séchée dans une étuve à 80 °C pendant 24 h.

Phosphorylation-2 (Lignine-P2 ou Lig-P2) : Une masse de 12,5 g d'urée est ajoutée progressivement à la solution d'acide concentrée à 60%. Le mélange est mis sous agitation. Quand l'urée est dissoute (au bout de 30 min), 25 g de lignine sont progressivement introduits dans le ballon. Après une heure de réaction, le mélange est refroidi à température ambiante. Il est versé dans un cristalliseur puis le mélange est chauffé en étuve (afin de sécher) à 70 °C pendant une nuit. La lignine est traitée thermiquement à 150 °C pendant deux heures. Une fois refroidie, la lignine traitée est rincée à

l'éthanol car le rinçage à l'eau ne permettait pas une récupération efficace de la lignine. La lignine est ensuite séchée dans une étuve à 80 °C pendant 24 h.

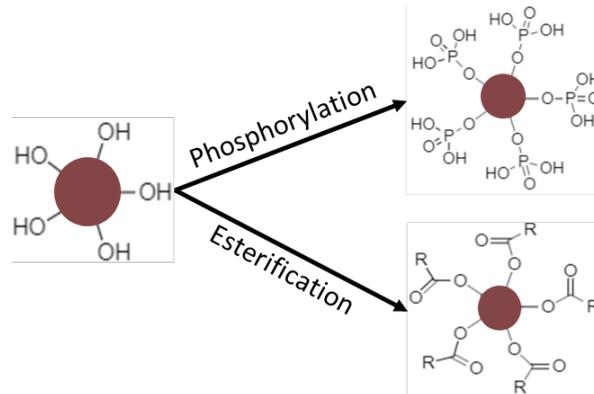


Figure 2-1 : Schématisation des différents traitements chimiques réalisés

2.3. Caractérisation des lignines

2.3.1. Caractérisation élémentaire

La caractérisation élémentaire de la lignine permet de connaître la quantité de différents éléments chimiques dans l'échantillon. Cela apporte des informations qualitatives sur les traitements via la détection de la présence d'un élément en particulier (comme le phosphore par exemple) ou également via la quantification de ces éléments.

2.3.1.1. Observation et mesure via MEB-EDX

Les observations de la morphologie de la lignine ont été effectuées avec un microscope électronique à balayage (MEB) environnemental FEI Quanta 200 FEG équipé d'un détecteur X-Max 80N SDD. La tension du faisceau d'électrons est de 3,0 kV. Afin d'effectuer une analyse élémentaire, le MEB est équipé d'une sonde d'analyse de l'énergie dispersive des rayons X (EDX) Voyager III de Oxford Instrument qui permet de quantifier la fraction massique des éléments chimiques présents dans l'échantillon.

2.3.1.2. Mesure par ICP

La spectrométrie à plasma à couplage inductif ou ICP-OES est une méthode physique d'analyse élémentaire. Cette analyse permet d'évaluer la teneur en ions au sein d'une phase liquide. L'ionisation du liquide dans le plasma d'argon (6000 K) conduit à l'émission de raies spécifiques à chaque ion. Dans

cette étude, l'ICP permet d'analyser la quantité de phosphore dans les lignines phosphorylées. L'appareil utilisé est un Activa M de Horiba. La longueur d'onde de la raie correspondant au phosphore est de 213,618 nm. Avant toutes mesures, la lignine est minéralisée dans une solution d'acide qui est passée dans un micro-onde MLS 1200 Mega de Milestone.

2.3.2. Caractérisation des propriétés thermiques

2.3.2.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps avec l'application d'un profil de température sur l'échantillon. L'appareil utilisé est un appareil SETSYS Evolution de Setaram. La masse d'échantillon est comprise entre 10 et 15 mg. Le profil de température est une rampe de 10 °C/min entre 30 et 900 °C. Les analyses se font sous atmosphère contrôlée (azote). La température initiale de décomposition (T_{on-set}) a été déterminée à 5 % de perte de masse, la température où le taux de dégradation est maximal a été déterminée en utilisant la dérivée de la courbe thermogravimétrique (dTG). La masse de résidu résultant de l'analyse est prise à 900 °C.

2.3.3. Caractérisation physico-chimique

2.3.3.1. Granulométrie laser

La granulométrie permet d'obtenir des informations relatives à la taille des particules avec notamment la distribution granulométrique, les modes de distribution et le diamètre médian. Le granulomètre laser LS 13320 Beckman Coulter a été utilisé en mode micro-cellule, ce qui permet de mesurer un objet de diamètre de 0,4 µm à 2 mm. Le solvant utilisé est l'éthanol car c'est un solvant qui n'interagit avec aucune des lignines étudiées. Chaque lignine (de référence ou non fonctionnalisée, acétylée et phosphorylée) est introduite dans un bécher puis mélangée afin de la disperser dans le solvant. Le mélange est ensuite inséré dans l'appareil jusqu'à ce que l'obscurité soit entre 10 et 12 %. Durant la mesure, l'échantillon est sous agitation (12 % de la valeur d'agitation maximale) et la durée de la mesure est de 90 s.

2.3.3.2. Mesure par IRTF

Les analyses IR des lignines ont été effectuées avec un spectromètre IRTF-ATR (Réflectance totale atténuée ou en anglais Attenuated Total Reflectance) Vertex 70 FT MIR de Bruker. Les mesures

sur les lignines ont été réalisées en mode transmission à l'aide de pastille KBr. Les pastilles contiennent 150 mg de KBr et 5 mg de lignine qui ont été broyés ensemble et compressés afin de former ladite pastille. La résolution de la mesure est de 4 cm^{-1} , l'acquisition du blanc nécessite 32 scans et l'acquisition du spectre IR de l'échantillon nécessite 32 scans. L'acquisition spectrale se fait de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Le spectre est traité avec le logiciel OPUS fourni avec le spectromètre.

2.3.3.3. Mesure de masse volumique

Les densités des lignines ont été mesurées avec un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micrometrics. La mesure consiste à introduire dans une cuve, de volume connu, une masse connue de l'échantillon. Un gaz de référence (ici l'hélium) est injecté dans la cuve avec une pression connue. Cette quantité d'hélium est ensuite détendue dans une autre cuve (volume connu et vide) où la pression sera mesurée. La loi de Boyle-Mariotte suppose que le rapport pression sur volume de gaz est constant, ce qui permet de déterminer le volume de l'échantillon et d'en déterminer la masse volumique. Trois mesures sont effectuées afin d'obtenir une masse volumique moyenne et un écart-type sur la mesure.

2.3.4. Caractérisation de l'énergie de surface

L'énergie de surface est une propriété intrinsèque de chaque matériau (solide ou liquide) à l'interface avec un autre milieu. Cette propriété pour les solides n'est pas mesurable directement, mais elle est déterminée via des lois théoriques (entre autres l'équation d'Owens-Wendt) pour lesquelles la mesure d'angles de contact solide/liquide à l'équilibre est nécessaire. La littérature est très peu documentée sur la détermination d'énergie de surface de charges telles que la lignine. En général, pour des milieux sous forme de poudres, des montées capillaires sont menées afin de déterminer des angles de contact d'avancée apparents, via la loi de Washburn appliquée aux milieux poreux. Tous ces aspects théoriques seront d'abord traités dans cette section. Ensuite, une méthode originale se basant sur la théorie des milieux poreux couplée à un protocole expérimentale adapté pour la lignine sera présentée.

2.3.4.1. Aspects théoriques

Chaque matériau, qu'il soit solide ou liquide, possède une énergie ou une tension de surface γ (J/m^2 ou N/m). Par définition l'énergie de surface est l'énergie par unité de surface nécessaire à la fracture d'un matériau qui correspond à la séparation de deux plans d'atomes, et donc à la formation

de deux surfaces entre le corps et le milieu environnant [235]. La Figure 2-2 illustre ce principe dans le cas d'un matériau solide A où γ_{AV} représente l'énergie de surface solide/vapeur.

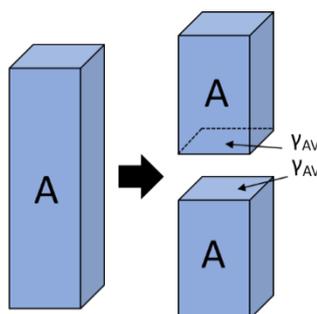


Figure 2-2 : Représentation de l'énergie de surface

Si on considère le cas d'un liquide sous forme de goutte posée sur une surface solide « idéale », lisse et homogène (Figure 2-3A), par effet de l'énergie (ou tension) de surface du liquide et en absence de gravité, la goutte va adopter une forme sphérique. Les atomes en surface sont moins liés que ceux à l'intérieur de la goutte, et pour minimiser l'énergie du système une contraction de la surface est donc générée de manière à minimiser l'aire de surface. Toute tension ou énergie de surface γ peut être représentée comme une force capillaire par unité de longueur qui est tangente à l'interface [236,237], comme illustré en Figure 2-3B pour la goutte posée.



Figure 2-3 : Schématisation (A) des interactions moléculaires dans une goutte [238], (B) des tensions de surface tangentes à la ligne de contact (adaptée de [235])

Trois interfaces sont ici visibles (Solide/Vapeur, Liquide/Solide et Vapeur/Liquide) ce qui correspond à trois tensions de surface. La relation de Young (Equation 2-1) dérive de l'équilibre de ces trois tensions de surface :

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equation 2-1}$$

La contraction de la surface de la goutte (par effet de γ_{LV}) va générer une pression interne (P_{int}) et donc un différentiel de pression ΔP à l'interface entre la goutte et la phase vapeur. Ce saut de pression est défini par la loi de Laplace [239] qui relie la différence de pression $P_{int} - P_{ext}$ à l'énergie de surface γ_{LV} suivant les deux rayons de courbures principaux (R_1 et R_2) en un point de la surface (Equation 2-2) [235].

$$\Delta P = P_{int} - P_{ext} = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Equation 2-2}$$

Dans le cas d'un tube capillaire de rayon r immergé dans un liquide, par effet des tensions superficielles ($\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$), une montée capillaire jusqu'à une hauteur h est générée (Figure 2-4). A cette hauteur d'équilibre, un ménisque se forme à l'intérieur du tube et, approximant la forme du ménisque à une calotte sphérique, le rayon de courbure principal correspond à $R = \frac{r}{\cos \theta_e}$. Dans ce cas, en accord avec l'équation de Laplace (Equation 2-2), la pression au niveau du ménisque (Equation 2-3) s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta_e}{r} \quad \text{Equation 2-3}$$

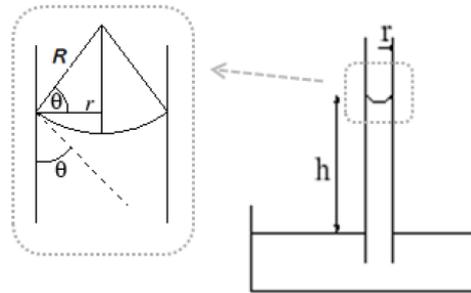


Figure 2-4 : Schéma représentant un ménisque à l'équilibre dans un tube capillaire dans le cas d'une ascension [235]

Avant d'atteindre l'équilibre et selon certaines hypothèses de régime visqueux [240], l'équation de Washburn [241–245] (Equation 2-4) décrit la montée capillaire d'un liquide dans un tube (Figure 2-5) et peut être exprimée comme suit :

$$h^2(t) = \frac{r \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta_a \cdot t}{2 \cdot \eta} \quad \text{Equation 2-4}$$

Dans cette relation, h est la hauteur parcourue par le front de liquide en fonction du temps t , r est le rayon du tube capillaire, γ_L est la tension de surface du liquide, θ_a est l'angle de contact d'avancée et η est la viscosité du liquide.

La montée capillaire s'arrête quand la force capillaire atteint l'équilibre avec le poids de liquide dans le tube (Figure 2-5). De cet équilibre résulte la loi de Jurin (Equation 2-5) qui est exprimée comme suit :

$$h_{eq} = \frac{2 \cdot \gamma_L \cdot \cos(\theta_e)}{r \cdot \rho \cdot g} \quad \text{Equation 2-5}$$

Dans cette loi h_{eq} est la hauteur d'équilibre du liquide dans le tube capillaire, g est l'accélération de la pesanteur, ρ la masse volumique du liquide et θ_e l'angle de contact d'équilibre.

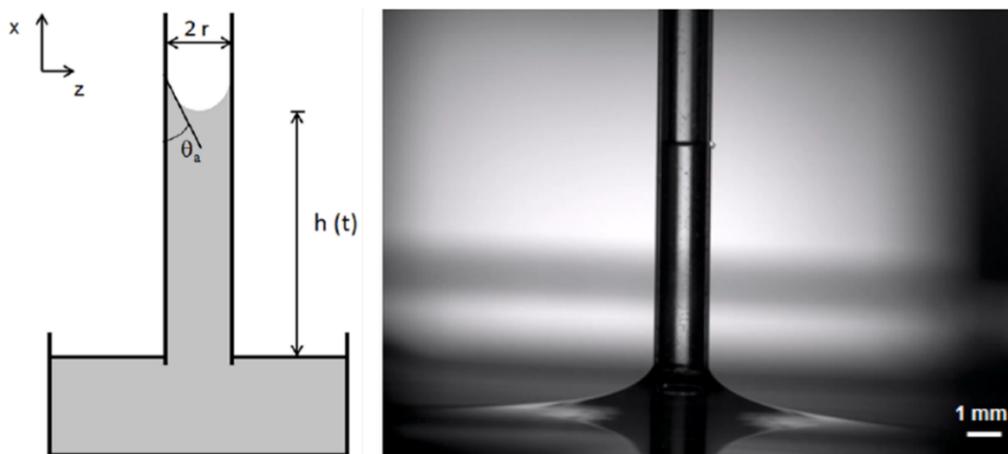


Figure 2-5 : Schéma d'une ascension capillaire et expérience de montée capillaire d'eau dans un tube en verre [235]

L'équation de Washburn permet donc sous certaines hypothèses d'exprimer la masse de liquide gagnée par l'échantillon en fonction du temps $m(t)$ pendant la montée capillaire. Cette équation a été modifiée pour être appliquée aux poudres considérées comme des milieux poreux tassés dans une colonne cylindrique, et réécrite en fonction de la masse (Equation 2-6) :

$$m(t)^2 = \left[\frac{(c\bar{r}) \cdot \varepsilon \cdot (\pi R^2)^2}{2} \right] \frac{\rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos\theta_a}{\eta} t \quad \text{Equation 2-6}$$

En considérant que le milieu poreux est l'équivalent d'un arrangement de tubes capillaires (Figure 2-6), c est un paramètre qui est inversement proportionnel à la tortuosité, \bar{r} est le rayon capillaire moyen. R est le rayon intérieur de la colonne (ou du porte-échantillon), ε est la porosité relative du milieu et θ_a est l'angle de contact apparent d'avancée, car représentatif du contact entre le liquide et le milieu homogène équivalent [243–246].

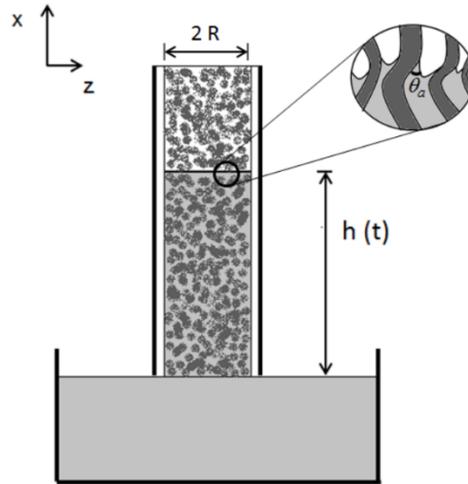


Figure 2-6 : Schéma de montée capillaire dans un matériau poreux selon la loi de Washburn [243]

En suivant la même approche utilisée pour l'équation de Washburn, une extension de la loi de Jurin (Equation 2-5) appliquée à un milieu poreux contenu dans une colonne (Figure 2-6) est proposée dans ces travaux. La loi de Jurin (Equation 2-5) est ici exprimée en fonction de la masse de liquide à l'équilibre (m_{eq}) et est modifiée pour des poudres ou des matériaux poreux dans une colonne cylindrique (Equation 2-7).

$$m_{eq} = \frac{2 \cdot \gamma_L \cdot \cos(\theta_e)}{(c\bar{r}) \cdot g} \varepsilon \cdot (\pi R^2) \quad \text{Equation 2-7}$$

Où θ_e est maintenant l'angle de contact apparent à l'équilibre du milieu poreux (Figure 2-3B).

Il est largement connu dans la littérature [235] que l'énergie de surface d'un solide (γ_s) peut être définie comme la somme de plusieurs interactions (Equation 2-8) qui peuvent se regrouper dans la somme de deux composantes : dispersive (γ_s^d) et polaire (γ_s^p) (Equation 2-9). Les interactions sont les forces des liaisons fortes (covalentes, ioniques et métalliques) et des liaisons faibles (forces d'attraction acide/base, de Keesom, de Debye et de London) [235]. La composante dispersive est constituée par les interactions apolaires de London, alors que la polaire est constituée par toutes les autres éventuelles interactions.

$$\gamma = \gamma^{ionique} + \gamma^{covalent} + \gamma^{métallique} + \gamma^{a/b} + \gamma^{Keesom} + \gamma^{Debye} + \gamma^{London} \quad \text{Equation 2-8}$$

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad \text{Equation 2-9}$$

En considérant deux liquides qui ont une tension de surface et des composantes connues, il est possible de calculer l'énergie dispersive et l'énergie polaire d'un solide avec l'équation d'Owens-Wendt (Equation 2-10).

$$\gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0.5} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad \text{Equation 2-10}$$

Où γ_{SL} est la tension d'interface solide/liquide. En incorporant l'équation d'équilibre de Young (Equation 1) dans l'équation d'Owens-Wendt, l'angle de contact à l'équilibre apparaît dans l'équation (Equation 2-11) :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{0.5} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{0.5} \quad \text{Equation 2-11}$$

En connaissant, en plus des tensions de surface et les composantes des liquides, les angles de contact à l'équilibre entre le solide et différents liquides, une forme linéarisée de l'Equation 2-11 est utilisée pour déterminer l'énergie de surface du solide et ses composantes (Equation 2-12).

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta_e)}{2(\gamma_L^d)^{0.5}} = (\gamma_S^p)^{0.5} \frac{(\gamma_L^p)^{0.5}}{(\gamma_L^d)^{0.5}} + (\gamma_S^d)^{0.5} \quad \text{Equation 2-12}$$

Il est important d'observer que la détermination de l'énergie de surface se fait via la mesure d'un angle de contact à l'équilibre (θ_e) qui est différent de l'angle d'avancée (θ_a) dans la théorie de Washburn, représentatif de la cinétique de montée capillaire et qui n'est pas toujours déterminable [242]. Ce point sera traité dans ces travaux par la suite. Enfin, pour les matériaux poreux, l'obtention de l'angle de contact à l'équilibre appliquant la loi de Jurin modifiée (Equation 2-7) semble être une solution efficace pour la détermination fiable de l'énergie de surface et des composantes pour des charges et/ou des milieux poreux.

2.3.4.2. Aspects expérimentaux

Les essais de montée capillaire ont été effectués avec un tensiomètre K100SF (Krüss). Le K100SF est fourni avec une microbalance électronique (résolution 10^{-7} g) à laquelle le porte-échantillon contenant le milieu poreux est fixé (Figure 2-7A). Tous les essais ont été effectués dans des conditions standard d'humidité et de température. Le porte-échantillon est un cylindre en verre avec un rayon interne de 4,6 mm et une hauteur de 20 mm graduée tous les millimètres (Figure 2-7B).

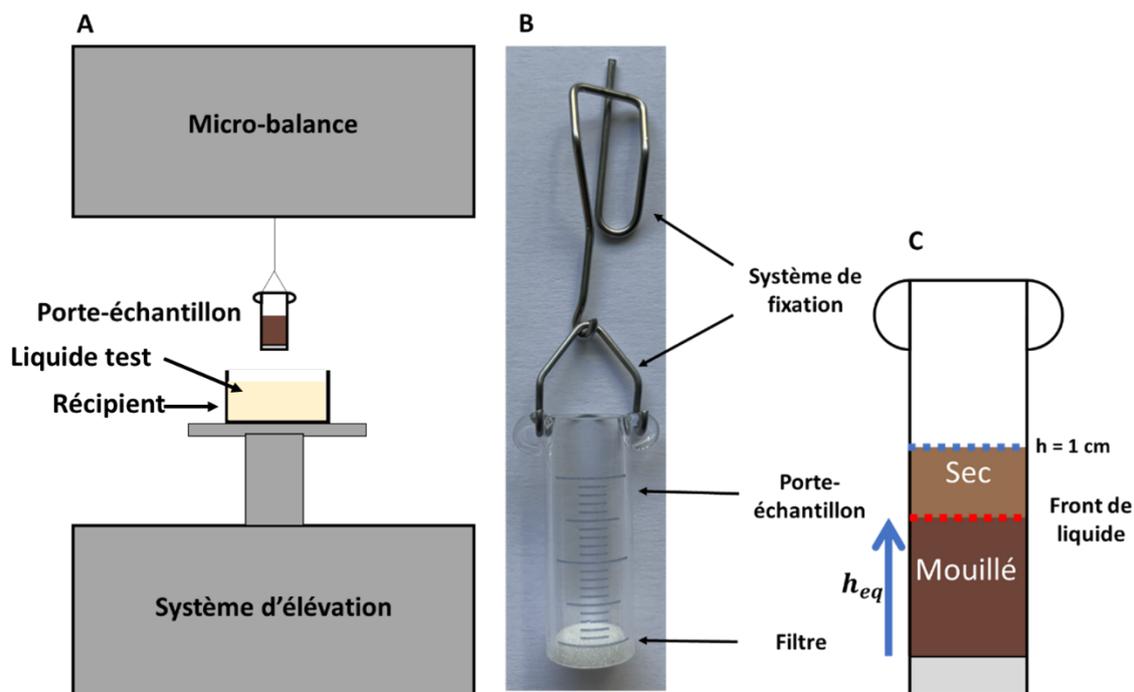


Figure 2-7 : A) Tensiomètre, B) Système porte-échantillon, C) Schéma représentant le mouillage de la lignine avec la zone mouillée et la zone sèche

Les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions et en suivant la même procédure. Le porte-échantillon est d'abord plongé dans un bécher d'eau déionisée est mis dans un bac à ultrasons pendant 2 min. Cette étape est répétée avec de l'acétone. Le porte-échantillon est séché avec de l'air comprimé. Un filtre en papier est rajouté dans la colonne puis la poudre, ici la lignine, est ajoutée jusqu'à une hauteur de 10 mm (Figure 2-7C). En connaissant la densité des lignines (mesurées avec le pycnomètre à hélium) et le volume qui doit être rempli, la masse de lignine à utiliser est calculée de façon à avoir la même fraction volumique de poudre (V_p) pour chaque type d'échantillon. Notamment dans ces travaux, les expériences de montée capillaire ont été menées pour la lignine de référence, la lignine acétylée et la lignine phosphorylée (fonctionnalisation n°2, Partie A section 2.2.2 page 95). Pour tous les tests de montée capillaire, une V_p de 45 % a été choisie, ce qui correspond à une porosité relative ε de 55 %. Les essais de montée capillaire ont été effectués sur les lignines en utilisant différents solvants : n-hexane, eau, éthylène glycol et acide lactique. Les propriétés de ces différents solvants sont présentées dans le Tableau 2-1. La viscosité de l'acide lactique a été mesurée avec un rhéomètre AR2000ex (TA instrument) en utilisant une géométrie à cylindres coaxiaux. L'estimation de la tension de surface de l'acide lactique et de ses composantes a été réalisée en suivant la procédure décrite par Pucci *et al.* [246]. Il est intéressant d'observer que les composantes dispersive et polaire de l'acide lactique obtenues sont proches de celles du PLA [247], avec notamment une nature quasi-totalement dispersive.

Tableau 2-1 : Propriétés des liquides de test pour les montées capillaires à 20 °C

Solvants	ρ (g/cm ³)	η (mPa.s)	γ_L (mN/m)	γ^p (mN/m)	γ^D (mN/m)
n-Hexane	0,659	0,326	18,4	0,0	18,4
Eau	0,998	1,002	72,8	51,0	21,8
Ethylène glycol	1,113	21,810	48,0	19,0	29,0
Acide lactique	1,248	69,000 ± 1,000	42,2 ± 0,1	4,5 ± 0,4	37,7 ± 0,3

Il est important de remarquer que l'équation de Washburn (*Equation 2-6*) est vérifiée si la courbe de la masse au carré en fonction du temps ($m^2(t)$) enregistrée lors de la montée capillaire est linéaire. Dans un premier temps les mesures sont faites avec l'n-hexane qui est défini totalement mouillant, à cause de sa tension de surface très faible, ce qui permet d'assumer que l'angle est dans ce cas approximé à 0°. Cette approximation permet de calculer le facteur géométrique $c\bar{r}$ grâce à l'utilisation d'une régression linéaire sur la courbe de montée capillaire avec l'équation de Washburn afin de calculer la pente $\frac{m^2}{t}$ (*Equation 2-13*, Figure 8). La Figure 2-8 représente une montée capillaire d'n-hexane dans de la lignine de référence ; la régression linéaire est également représentée, ce qui permet de déterminer la pente et donc de calculer le $c\bar{r}$. Une fois que ce dernier est connu pour l'échantillon, il est possible de calculer l'angle d'avancée apparent (*Equation 2-14*) en effectuant toujours une montée capillaire et une régression linéaire de la courbe expérimentale correspondante avec d'autres solvants tests. Bien évidemment cette procédure est applicable seulement si les courbes expérimentales répondent aux hypothèses de Washburn et présentent donc une allure linéaire.

$$c\bar{r} = 2 \left(\frac{m^2}{t} \right) \frac{\eta}{(c\bar{r}) \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \varepsilon \cdot (\pi R^2)^2} \quad \text{Equation 2-13}$$

$$\theta_a = \cos^{-1} \left(2 \left(\frac{m^2}{t} \right) \frac{\eta}{(c\bar{r}) \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \varepsilon \cdot (\pi R^2)^2} \right) \quad \text{Equation 2-14}$$

Il est également intéressant d'observer que les courbes de montée capillaire peuvent atteindre une masse d'équilibre, donnée au carré dans les courbes expérimentales de montée capillaire (Figure 2-8). Deux cas possibles peuvent se produire pour cette expérimentation :

- La masse d'équilibre est obtenue à une hauteur inférieure à la hauteur de remplissage du porte-échantillon ($h < 10$ mm, Figure 2-7C), avec la présence de poudre sèche au-dessus du front de liquide. A noter que ce cas de figure s'est produit pour la grande majorité des mesures menées dans ces travaux.
- La poudre est totalement mouillée sur toute la hauteur de l'échantillon ($h = 10$ mm) et la masse d'équilibre est donc forcée à cette hauteur. Cela est arrivé principalement dans le cas de l'n-hexane, étant un liquide totalement mouillant.

Comme pour l'approche de Washburn, le $c\bar{r}$ des échantillons a été ici calculé en utilisant la loi de Jurin modifiée (Equation 7) et la masse au carré atteinte (m_{eq}^2) après la montée capillaire (valeur constante sur la courbe expérimentale en Figure 2-8). En considérant que dans le cas de l'n-hexane, la m_{eq}^2 est atteinte après mouillage total de l'échantillon, l'angle de contact à l'équilibre est approximé à 0° . Il est donc possible de calculer le $c\bar{r}$ avec l'Equation 2-15. Une fois que le $c\bar{r}$ est connu, les m_{eq}^2 obtenues avec l'utilisation des autres liquides vont permettre le calcul des angles apparents d'équilibre (Equation 2-16).

$$c\bar{r} = \frac{2 \cdot \gamma_L \cdot \varepsilon}{g \cdot m_{eq}} \quad \text{Equation 2-15}$$

$$\theta_e = \cos^{-1} \frac{m_{eq} \cdot c\bar{r} \cdot g}{2 \cdot \gamma_L \cdot \varepsilon \cdot \pi \cdot R^2} \quad \text{Equation 2-16}$$

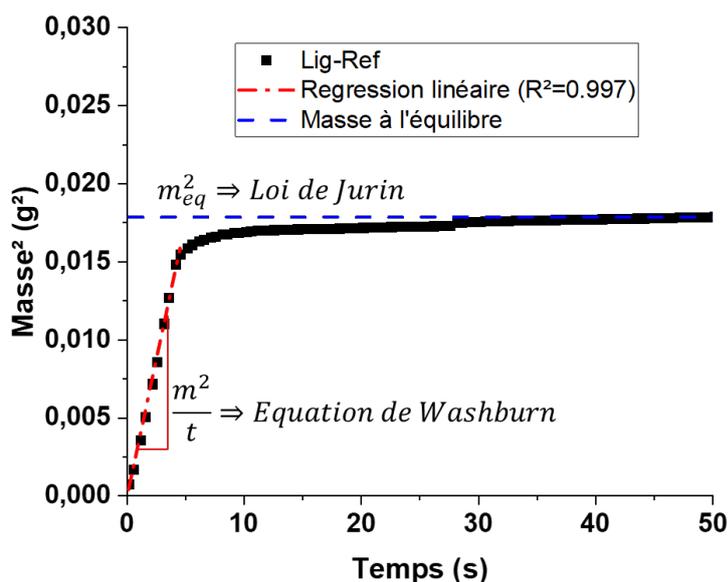


Figure 2-8 : Représentations de la régression linéaire pour l'équation de Washburn et de la masse à l'équilibre pour la loi de Jurin pour de la lignine de référence dans l'n-hexane

Les deux théories de Washburn et Jurin modifiées ont donc été appliquées dans ces travaux et comparées dans le but d'estimer des angles de contact à insérer dans l'équation d'Owens et Wendt (Equation 2-12) et donc de déterminer de manière fiable les énergies de surface et composantes des différentes lignines.

3. Validation des fonctionnalisations chimiques

La lignine commerciale ou de référence a subi deux types de fonctionnalisations chimiques : l'acétylation et la phosphorylation. Deux types de phosphorylation ont été effectuées : une avec un traitement thermique à 150°C après réaction, et une sans. L'intérêt de cette étude porte ici sur la validation de la fonctionnalisation de la lignine.

L'analyse infrarouge permet de caractériser les liaisons d'une molécule. Les liaisons vibrent à une certaine fréquence, ce qui conduit à de l'absorption des rayonnements IR à des fréquences caractéristiques des liaisons chimiques. Dans le cas de la lignine, le spectre infrarouge de 400-4000 cm^{-1} et le spectre IR de 400 à 2000 cm^{-1} (zone du spectre plus riche en informations) est très caractéristique (Figure 2-9, Figure 2-10 et Figure 2-11) et connu dans la littérature (cf. Chapitre 1 3.2.2 page 65). La bande large entre 3250 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} correspond à la vibration des groupements OH très présents dans la molécule. Les bandes à 1508 cm^{-1} et 1591 cm^{-1} correspondent à la vibration C=C du squelette aromatique de la lignine et la bande à 1420 cm^{-1} correspond quant à elle à la liaison C-H du cycle

aromatique et des liaisons $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$. Ces bandes sont considérées comme caractéristiques de la lignine et sont retrouvées dans l'ensemble des spectres des lignines fonctionnalisées (cf. Figure 2-9, Figure 2-10 et Figure 2-11).

Pour la lignine fonctionnalisée par acétylation, une réduction de la bande (entre 3250 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}) correspondant aux OH est notable ainsi qu'une augmentation des bandes correspondantes aux liaisons $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$. Ces variations peuvent être attribuées à la fonctionnalisation des groupements OH de la lignine par ajout de chaînes alkanoates par estérification. Deux nouvelles bandes apparaissent à 1735 cm^{-1} et 1766 cm^{-1} , elles sont respectivement attribuées à la liaison C=O de l'ester et la liaison C=O d'une cétone. Entre 1150 cm^{-1} et 1270 cm^{-1} , il y a plusieurs bandes qui sont déjà présentes dans la lignine mais qui sont plus intenses dans le cas de l'acétylation. Fox *et al.*, [193] montrent que ce groupement de bandes est lié à l'élongation des liaisons C-C, C-O et C=O, liaisons que l'on retrouve dans la fonctionnalisation par acétylation. Ce premier spectre IR sur la lignine acétylée permet de conclure, en accord avec les résultats présents dans la littérature [193], que la fonctionnalisation par acétylation s'est bien effectuée sur la lignine, ce qui valide le protocole d'acétylation utilisé dans ces travaux. En effet, le protocole est presque le même de celui développé par Fox *et al.* [193]. Dans leurs caractérisations par IR, ces auteurs retrouvent bien une disparition de la bande des OH ($3400 - 3500\text{ cm}^{-1}$), les bandes caractéristiques des C=O ($1740 - 1770\text{ cm}^{-1}$), une augmentation de la bande des C-C (1380 cm^{-1}) et l'augmentation des bandes formant un regroupement entre 1200 et 1250 cm^{-1} (en lien avec les liaisons C-C, C-O, C=O). Enfin, il est considéré que si la bande entre 2850 et 2950 cm^{-1} , reliée à la vibration des liaisons C-H aliphatiques, augmente, alors cela montre que la longueur des chaînes alkanoates augmente. Cela attesterait d'une acétylation réussie. Par ailleurs, dans le spectre de la lignine acétylée la liaison C-O aromatique acétyle est visible à 1200 cm^{-1} comme l'affirment Cachet *et al.* [248]. D'après ces auteurs, il est possible de vérifier si la réaction est complète. Tout d'abord, la présence des bandes caractéristiques de l'anhydride acétique à 896 , 995 , 1121 et 1823 cm^{-1} est évocatrice de la présence du solvant. Dans le cas du spectre de Lig-Ac de la Figure 9, un seul pic pourrait correspondre à l'anhydride acétique à 900 cm^{-1} et 996 cm^{-1} , les autres bandes n'étant pas perceptibles. Ce résultat suggère donc une très faible présence d'anhydride acétique dans l'échantillon de lignine acétylée. Enfin, Cachet *et al.* [248], considèrent que si la bande des OH est encore présente, cela indiquerait que la réaction est incomplète. Dans le cas de la Lig-Ac, la bande des OH est toujours observée, suggérant ainsi une acétylation partielle bien qu'elle soit moins intense. Il est néanmoins possible de supposer que la lignine est en partie acétylée et que cette fonctionnalisation va significativement modifier ses propriétés physico-chimiques.

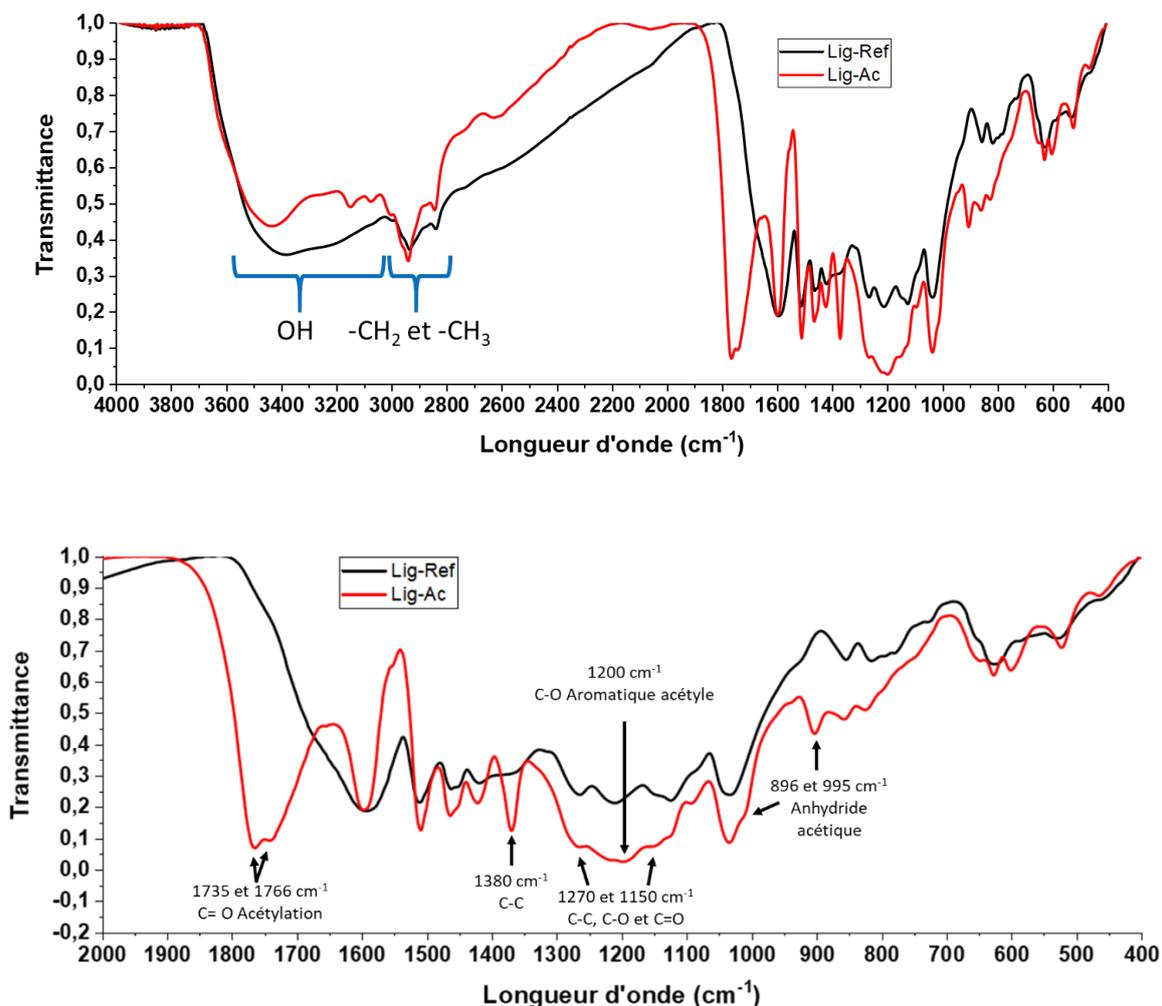


Figure 2-9 : Spectres IR de 400 à 4000 cm^{-1} et zoom sur la partie 400 à 2000 cm^{-1} de la lignine de référence et de la lignine acétylée

La comparaison entre le spectre IR de la lignine phosphorylée-1 et le spectre de la lignine de référence montre une augmentation de la bande des OH (3250 cm^{-1} et 3500 cm^{-1}) (Figure 2-10). Cette bande peut également indiquer la présence de liaisons telles que N-H ou N-H₂. Cette présence peut être attribuée à des résidus d'urée ou d'acide phosphorique (malgré le rinçage jusqu'à pH neutre) ou à une potentielle liaison avec l'urée comme expliqué par Ji *et al.* [234] dans le cas de l'amidon. Cette augmentation peut également être attribuée au fait que la phosphorylation fonctionnalise un groupement OH de la lignine par un groupement contenant deux groupements OH. Une bande à 1703 cm^{-1} apparaît et peut correspondre à la liaison C=O de l'urée, ce qui montrerait, soit que l'étape de rinçage du protocole de phosphorylation-1 n'est pas efficace, soit qu'une liaison s'est formée avec l'urée [234]. Une bande à 1150 cm^{-1} est beaucoup plus visible et elle serait reliée à l'élongation des liaisons C-O-C, C-N et P=O. Enfin à 491 cm^{-1} , il y a l'apparition d'une bande attribuée à la liaison P-C. Ce spectre IR montre ainsi une présence d'urée malgré le rinçage. Il est également supposé que des

liaisons avec l'urée se soient formées lors de la fonctionnalisation. Certaines bandes pourraient valider l'hypothèse qu'il y a bien eu une fonctionnalisation des OH avec du phosphore. Cependant, il est difficile de conclure sur les liaisons du phosphore du fait que certaines bandes correspondantes à ces liaisons sont recouvertes par des liaisons du carbone (fortement présentes dans la lignine).

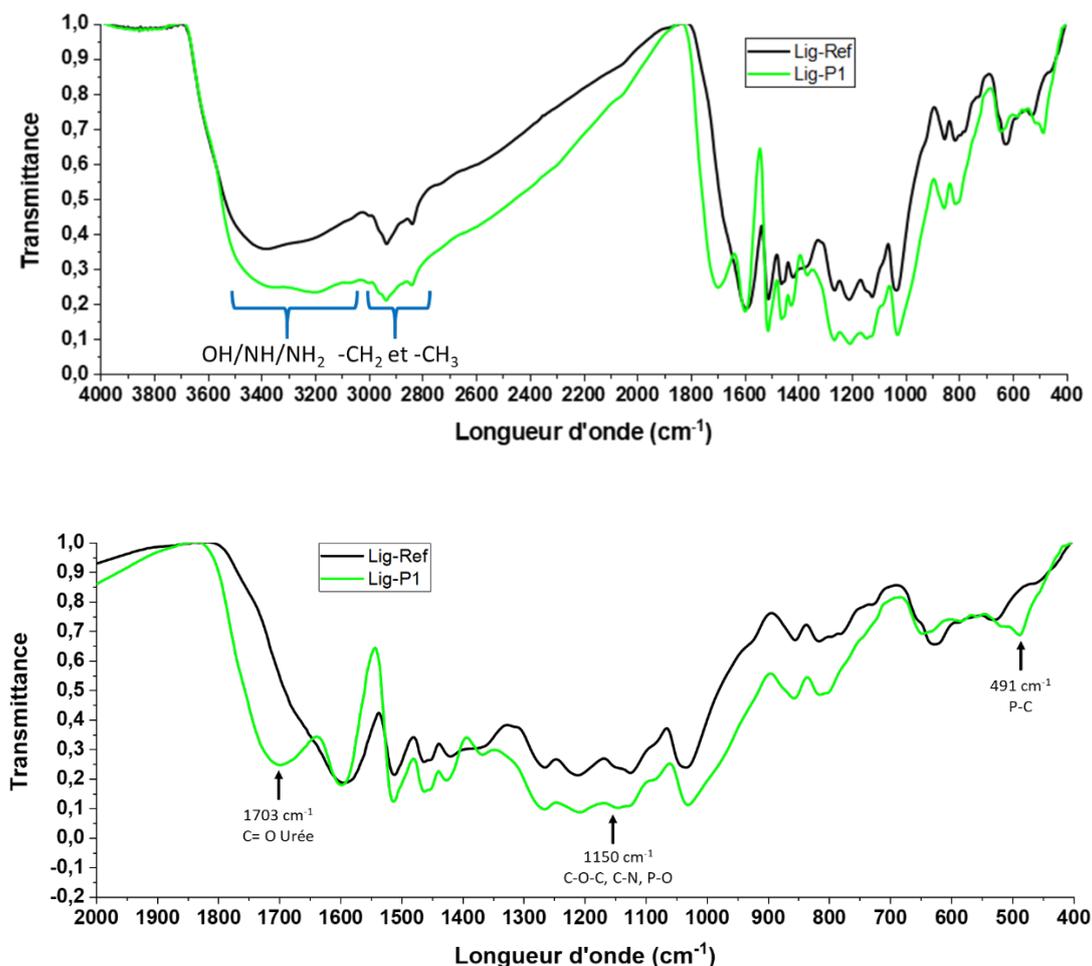


Figure 2-10 : Spectres IR de 400 à 4000 cm^{-1} et zoom sur la partie 400 à 2000 cm^{-1} de la lignine de référence et de la lignine phosphorylée-1

Les spectres de la Figure 2-11 comparent la lignine phosphorylée-2 à la lignine de référence. Comme vu précédemment, l'absorption IR entre 3300 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} est augmentée. Comme expliqué pour la lignine phosphorylée-1, cette augmentation peut être liée à l'augmentation du nombre de groupements OH et à la présence de liaisons telles que N-H, N-H₂ ou encore à la présence d'acide phosphorique. La dernière possibilité peut être écartée du fait que la lignine est rincée jusqu'à pH neutre, donc il ne devrait rester plus d'acide phosphorique dans l'échantillon. Une bande attribuée à la présence de l'urée via sa liaison C=O est visible à 1676 cm^{-1} . Cela indique comme pour la lignine-P1 qu'il y a des résidus d'urée ou bien des liaisons formées entre la lignine et l'urée. A 1250 cm^{-1} , une bande correspondant à la liaison C-O du groupement P-O-C est visible. Elle était déjà présente dans la

lignine mais le spectre de la lignine-P2 montre que la transmission de cette bande est beaucoup plus faible. Une nouvelle bande correspondant à la liaison P=O(OH) est visible à 1103 cm^{-1} . Cette bande peut être liée à l'acide phosphorique qui n'aurait pas été totalement éliminé mais peut aussi correspondre à la phosphorylation de la lignine. Cette bande est également complétée par une bande à 918 cm^{-1} qui correspond à la liaison P-O du groupement P=O(OH). Cependant cette bande peut correspondre également à la liaison P-O-C du groupement P-O-C aromatique. Ce dernier est difficile à identifier du fait du chevauchement de ses longueurs d'ondes sur les longueurs d'ondes de la lignine de référence. Enfin, deux bandes attribuées à l'urée sont visibles à 544 cm^{-1} et 804 cm^{-1} . Cependant, Costes *et al.* [199] expliquent que la bande à 800 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison P-O-C. De plus, les différentes bandes issues de composés phosphorés sont rassemblés dans des tables de spectre IR [249]. Ce spectre montre ainsi la présence de résidus d'urée dans l'échantillon mais plusieurs bandes peuvent attester d'une probable formation de liaison entre la lignine et un groupement contenant du phosphore.

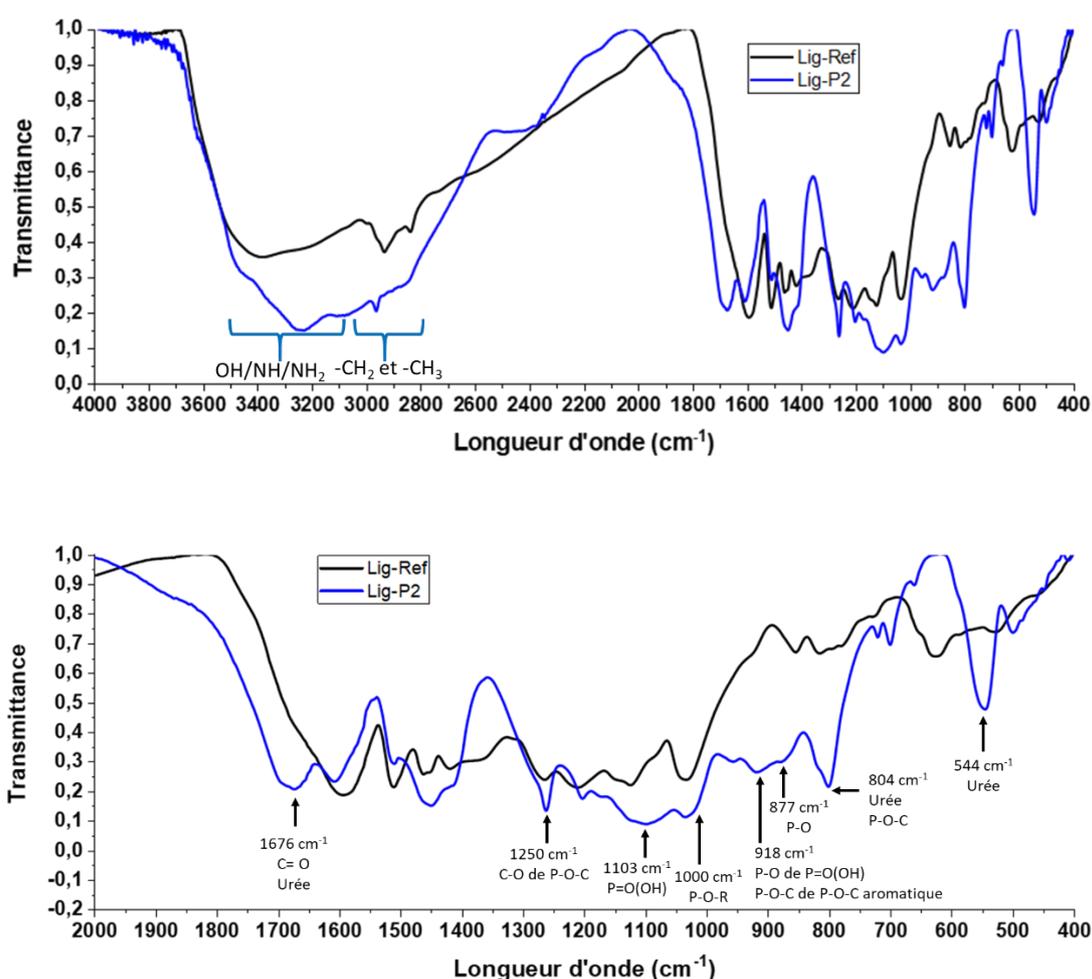


Figure 2-11 : Spectres IR de 400 à 4000 cm^{-1} et zoom sur la partie 400 à 2000 cm^{-1} de la lignine référence et de la lignine phosphorylée-2

Bykov *et al.* [250] ont caractérisé une lignine phosphorylée dans une solution d'acide phosphorique et d'urée. Ils montrent que la majorité des changements sur les spectres IR se produisent entre 700 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Pour les auteurs, les bandes présentes à 820 , 858 , 950 cm^{-1} sont liées à la vibration de la liaison P-O. Dans le cas de Lig-P1 ces bandes ne sont pas distinctes du spectre de la lignine de référence. En revanche pour la Lig-P2, ces bandes sont bien observées, sauf celle à 858 cm^{-1} qui est supposée décalée à 877 cm^{-1} . Prieur *et al.* [197] rapportent qu'une bande est sensée apparaître à 1000 cm^{-1} et est associée à la vibration de la liaison P-OR (où R est la lignine) légèrement visible pour Lig-P2. Il y a une possibilité de recouvrement des bandes du phosphore et des bandes la lignine dans la zones 700 et 1000 cm^{-1} du fait des vibrations du cycle guaiacyl [195,250]. Dans le spectre de la Lig-P2, une bande large de faible intensité est observable autour de 2300 et 2600 cm^{-1} , ce qui correspondrait à la liaison P-H d'après Costes *et al.* [199]. Enfin Gao *et al.* [195] montrent que les bandes à 830 et 922 cm^{-1} correspondraient respectivement aux liaisons P-O-C et P-OH. Cependant, ces bandes ne sont pas clairement observées et peuvent être assimilées au bruit de fond, donc cette interprétation semble peu fiable. Finalement les bandes caractéristiques de la phosphorylation de la lignine sont majoritairement présentes dans le spectre de la Lig-P2 tandis qu'elles ne sont peu ou pas présentes dans le spectre de la Lig-P1, indiquant que la phosphorylation de la lignine Lig-P2 est plus efficace. C'est pour cela que les caractérisations des énergies de surface et les caractérisations sur les composites se feront avec de la lignine de référence (non-fonctionnalisée), de la lignine acétylée et la lignine phosphorylée-2.

Les lignines ont été observées avec un microscope électronique à balayage (MEB) comme le montre la Figure 2-12. La lignine de référence (Figure 2-12A) possède une forme plérosphérique (avec des sphères dans une sphère) tandis que la lignine acétylée possède une forme très angulaire (Figure 2-12B) qui est due au broyage après réaction. Pour les deux lignines phosphorylées (Figure 2-12C et Figure 2-12D), il est possible de distinguer des plérosphères de la lignine de référence, cependant le broyage a permis en grande majorité de les casser ce qui apporte plus des particules fines. Enfin pour la lignine phosphorylée-2, des aiguilles d'urée sont visibles, en accord avec le fait que l'urée est visible sur le spectre IR de cette lignine. Cela montre que l'étape de lavage lors de la fonctionnalisation est à améliorer.

En parallèle des observations MEB, une analyse EDX a été effectuée afin de connaître les compositions élémentaires de chaque lignine. Le Tableau 2-2 présente les résultats de l'analyse EDX. Il est notable que la lignine de référence contient des taux élevés de soufre (S) et de sodium (Na). Ces éléments sont issus du procédé d'extraction de la lignine (le procédé Kraft) qui implique l'emploi de soude (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S). L'acétylation de la lignine diminue le taux de soufre et arrive presque à enlever le sodium qui reste à l'état de traces. Le taux de carbone est augmenté, ce

qui peut correspondre au fait que l'acétylation rajoute des chaînes carbonées courtes sur les groupements OH de la lignine. La Lig-P1 présente également une forte diminution du sodium. Cependant, il n'y a pas de diminution notable du soufre. Une légère augmentation du carbone est visible. Une quantité de $3,5 \pm 0,4$ %m de phosphore est mesurée. Dans le cas de la Lig-P2, la quantité de carbone est réduite tout comme la quantité de soufre et de sodium. La quantité de phosphore est beaucoup plus importante avec $13,8 \pm 0,9$ %m. De l'azote est détecté et il est attribué à la présence d'urée.

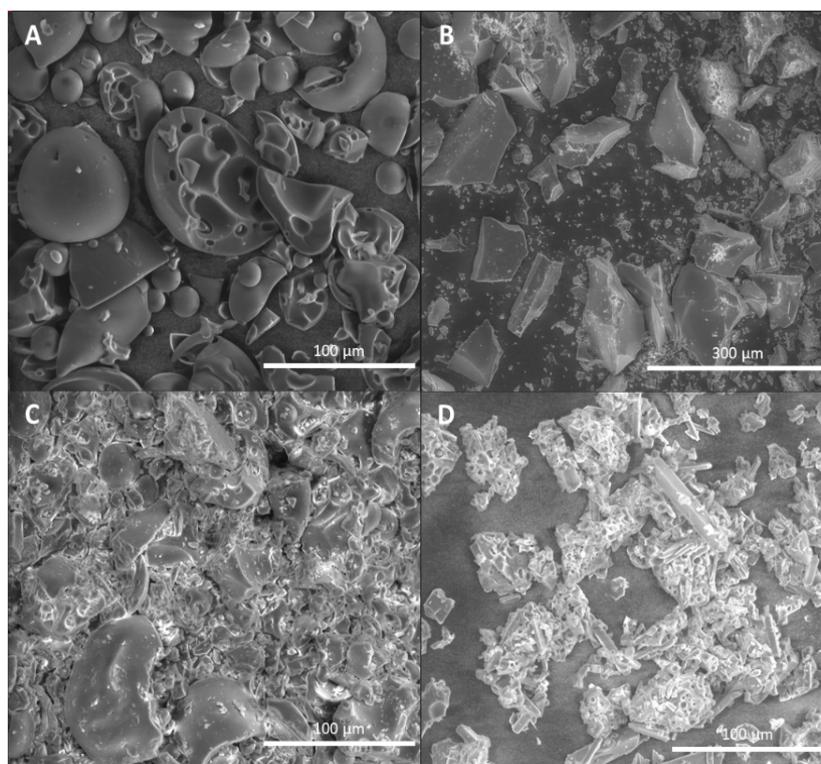


Figure 2-12 : Clichés MEB des différentes lignines (A) lignine de référence, (B) lignine acétylée, (C) lignine phosphorylée-1 et (D) lignine phosphorylée-2

Tableau 2-2 : Analyse élémentaire par MEB-EDX sur les différentes lignines

Lignine	Composition élémentaire (%m)					
	C	O	S	Na	P	N
Lig-Réf	$57,1 \pm 0,2$	$32 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,0$	$6,2 \pm 0,1$	-	-
Lig-Ac	$66,9 \pm 0,1$	$29,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0$	-	-
Lig-P1	$61,7 \pm 1,1$	$30,4 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0$	$3,5 \pm 0,4$	-
Lig-P2	$36 \pm 2,2$	$38,4 \pm 1,0$	$1,7 \pm 0,1$	$0,5 \pm 2$	$13,8 \pm 0,9$	$8,6 \pm 0,5$

Les analyses par ICP (Tableau 2-3) ont été effectuées afin de mesurer une quantité plus précise du phosphore dans le cas des Lig-P1 et Lig-P2. Les données obtenues pour la Lig-Ref montrent qu'elle ne contient pas de phosphore à l'origine. La lignine phosphorylée-1 possède un taux très faible de phosphore comme mesuré avec l'EDX. Ceci serait en accord avec le spectre infrarouge de cette lignine qui ne présentait pas de manière explicite les bandes caractéristiques de liaison avec le phosphore. Quant à la Lig-P2, le taux de phosphore est beaucoup plus élevé, et est proche de celui mesuré en EDX.

Tableau 2-3 : Résultats d'ICP pour l'analyse du phosphore

Lignines	Taux massique de phosphore %m
Lig-Réf	0,00
Lig-P1	1,48
Lig-P2	14,92

D'après les différents résultats, il peut être conclu que le protocole d'acétylation (basé sur la littérature) peut être appliqué pour cette lignine commerciale. Dans le cas de la lignine phosphorylée-1, le protocole n'est pas validé. En effet, le spectre IR de cette lignine ne permet pas de conclure sur des liaisons avec le phosphore. Enfin, le faible taux de phosphore mesuré dans les échantillons montre que malgré le fait que la lignine soit plongée dans une solution contenant de l'acide phosphorique en excès, peu de phosphore est conservé à la fin de la fonctionnalisation. En revanche, le protocole de la lignine phosphorylée-2 est quant à lui validé. La cure thermique est indispensable pour la formation de liaisons covalentes entre la lignine et le phosphore durant la fonctionnalisation. En effet, le spectre IR a permis la mise en évidence de liaisons P-O-lignine entre la lignine et du phosphore. Les analyses élémentaires font état d'une grande quantité de phosphore pour cette lignine. Cependant, l'étape de lavage de la lignine est à améliorer du fait de la présence d'urée visible en IR, au MEB et en analyse élémentaire.

Il est maintenant nécessaire de caractériser les effets de ces fonctionnalisations d'acétylation et de phosphorylation (notamment P2) sur les propriétés de la lignine. En effet, la stabilité thermique et l'énergie de surface peuvent être impactées par ces fonctionnalisations [188,191,193,195].

4. Impact des fonctionnalisations sur les propriétés de la lignine

Les fonctionnalisations chimiques de la lignine ont un impact sur sa structure et sa composition chimique comme vu précédemment (cf. Partie A section 3 page 107). Dans cette section, il s'agira de

caractériser l'effet des fonctionnalisations sur les propriétés thermiques et l'énergie de surface de la lignine.

Une analyse thermogravimétrique permet d'observer une modification de la stabilité thermique et de la décomposition des différentes lignines (Figure 2-13). La décomposition thermique de la lignine de référence peut se scinder en trois étapes. La première est l'évaporation de l'eau provenant de l'humidité de l'air qui est adsorbée par la lignine du fait de son caractère principalement polaire et donc hydrophile. Cette décomposition intervient autour de 106 °C. La deuxième étape de décomposition se produit entre 300 °C et 400 °C et d'après Brebu *et al.* [153], cela correspond à la dégradation des liaisons β - β et C-C (*cf.* Figure 1-38 page 66) qui lient les différents motifs de la lignine. Enfin toujours selon ces derniers auteurs, la dernière étape de dégradation a lieu entre 680 °C et 750 °C et est liée à la dégradation du squelette carboné de la lignine. Le thermogramme de la lignine commerciale va servir de référence afin d'observer une modification de la stabilité thermique et de la masse de résidu à 900 °C.

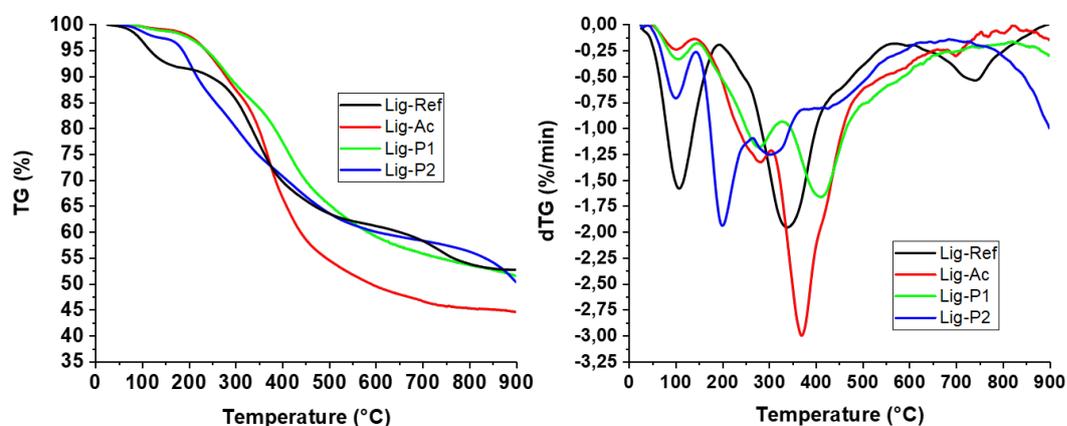


Figure 2-13 : Courbes thermogravimétriques des lignines et leurs dérivées (N_2 , 10 °C/min)

Tableau 2-4 : Données obtenues par ATG des lignines (N_2 , 10 °C/min)

Lignines	T_{on-set}	T_{max}	Masse de résidu à 900 °C
	°C	°C	%
Lig-Ref	288	340	53
Lig-Ac	245	370	44
Lig-P1	251	410	51
Lig-P2	202	200	49

Le thermogramme de la lignine acétylée montre tout d'abord que la quantité d'eau perdue vers 100 °C est quasi-nulle par rapport à la lignine de référence alors que les deux ont été stockées dans les

mêmes conditions. L'acétylation a pour but de rendre le matériau moins sensible à l'eau [191,193,248], le traitement réduit la quantité d'hydroxyles, comme vu précédemment, ce qui pourrait expliquer cette diminution de perte d'eau. Une deuxième étape de dégradation apparaît à 280 et 370 °C. La séquence (pic de dTG à 260 °C) de cette deuxième dégradation, observée par ATG, possède une perte de masse plus faible que la deuxième séquence (pic de dTG à 370 °C). La première séquence est rapportée dans la littérature mais elle n'est pas expliquée [188]. Il peut s'agir de l'anhydride acétique qui commence à se décomposer suivant le spectre IRTF des produits de décomposition de la lignine acétylée à 260 °C (Figure 2-14). Or, il a été montré que l'anhydride acétique (dans sa phase liquide) se décompose totalement dans un intervalle de température allant de 440 à 650 °C [251]. La deuxième séquence de cette décomposition se situant à 370 °C correspond également à la décomposition de l'anhydride acétique. L'hypothèse est que la première séquence correspond à des traces de solvant (anhydride) qui se décomposent à 260 °C. La dégradation à 370 °C concerne la décomposition du groupement modifiant la lignine avec notamment la coupure de liaison C-O. La bande supplémentaire sur le spectre IRTF à $T = 350$ °C, correspond à la liaison C-O du cycle d'un anhydride. Cependant, il n'y a pas de cycle dans l'anhydride acétique, donc cette bande peut être attribuée à la liaison C-O des esters (qui se situent entre 1100 et 1300 cm^{-1}). Cette dernière liaison prouverait que les groupements qui ont été estérifiés se décomposent.

En conclusion, l'étape de dégradation autour de 370°C est plus importante (*cf.* courbes de dTG, Figure 2-13) pour la lignine acétylée du fait de la décomposition des groupements fonctionnalisés (acétylés) qui intervient en même temps que la décomposition des liaisons entre les unités de la lignine. La lignine acétylée ne présente pas la dernière étape de décomposition et la masse de résidu est plus faible que la lignine de référence (Tableau 2-4) avec près de 10 % d'écart. L'acétylation améliore la stabilité de la lignine en-dessous de 500°C du fait que la température maximale de dégradation (T_{max}) est décalée à une température plus élevée, de 340°C à 370°C pour Lig-Ref et Lig-Ac respectivement, et cela malgré une température de première dégradation ($T_{\text{on-set}}$) inférieure (245°C) à celle de la référence (288°C).

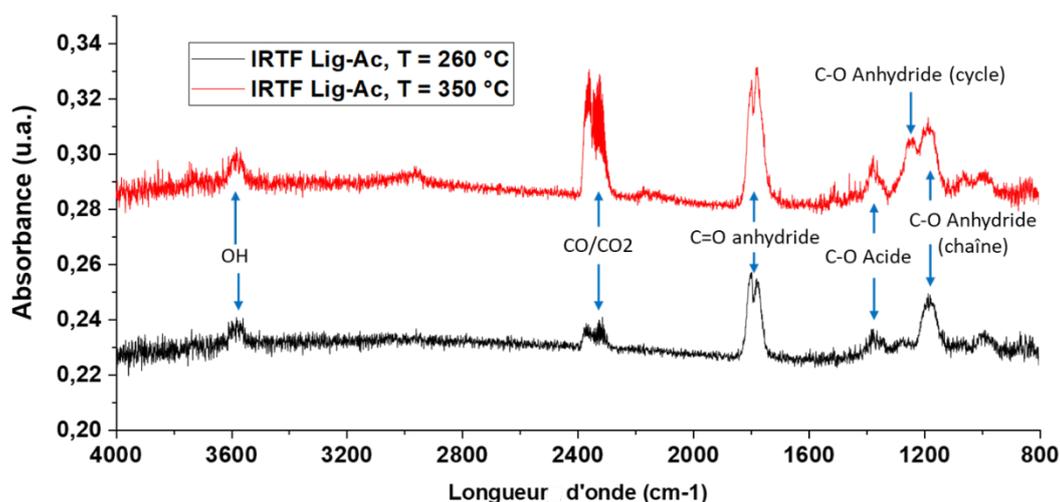


Figure 2-14 : Spectres IRTF des produits de décomposition issus de l'ATG de la Lig-Ac

Les lignines phosphorylées vont être traitées séparément du fait de leurs grandes différences visibles sur les courbes ATG et dTG. La lignine P1 perd également moins d'eau que la référence à 100 °C du fait de la diminution du nombre de groupement hydroxyles. La dégradation principale comportant la perte de masse la plus importante est scindée en deux parties. Dans un premier temps, une décomposition avec une faible dTG à 275 °C est visible. Cela pourrait correspondre à la dégradation des groupements ajoutés lors de la fonctionnalisation. La deuxième partie de cette décomposition intervient à 408 °C et il est probable qu'elle soit liée à la dégradation des liaisons entre les différentes unités de la lignine. Comme pour la lignine acétylée, la dégradation du squelette carboné vers 700°C n'est pas observée. La stabilité thermique de la lignine (lig-P1) est améliorée du fait que la dégradation des liaisons entre unités est décalée vers une plus haute température par rapport à la lignine de référence (lig-Ref) de 70 °C.

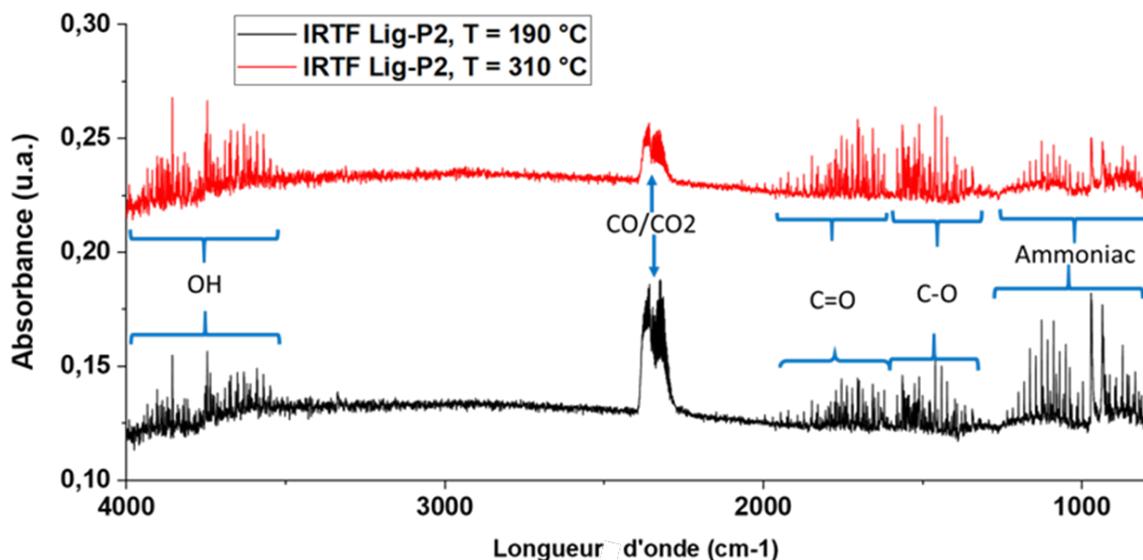


Figure 2-15 : Spectres IRTF des produits de décompositions issus de l'ATG de la Lig-P2

La lignine phosphorylée via le deuxième traitement (lig-P2) perd plus d'eau à 100 °C que les autres lignines modifiées malgré les mêmes conditions hygrométriques de stockage. Cependant, cela reste beaucoup plus faible que la lignine de référence. L'étape de dégradation avec la plus grande dTG se produit vers 200°C et est attribuée aux restes d'urée présents dans l'échantillon [234]. En effet, la Figure 2-15, illustre les spectres IRTF des produits de décompositions issus de l'ATG de la Lig-P2 et montre un fort dégagement d'ammoniac attribué à la décomposition de l'urée à T = 190 – 200 °C. De plus, le spectre IR à T = 190 °C montre qu'il y a déjà la décomposition des liaisons de la lignine avec notamment le dégagement de CO/CO₂ et la présence de composés contenant des liaisons C=O et C-O. La troisième étape de décomposition qui est observée à 310 °C pourrait correspondre à la dégradation des liaisons de la phosphorylation. Cependant, les bandes correspondantes aux liaisons du phosphore se superposent à celles des liaisons C=O et C-O (cf. Annexe A). L'étape de décomposition à 410 °C pourrait correspondre à la dégradation des liaisons de la lignine. Enfin, une dégradation à haute température (entre 800 °C et 900 °C) pourrait être associée à la dégradation du squelette carboné de la lignine. Ce traitement de phosphorylation ne semble pas impacter la stabilité thermique de la lignine excepté l'ajout d'une phase de dégradation de l'urée. Enfin, la masse de résidu à 900 °C est plus faible que celle obtenue pour la référence mais cette différence n'est pas significative (Tableau 4).

L'analyse granulométrique permet d'indiquer la taille des particules de lignine et les résultats sont présentés dans la Figure 16. La lignine de référence possède une granulométrie monomodale (Figure 2-16), c'est-à-dire que la distribution de taille des particules présente un seul pic. Il y a une très faible quantité de particules nanométriques. Le diamètre médian de la lignine de référence est de

55,07 ± 6,89 µm (Tableau 2-5). La lignine acétylée présente une plus grande quantité de particules nanométriques avec une valeur faible du d_{10} , ce qui est également visible sur ses courbes granulométriques. Son d_{50} est quant à lui centré sur 25,90 ± 0,95 µm et présente une courbe avec un aspect légèrement multimodal. La lignine-P1 est monomodale avec un d_{50} de 36,93 ± 4,90 µm et présente également des nanoparticules. Enfin la lignine-P2 est multimodale avec un d_{50} de 56,47 ± 17,50 µm. Ces résultats permettant de connaître la dispersion en taille des particules peuvent servir à la compréhension sur la dispersion de la charge dans la matrice polymère.

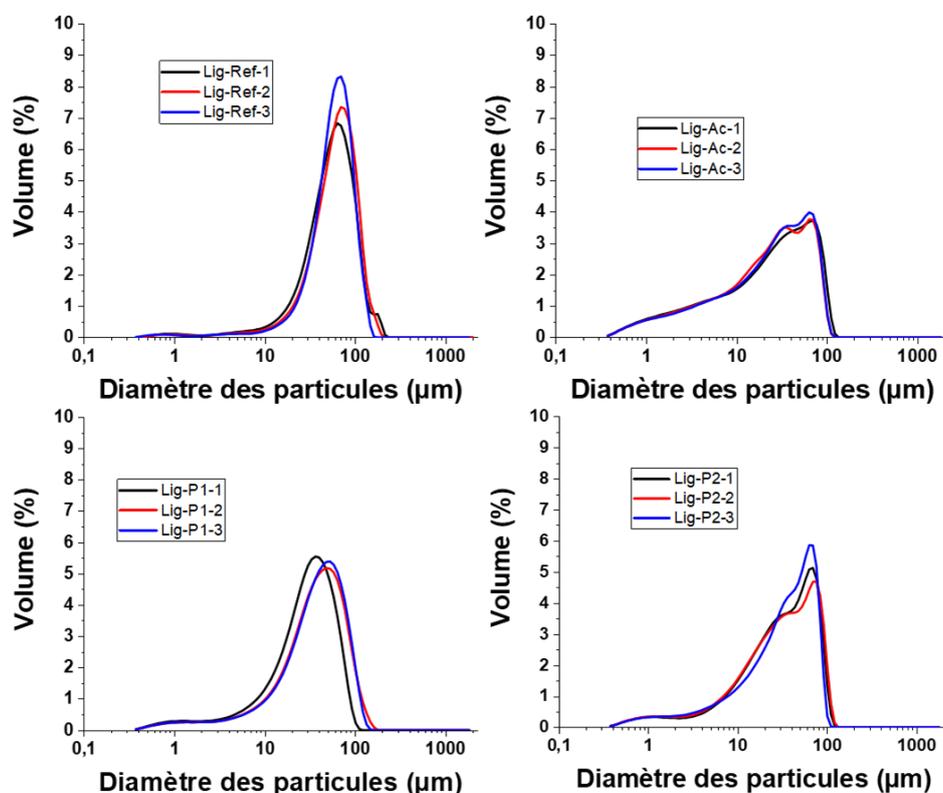


Figure 2-16 : Analyse granulométrique des différentes lignines

Tableau 2-5 : Données de diamètre de particules obtenues par granulométrie laser

Lignines	d_{10} µm	d_{50} µm	d_{90} µm
Lig-Ref	22,50 ± 4,81	55,07 ± 6,89	96,17 ± 6,20
Lig-Ac	2,46 ± 0,09	25,90 ± 0,95	75,93 ± 3,21
Lig-P1	8,37 ± 1,05	36,93 ± 4,90	78,43 ± 11,57
Lig-P2	11,81 ± 7,62	56,47 ± 17,50	125,47 ± 42,70

La caractérisation des lignines a été poursuivie avec la détermination de l'énergie de surface des différentes lignines. La lignine-P1 n'a pas été étudiée du fait du manque d'efficacité de son

traitement par rapport à la lignine-P2. La lignine de référence, la lignine acétylée et la lignine phosphorylée Lig-P2, appelée par la suite Lig-P, seront étudiées afin de déterminer leur énergie de surface et les composantes dispersives et polaires, ainsi que leurs propriétés d'adhésion avec le PLA.

Les masses volumiques des lignines (Tableau 2-6) mesurées par pycnométrie montrent que la lignine acétylée a une masse volumique plus faible que la référence et que la lignine phosphorylée a une masse volumique plus importante que la référence. Cette mesure est importante ici principalement pour calculer une fraction volumique équivalente de 45% pour tout échantillon utilisé pour la montée capillaire.

Tableau 2-6 : Masse volumique des lignines mesurées par pycnométrie à hélium

Lignines	Masse volumique g/cm ³
Lig-Réf	1,409 ± 0,001
Lig-Ac	1,350 ± 0,002
Lig-P	1,562 ± 0,006

Comme expliqué dans la section *Caractérisation de l'énergie de surface*, les mesures de montée capillaire sont dans un premier temps faites avec de l'n-hexane (Figure 2-17). On peut observer que les courbes de montée ont une allure linéaire et que la cinétique d'imprégnation de toute lignine par le liquide est très rapide (moins de 10 s). Les courbes pour la lignine de référence présentent une masse d'équilibre légèrement plus faible que les autres lignines. La régression linéaire a été effectuée sur chaque montée pour déterminer les $(c\bar{r})$ suivant l'approche de Washburn. Les masses d'équilibre ont été utilisées pour calculer les $(c\bar{r})$ suivant la nouvelle approche de Jurin appliquée aux milieux poreux. Les facteurs $(c\bar{r})$ de chaque lignine ont donc pu être calculés (Tableau 2-7) en utilisant les deux approches (Jurin et Washburn). Les facteurs $(c\bar{r})$ obtenus avec l'équation de Washburn sont différents pour chaque lignine. Plus la cinétique d'imprégnation est rapide plus le $c\bar{r}$ sera élevé. Le facteur $c\bar{r}$ est également dépendant de la géométrie des particules de lignine, qui va impacter le rayon moyen \bar{r} mais aussi la tortuosité du milieu poreux et donc le facteur c . Dans le cas de la loi de Jurin, les $c\bar{r}$ des lignines sont du même ordre de grandeur voire presque identiques (comme dans le cas de la Lig-P et de la Lig-Ac). La méthode de calcul diffère, et pour l'approche de Jurin le facteur $c\bar{r}$ est relié à la masse d'équilibre au carré (m_{eq}^2), obtenu avec l'n-hexane. Etant donné qu'avec ce liquide le milieu est toujours saturé, car l'n-hexane est totalement mouillant, il est attendu que les $c\bar{r}$ soient similaires pour les trois lignines à fraction volumique équivalente.

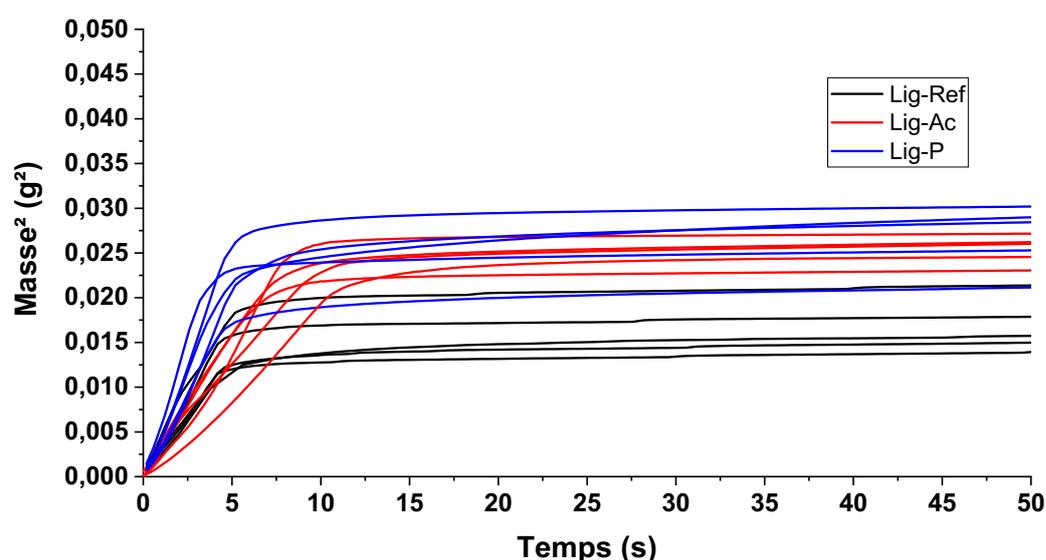


Figure 2-17 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'n-hexane

Tableau 2-7 : Résultats des différentes approches pour le calcul des facteurs géométriques

Echantillons	Washburn				Jurin		
	m ² /t (g ² /s)	R ²	c \bar{r} m	c \bar{r} moyen m	m ² (g ²)	c \bar{r} (m)	c \bar{r} moyen (m)
		Regression linéaire de 0 à 5,6 s			Masse ² à la fin de la mesure		
Lig-Ref-1	0,00227	0,9862	1,386E-07		0,01574	0,001093213	
Lig-Ref-2	0,00347	0,9926	2,118E-07		0,02136	0,00093844	
Lig-Ref-3	0,00267	0,9975	1,629E-07	1,779E-07 ± 3,37E-08	0,01396	0,001160819	0,001068 ± 8,74E-05
Lig-Ref-4	0,00352	0,9968	2,149E-07		0,01786	0,001026281	
Lig-Ref-5	0,00265	0,9995	1,618E-07		0,01497	0,001120976	
		Regression linéaire de 0 à 8 s			Masse ² à la fin de la mesure		
Lig-Ac-1	0,00232	0,9946	1,416E-07		0,02963	0,000796785	
Lig-Ac-2	0,00292	0,9969	1,782E-07		0,02979	0,000794642	
Lig-Ac-3	0,00187	0,9939	1,141E-07	1,647 ± 3,56E-08	0,02455	0,000875349	0,0008334 ± 3,78E-05
Lig-Ac-4	0,0032	0,9982	1,953E-07		0,02503	0,000866915	
Lig-Ac-5	0,00318	0,9871	1,941E-07		0,02716	0,000832228	
		Regression linéaire de 0 à 5,2 s			Masse ² à la fin de la mesure		
Lig-P-1	0,00451	0,9917	2,753E-07		0,02899	0,000805532	
Lig-P-2	0,00433	0,9924	2,643E-07		0,02844	0,000813284	
Lig-P-3	0,00562	0,9838	3,430E-07	2,942E-07 ± 4,26E-08	0,02529	0,000862447	0,0008428 ± 6,25E-05
Lig-P-4	0,00373	0,9975	2,277E-07		0,02113	0,000943533	
Lig-P-5	0,0536	0,9958	3,272E-06		0,03019	0,000789361	

La détermination des angles de contact est ensuite faite en utilisant les autres liquides test, en accord avec la procédure établie et en utilisant les $c\bar{r}$ préalablement calculés.

La Figure 2-18 présente les courbes de montée capillaire de l'eau dans les différentes lignines et une photographie de chaque type de lignine après le test. Les photographies montrent les niveaux de lignine mouillée à la fin du test ce qui donne une information sur la hauteur d'équilibre. Le Tableau

2-8 répertorie les différents résultats d'angle de contact calculés avec l'eau. Pour la lignine de référence, on peut observer des courbes avec une montée rapide. L'eau atteint un plateau et donc une masse d'équilibre en environ 10 s. Ce comportement est lié au caractère hydrophile de la lignine [162]. L'allure de la montée est linéaire ce qui permet l'application de l'approche de Washburn.

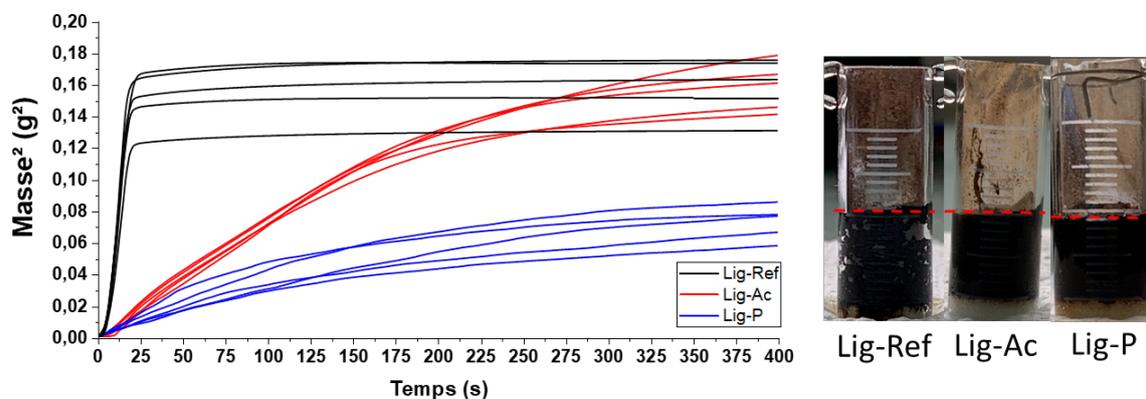


Figure 2-18 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'eau et photographies des échantillons à la fin du test (traits rouges = front du liquide)

Le cosinus θ calculé avec l'approche de Washburn est supérieur ou égal à 1 pour la Lig-Ref, ce qui suggère un mouillage total par l'eau et donc un angle supposé de 0° (Tableau 8). Dans le cas des lignines fonctionnalisées, la montée capillaire est beaucoup plus lente que pour la lig-Réf. Les angles d'avancée obtenus pour les deux lignines sont de $85,13 \pm 0,24^\circ$ pour la Lig-Ac et de $88,57 \pm 0,32^\circ$ pour la Lig-P. Les angles sont donc très proches pour ces deux lignines même si les cinétiques de montée et les masses atteintes à l'équilibre diffèrent significativement. Les photos après les tests montrent que la lignine de référence et la lignine acétylée ont été quasi-totalement mouillées par l'eau (la hauteur d'équilibre est d'environ 10 mm) et les courbes confirment que leurs masses d'équilibre sont comparables. En revanche, pour la lignine phosphorylée, on peut observer la présence de poudre sèche sur la partie supérieure de l'échantillon, qui correspond à une masse atteinte à l'équilibre plus faible. Appliquant l'approche de Jurin (Tableau 8), la lignine de référence possède un angle d'équilibre de $38,29 \pm 4,19^\circ$; dans le cas de la lignine acétylée, l'angle d'équilibre est de $52,29 \pm 2,13^\circ$ et enfin, pour la lignine phosphorylée, un angle apparent de $65,23 \pm 1,98^\circ$ est obtenu. Ces essais avec l'eau permettent également de valider l'approche de Jurin qui semble être plus pertinente dans ce cas de figure (eau et lignines) que l'approche de Washburn qui donne des angles quasi-identiques pour des lignines avec des fonctionnalisations et des comportements en mouillabilité différents (Lig-Ac vs. Lig-P).

Tableau 2-8 : Résultats des différentes approches pour le calcul d'angle de contact entre l'eau et les lignines

Echantillons	Washburn				Jurin		
	m ² /t (g ² /s)	R ²	θ (°)	$\bar{\theta}$ (°)	m ² (g ²)	θ (°)	$\bar{\theta}$ (°)
	Régression linéaire de 0 à 10 s				Masse ² à 400 s		
Lig-Ref-1	0,0127	0,995	-		0,175	34,52	
Lig-Ref-2	0,0117	0,998	-		0,174	34,87	
Lig-Ref-3	0,0140	0,999	-	-	0,152	39,93	38,29 ± 4,19
Lig-Ref-4	0,0116	0,997	-		0,163	37,45	
Lig-Ref-5	0,00935	0,998	-		0,131	44,68	
	Régression linéaire de 0 à 180 s				Masse ² à 400 s		
Lig-Ac-1	0,000675	0,992	85,14		0,179	49,52	
Lig-Ac-2	0,000691	0,996	85,02		0,161	51,95	
Lig-Ac-3	0,000633	0,990	85,44	85,13 ± 0,24	0,146	54,08	52,29 ± 2,13
Lig-Ac-4	0,000696	0,996	84,98		0,141	54,72	
Lig-Ac-5	0,000686	0,995	85,06		0,167	51,17	
	Régression linéaire de 0 à 110 s				Masse ² à 400 s		
Lig-P-1	0,000462	0,973	88,14		0,0778	64,33	
Lig-P-2	0,000275	0,992	88,89		0,0581	68,02	
Lig-P-3	0,000414	0,996	88,33	88,57 ± 0,32	0,0858	62,95	65,23 ± 1,98
Lig-P-4	0,000296	0,997	88,81		0,0769	64,49	
Lig-P-5	0,000330	0,987	88,67		0,0667	66,36	

La Figure 2-19 présente les courbes de montée capillaire de l'éthylène glycol dans les différentes lignines et une photographie de chaque type de lignine après le test. Les photographies montrent les hauteurs d'équilibre à la fin du test. Les cinétiques de montée sont très différentes pour les trois lignines. Aucune courbe ne montre une cinétique linéaire, ce qui ne permet pas l'utilisation de l'approche de Washburn pour calculer l'angle de contact. L'une des raisons probables est que la lignine subit un changement de morphologie lorsqu'elle entre en contact avec l'éthylène glycol [252], ce qui rend l'approche de Washburn inutilisable. Le $c\bar{r}$ subit donc une modification en fonction du temps et les hypothèses de linéarité des courbes de montée ne sont plus valides. En effet, une diminution de la masse d'équilibre est visible (Figure 19), cela est probablement lié au changement de morphologie de la lignine durant la montée capillaire de l'EG. Cependant, cette diminution et ce changement ne semblent pas impacter l'utilisation de la loi de Jurin car une masse de liquide constante est atteinte au-delà de 300s. On peut observer que les hauteurs atteintes à l'équilibre sont très différentes pour les trois lignines et cela est aussi cohérent avec les masses d'équilibre mesurées lors des tests (Tableau 9). La masse d'équilibre est la plus élevée pour la lignine phosphorylée ce qui est également visible sur les photographies d'échantillons. Le front de liquide est au niveau de la hauteur maximale ($h \approx 10$ mm) ou presque ce qui correspondrait à une saturation du milieu par l'éthylène glycol. Pour la lignine de référence, la hauteur du front de liquide après le test est plus basse que pour la lignine phosphorylée. Enfin, la lignine acétylée possède la masse d'équilibre la plus faible et le front de liquide est également bas ($h_{eq} < 4$ mm), ce qui atteste que la mouillabilité de la Lig-Ac par l'éthylène glycol est moindre. Il est intéressant de remarquer que la saturation du milieu poreux par l'éthylène

glycol ne s'est faite pour aucune lignine (de la poudre encore sèche pour la Lig-P a été également trouvée dans l'échantillon à la fin du test).

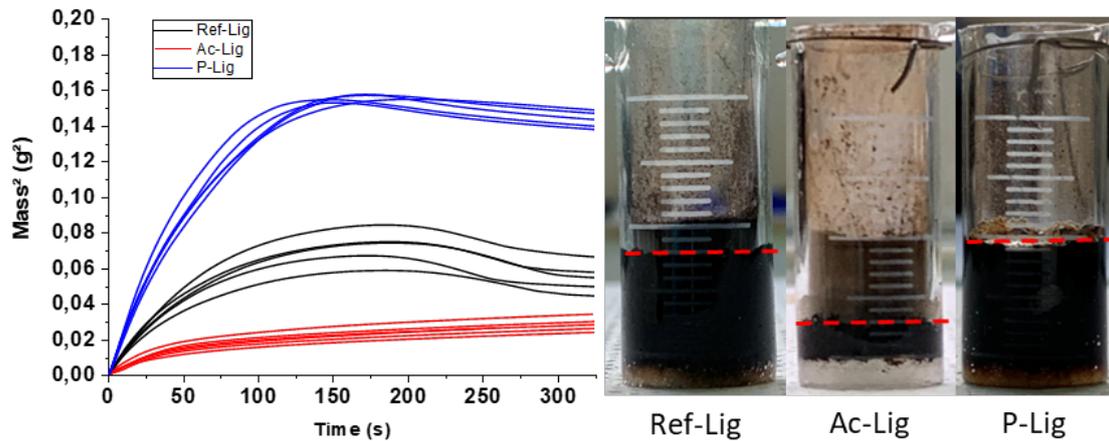


Figure 2-19 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'éthylène glycol et photographies des échantillons à la fin du test (traits rouges = front du liquide)

En utilisant les résultats des tests, répertoriés dans le Tableau 2-9, et l'approche de Jurin, les angles de contact à l'équilibre sont calculés. La Lig-P possède l'angle le plus faible avec $26,8 \pm 1,83^\circ$ comme attendu par la hauteur d'équilibre. Cela montre que la mouillabilité de la Lig-P par l'éthylène glycol est plus élevée qu'avec les autres lignines. La lignine de référence possède un angle de $45,78 \pm 4,26^\circ$ et la lignine acétylée un angle de $67,52 \pm 1,02^\circ$ du fait de la difficulté qu'a le liquide pour imprégner le milieu poreux.

Tableau 2-9 : Résultats le calcul d'angle de contact entre l'éthylène glycol et les lignines avec la loi de Jurin

Échantillons	Jurin		
	m^2 (g ²)	θ (°)	$\bar{\theta}$ (°)
	Masse ² à 325 s		
Lig-Ref-1	0,0578	44,14	45,78 ± 4,26
Lig-Ref-2	0,0497	48,31	
Lig-Ref-3	0,0547	45,72	
Lig-Ref-4	0,0664	39,73	
Lig-Ref-5	0,0445	50,99	
	Masse ² à 325 s		
Lig-Ac-1	0,0240	68,83	67,52 ± 1,02
Lig-Ac-2	0,0262	67,85	
Lig-Ac-3	0,0262	67,84	
Lig-Ac-4	0,0301	66,17	
Lig-Ac-5	0,0283	66,91	
	Masse ² à 325 s		
P-Lig-1	0,147	25,41	26,8 ± 1,83
P-Lig-2	0,138	28,96	
P-Lig-3	0,144	26,83	
P-Lig-4	0,149	24,64	
P-Lig-5	0,140	28,26	

Le dernier liquide test utilisé est l'acide lactique. En effet, l'acide lactique possède la même densité que le PLA, une tension de surface similaire ainsi que les mêmes composantes polaire et dispersive. De plus le PLA est synthétisé depuis l'acide lactique [253]. C'est pourquoi ce liquide a été choisi, l'idée étant d'évaluer la mouillabilité de la lignine par le PLA et l'adhésion à l'interface entre les deux constituants. La Figure 2-20 présente les courbes de montée capillaire de l'acide lactique dans les différentes lignines et une photographie de chaque type de lignine après le test. Les photographies montrent les hauteurs d'équilibre à la fin du test. On peut observer que les cinétiques d'imprégnation de la lignine de référence et de la lignine acétylée sont assez rapides avec un temps inférieur à 25 s pour atteindre l'équilibre. Cependant, la hauteur d'équilibre après le test est faible (entre 3 et 4 mm). L'ascension capillaire dans les deux cas, même en tenant compte d'une allure linéaire, n'est pas suffisante pour être analysée via l'approche de Washburn. Dans le cas de la lig-P, la cinétique d'imprégnation est très lente (plus d'une heure d'enregistrement pour atteindre l'équilibre) et la hauteur d'équilibre correspond à la hauteur maximale ($h = 10$ mm). Les courbes pour la lignine phosphorylée ne présentent pas une allure linéaire, ce qui ne permet pas d'appliquer l'approche de

Washburn dans ce cas non plus. L'approche de Jurin développée dans ces travaux se révèle la seule méthode utilisable outre que la plus appropriée pour déterminer des angles de contact apparents.

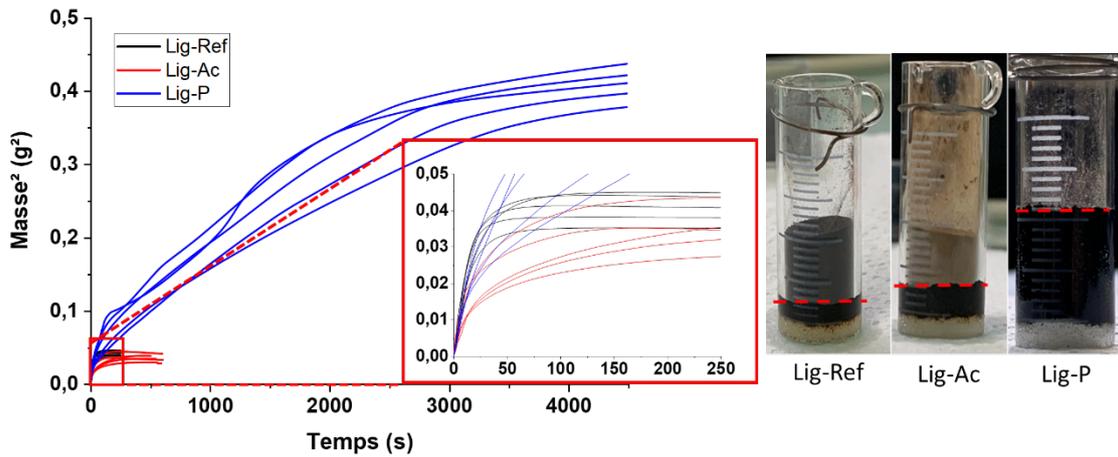


Figure 2-20 : Courbes de montée capillaire des lignines avec de l'acide lactique et photographies des échantillons à la fin du test (traits rouges = front du liquide)

En utilisant les résultats de masse à l'équilibre des tests - répertoriés dans le Tableau 2-10 - et l'approche de Jurin, les angles de contact à l'équilibre sont calculés. Dans le cas des lignines de référence et acétylée, les angles de contact à l'équilibre sont respectivement de $46,95 \pm 2,66^\circ$ et $60,46 \pm 2,68^\circ$. La lig-ref semble être plus mouillée par l'acide lactique que la lig-Ac. En revanche, dans le cas de la lig-P, la valeur du $\cos \theta_{eq}$ est supérieure à 1, ce qui signifie que l'acide lactique montre un comportement totalement mouillant pour cette lignine. Il est donc possible de supposer que la lignine phosphorylée serait plus mouillée par le PLA et elle aurait potentiellement une meilleure adhésion avec le PLA que les deux autres lignines. Cette hypothèse sera traitée dans la partie B 4.

Tableau 2-10 : Résultats le calcul d'angle de contact entre l'acide lactique et les lignines avec la loi de Jurin

Echantillons	Jurin		
	m ² (g ²)	θ (°)	$\bar{\theta}$ (°)
Masse ² à la fin de la mesure			
Lig-Ref-1	0,0436	44,83	
Lig-Ref-2	0,0448	44,06	
Lig-Ref-3	0,0407	46,77	46,95 ± 2,66
Lig-Ref-4	0,0351	50,52	
Lig-Ref-5	0,0380	48,57	
Masse ² à la fin de la mesure			
Lig-Ac-1	0,0286	63,39	
Lig-Ac-2	0,0337	60,89	
Lig-Ac-3	0,0325	61,46	60,46 ± 2,28
Lig-Ac-4	0,0413	57,41	
Lig-Ac-5	0,0374	59,17	
Masse ² à la fin de la mesure			
Lig-P-1	0,378	-	
Lig-P-2	0,403	-	
Lig-P-3	0,430	-	-
Lig-P-4	0,418	-	
Lig-P-5	0,446	-	

En utilisant les angles de contact apparents à l'équilibre obtenus pour les différents solvants et lignines avec la loi de Jurin, il est maintenant possible de déterminer l'énergie de surface et composantes des lignines en appliquant l'équation d'Owens-Wendt. La Figure 2-21 montre l'interpolation linéaire de l'équation d'Owens-Wendt (Equation 2-6) avec 4 solvants pour les différentes lignines. Un point théorique a été rajouté : il s'agit de l'n-hexane qui est totalement mouillant pour tout milieu poreux et dont l'angle de contact théorique est 0°. On remarque d'abord que la nouvelle méthode de détermination d'angles de contact à l'équilibre appliquant la loi de Jurin modifiée semble être pertinente du fait de la valeur élevée du coefficient de détermination obtenue avec la régression linéaire pour chaque lignine ($R^2 \geq 0,90$).

Les différentes énergies de surface et composantes obtenues via la régression linéaire sont répertoriées dans le Tableau 2-11. L'énergie de surface de la lignine de référence γ_s est de $52,85 \pm 3,03$ mN/m avec une importante contribution de la composante polaire ($\gamma_s^p = 39,25 \pm 2,85$ mN/m). Dans la littérature, Notley *et al.* [254] ont calculé l'énergie de surface de 57,1 mN/m pour une lignine kraft, sous forme de film, en utilisant la technique du dépôt de goutte (goniométrie) et la méthode de calcul

Fowkes [255] avec 3 solvants (diiodométhane, formamide et eau). Lee *et al.* [256], ont également déterminé l'énergie de surface de la lignine en utilisant la goniométrie sur un film de lignine et trouvent une énergie de 52,5 mN/m en utilisant la méthode d'Owens-Wendt. Ces résultats concordent sur la valeur de l'énergie de surface de la lignine. Cela montre que la procédure utilisée permet de calculer l'énergie de surface de la lignine sans la dissoudre chimiquement afin de former un film. L'acétylation de la lignine diminue l'énergie de surface totale de $52,85 \pm 3,03$ mN/m à $40,81 \pm 1,49$ mN/m ainsi que la composante polaire qui est fortement réduite. La composante dispersive présente également une légère diminution de $13,6 \pm 0,18$ mN/m à $11,64 \pm 0,14$ mN/m, pas très significative. Le traitement diminue le caractère polaire de la lignine potentiellement par deux raisons :

- a) L'acétylation retire les ions Na^+ qui formaient avec les ions OH^- de la lignine des liaisons polaires.
- b) Les groupements hydroxyles de la lignine, qui sont polaires, sont fonctionnalisés avec des groupements esters moins polaires.

Dans le cas de la lignine phosphorylée, la fonctionnalisation réduit également l'énergie de surface totale (au même niveau que la lignine acétylée). La composante polaire est très fortement réduite de $39,25 \pm 2,85$ mN/m à $17,88 \pm 1,42$ mN/m avec la réduction de la quantité de groupements hydroxyles du fait de la fonctionnalisation de ces groupements. La composante dispersive est dans ce cas-ci, augmentée de $13,6 \pm 0,18$ mN/m à $23,31 \pm 0,34$ mN/m. La lignine phosphorylée est donc plus dispersive que les autres deux types de lignines en plus d'avoir la plus faible composante polaire, montrant donc un caractère plutôt hydrophobe. Cette augmentation de la composante dispersive peut être expliquée en faisant l'hypothèse que les interactions non polaires sont augmentées du fait de la présence de phosphore, qui possède une densité électronique plus élevée et donc un moment dipolaire instantané plus grand.

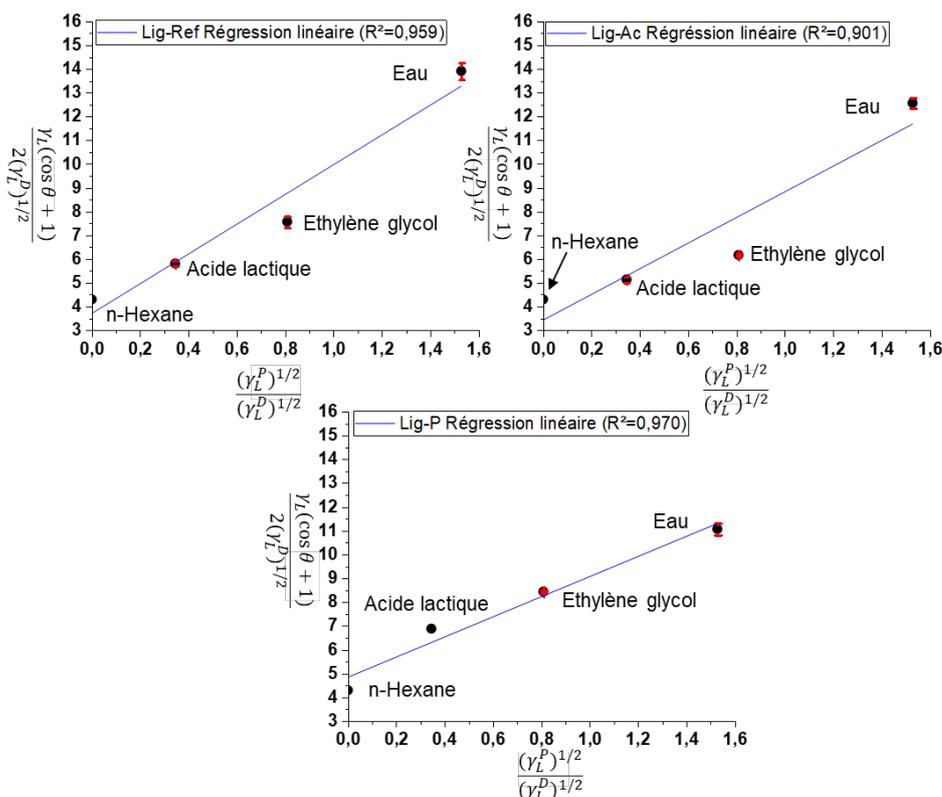


Figure 2-21 : Régression linéaire d'Owens-Wendt sur les lignines

Tableau 2-11 : Composante des énergies de surface calculées pour les lignines

	Lig-Ref	Lig-Ac	Lig-P
γ^d (mN/m)	$13,6 \pm 0,18$	$11,64 \pm 0,14$	$23,31 \pm 0,34$
γ^p (mN/m)	$39,25 \pm 2,85$	$29,17 \pm 1,36$	$17,88 \pm 1,42$
γ_s (mN/m)	$52,85 \pm 3,03$	$40,81 \pm 1,49$	$41,19 \pm 1,08$

5. Conclusion – Partie A

En conclusion de la partie A du chapitre 2 intitulée « FONCTIONNALISATIONS CHIMIQUES DE LA LIGNINE ET LEURS IMPACTS SUR L'INTERFACE MATRICE/CHARGE », la lignine a été modifiée par deux traitements différents afin de fonctionnaliser les groupements hydroxyles qui sont présents en nombre dans la lignine. L'acétylation est un traitement chimique visant à améliorer la compatibilité chimique avec les matériaux polymères (plutôt hydrophobes) et modifier l'interface matrice/charge, en favorisant l'adhésion ainsi que la dispersion des charges au sein de la matrice. La phosphorylation est un traitement de fonctionnalisation visant à améliorer la stabilité thermique de la lignine. Les différents

résultats obtenus par IRTF et ATG, inhérents à la vérification du greffage, montrent que les deux protocoles effectués ont permis de fonctionnaliser la lignine.

Les effets des fonctionnalisations sur la stabilité thermique ont été étudiés par analyse thermogravimétrique. Les fonctionnalisations chimiques catalysent la dégradation des liaisons intermotifs de la lignine qui se produisent à une température plus faible. La masse de résidu avec la lignine acétylée est plus faible ce qui correspond à des résultats obtenus dans la littérature pour le même type de fonctionnalisation. Dans le cas de la phosphorylation, c'est la dégradation du squelette carboné de la lignine qui est retardée. Cependant, la masse de résidu devrait être augmentée d'après la littérature ce qui n'est pas le cas ici.

Enfin une nouvelle méthode de détermination de l'énergie de surface de la lignine a été développée et appliquée aux lignines non fonctionnalisées et fonctionnalisées. Celle-ci utilise une approche similaire à celle de l'approche de Washburn modifiée pour les milieux poreux mais en se basant sur la théorie de Jurin. En effet, l'équation de Washburn décrit la cinétique de montée capillaire par le biais de certaines hypothèses, telles que l'invariabilité morphologique du milieu lors de l'imprégnation (obtenant ainsi une allure linéaire de la montée) ou encore une ascension capillaire à minima pour être dans un régime visqueux (le liquide devrait atteindre une hauteur supérieure au rayon du porte-échantillon). En revanche, la loi de Jurin proposée ici, considère l'état d'équilibre atteint après la montée capillaire, cet état a été atteint pour tout échantillon. De plus, cette approche a permis d'obtenir des angles de contact apparents avec l'acide lactique afin de prévoir l'adhésion entre les lignines et la matrice de PLA. Pour finir, les énergies de surface calculées avec la relation d'Owens-Wendt montrent que la lignine de référence est fortement polaire en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Les traitements de fonctionnalisation diminuent cette polarité et la phosphorylation augmente également la composante dispersive, probablement grâce à la présence de phosphore.

Dans la partie suivante de ce chapitre, les trois lignines seront incorporées dans une matrice polymère à base de PLA. Les propriétés thermiques des composites seront étudiées afin de comprendre quels sont les effets des fonctionnalisations sur le composite. Enfin, l'interface entre le PLA et la lignine fera l'objet d'investigations en relation avec les propriétés d'adhésion.

Partie B - Incorporation des lignines dans la matrice polymère

1. Introduction

La lignine est d'une ressource intéressante notamment dans la conception de matériaux composites plus respectueux de l'environnement. La lignine est particulièrement utilisée dans les matériaux polymères. Comme expliqué dans le chapitre 1, elle est utilisée comme agent de charbonnement, stabilisant UV, renfort mécanique, etc. La lignine possède de nombreuses applications et elle peut également être modifiée chimiquement via différents procédés (*cf.* Partie A). Ces traitements de fonctionnalisation permettent d'améliorer les propriétés des biocomposites.

Un biocomposite doit être suffisamment stable thermiquement afin de ne pas se dégrader ou se décomposer durant les procédés de mise en œuvre, de mise en forme ou encore lors de son utilisation. Cayla *et al.* [85] expliquent que l'estérification de la lignine améliore sa dispersion dans le PLA lors de la mise en œuvre de biocomposites. Gordobil *et al.* [188], montrent que l'ajout de lignine (5 %m) améliore la stabilité thermique avec une température de première décomposition (T_{on-set}) qui est augmentée. D'après leur étude, l'acétylation de la lignine diminuerait les températures de première décomposition (de 337 °C à 325 °C) et de dégradation maximale (de 367 °C à 360 °C) sous atmosphère inerte. Il y a d'un côté une amélioration de la stabilité thermique par ajout de la lignine et d'un autre côté une diminution de cet effet par l'acétylation. Quant à la phosphorylation, Prieur *et al.* [197], ont indiqué que de la phosphorylation de la lignine diminue la T_{on-set} (de 259 °C à 216 °C) de celle-ci. Cependant, lorsque la lignine phosphorylée est incorporée dans de l'ABS (30 %m), la stabilité thermique du composite est améliorée avec notamment une augmentation de la masse de résidu (de 14,2 %m à 17,1 %m) à la fin de la mesure. Les fonctionnalisations, d'après la littérature, sont à même d'apporter un bénéfice vis-à-vis de diverses propriétés des biocomposites comme les propriétés thermiques, mécaniques, anti-UV ou antioxydant [157,160,185].

Dans cette partie, les lignines fonctionnalisées sont incorporées dans une matrice polymère PLA. Les effets des lignines et de leurs fonctionnalisations sur la stabilité thermique des composites sont étudiés via des analyses par ATG et microcalorimétrie. Enfin, d'après la partie A, les fonctionnalisations entraînent un changement de l'énergie de surface des lignines. Une étude de l'effet de ces traitements sur l'adhésion et la qualité de l'interface PLA/lignine a ainsi été menée, notamment par l'application de critères d'adhésion et l'observation des microstructures des biocomposites et des profils de rupture.

2. Matériaux et méthodes

Dans cette section sont présentés les matériaux et les procédés d'élaboration des biocomposites. Les techniques de caractérisation sont également détaillées.

2.1. Matériaux

La matrice polymère utilisée pour les biocomposites est l'acide polylactique PLA Ingeo 2003D fourni par NatureWorks. Ses principales propriétés sont présentées dans le Tableau 2-12. Ce polymère possède un indice de fluidité (Melt flow Index ou MFI) faible, permettant une utilisation en extrusion. Il est notamment stable à l'état fondu si le matériau est sec.

Tableau 2-12 : Propriétés du PLA

Polymère	Densité	MFI (210 °C, 2,16 kg) g/10 min	T _g °C	T _f °C	Module d'Young GPA	Masse moléculaire
Ingeo 2003D	1,24	6	55-60	155-170	3,5	Élevée

Afin de caractériser l'adhésion des différentes lignines avec la matrice PLA, la tension de surface et composantes de l'acide lactique (*cf.* Tableau 2-1, page 105) et celles du PLA ont été considérées. Celles du PLA ont été obtenues par goniométrie à l'aide d'un goniomètre Krüss DSA30 suivant la procédure détaillée par Jeantet *et al.* [25]. L'énergie de surface et les composantes polaires et dispersives trouvées pour le PLA 2003D sont respectivement $\gamma_S = 41,56 \pm 1,91$ mN/m, $\gamma_S^P = 11,34 \pm 1,08$ mN/m et $\gamma_S^D = 30,22 \pm 0,83$ mN/m. Les valeurs sont similaires à celles présentes dans la littérature pour un autre PLA [247].

Les lignines utilisées sont la lignine de référence et les lignines modifiées qui ont été présentées dans la partie A.

2.2. Elaboration des biocomposites

Les granulés de PLA ont été séchés en étuve pendant 24 heures sous vide à une température de 60 °C avant la mise en œuvre. Les lignines ont également été séchées une nuit dans une étuve à 80 °C.

Les biocomposites ont été élaborés à l'aide d'un microcompoundeur (XPLORE) qui possède deux vis coniques. Les conditions de mise en œuvre sont les mêmes pour toutes les formulations. La température de mélange a été réglée à 190 °C et la température de purge à 180 °C. La vitesse de rotation des vis était de 60 tr/min et le temps de mélange de 3 min. Le taux d'incorporation de la lignine dans chaque composite était de 20 %m. Ce taux permet d'observer facilement la lignine dans le PLA et de caractériser les effets des fonctionnalisations de la lignine sur le biocomposite. Le Tableau 2-13 présente la composition et la dénomination des formulations mises en œuvre.

Tableau 2-13 : Dénomination des composites par type de lignine

Biocomposites	Lignine
B-1	Référence
B-2	Acétylée
B-3	Phosphorylée

2.3. Caractérisation des biocomposites

2.3.1. Analyse de la stabilité thermique (ATG)

Les mesures par ATG ont été menées de la même manière que celles dans la partie A. Elles ont été effectuées sous atmosphère inerte de 30 °C à 900 °C avec une rampe de 10 °C/min (cf. Partie A section 2.3.2 page 97).

2.3.2. Observation MEB

L'interface PLA/lignine a été observée par MEB. Deux types d'échantillons ont été observés : des échantillons dont la surface a été préparée avec un ultra-cryomicrotome et des profils de rupture issus d'échantillons fracturés par un essai de traction sous MEB. Les matériaux préparés par ultra-cryomicrotomie (EM UC7, Leica) ont été portés à une température de -180 °C et taillés par un couteau

en diamant. Le PLA est dégradé par le faisceau d'électrons à de forts grossissements avec apparition de fissures. Si la tension du faisceau augmente, le PLA va se dégrader rendant impossible l'observation des électrons rétro-diffusés.

Des éprouvettes haltères ont été utilisées pour les essais de traction sous MEB. Les éprouvettes ont été entaillées puis elles ont été positionnées sur une platine Deben 5 kN et mis sous vide partiel. Le déplacement du mors mobile était réalisé avec une vitesse de 0,1 mm/min. Les surfaces post-rupture ont été observées. Tous les échantillons ont été métallisés sous vide afin de favoriser l'observation.

3. Effet sur la stabilité thermique

Il est connu que le PLA possède une mauvaise stabilité thermique comme le rapportent plusieurs articles [7,54]. La Figure 2-22 présente les résultats d'ATG avec la perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction du temps. Le Tableau 2-14 présente les résultats obtenus par ATG. Le PLA vierge présente une unique dégradation dont la température de perte maximale est de 371 °C. Il est totalement dégradé malgré l'atmosphère inerte du fait de la faible masse de résidu à la fin de l'analyse (1,41 %). Lorsque 20 %m de lignine de référence sont incorporés dans la matrice, la T_{on-set} est fortement diminuée (270°C) ce qui indique que le biocomposite se dégrade à plus basse température. La température T_{max} est également diminuée d'environ 60 °C. Cependant, la masse de résidu est augmentée avec une masse de 10,26 % à la fin de l'analyse. L'incorporation de lignine de référence diminue les températures de dégradation mais augmente la quantité de résidu, il n'y a donc pas d'amélioration de la stabilité thermique du PLA avec l'incorporation de 20 %m de lignine. La lignine acétylée quant à elle affecte moins la température T_{on-set} avec une température plus faible (324°C) que pour le PLA vierge (345 °C). Cependant, la température est plus élevée que pour la composition B1 (Lig-réf) ce qui signifie que la Lig-Ac affecte moins la stabilité du PLA. Pour B2 (Lig-Ac), la quantité de résidu (9,93%) est légèrement plus faible que pour B1 (11,73 %). L'ajout de lignine phosphorylée (B3), est celui qui affecte le moins les propriétés thermiques du PLA. La masse de résidu à la fin de l'analyse est la plus élevée (12,05 %). Les lignines fonctionnalisées ne dégradent pas la stabilité thermique du PLA, alors que c'était le cas avec la lignine de référence. Elles apportent une quantité de résidu de l'ordre de 10 %. Gordobil *et al.* [191] montrent que la lignine non fonctionnalisée et la lignine acétylée améliorent la stabilité thermique du PLA. Cependant, l'amélioration est plus faible avec leur lignine acétylée et dans leurs proportions utilisées.

Enfin, les masses de résidus théoriques ont été calculées en prenant en compte 80 % de la valeur de résidu du PLA auquel 20 % de la masse de résidu de la lignine incorporée sont additionnés. Les résultats théoriques sont similaires aux résultats expérimentaux, excepté pour B3 qui présente une

masse légèrement supérieure à la théorie (Tableau 2-14). Cela pourrait traduire un effet supplémentaire de la phosphorylation de la lignine qui pourrait former un char avec la lignine et le PLA.

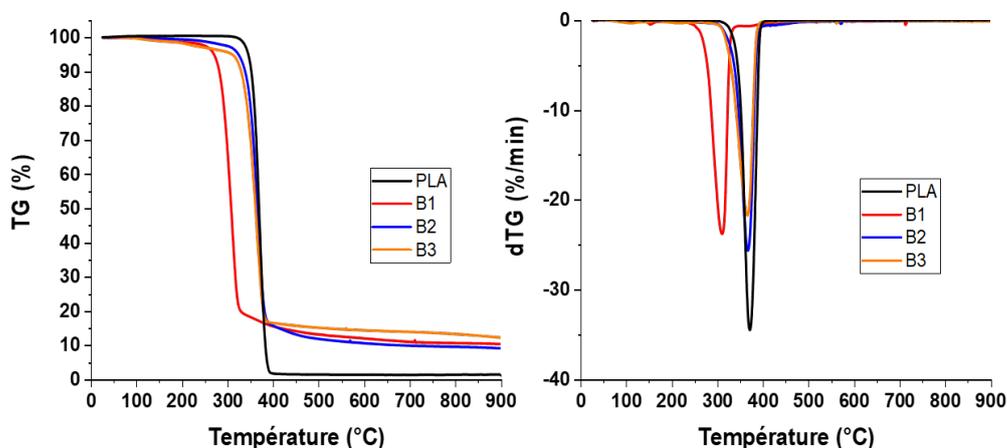


Figure 2-22 : Courbes thermogravimétriques des biocomposites PLA-lignines (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Tableau 2-14 : Résultats des ATG des biocomposites PLA-lignines (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Echantillons	$T_{\text{on-set}}$	T_{max}	Masse de résidu théorique à $900\text{ }^\circ\text{C}$	Masse de résidu à $900\text{ }^\circ\text{C}$
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	%	%
PLA	345	371	-	1.41
B1	270	309	11.73	10.26
B2	324	366	9.93	8.83
B3	310	362	10.93	12.05

4. Effet sur l'adhésion PLA/Lignine

Dans cette section la qualité de l'interface charge (lignine)/matrice (PLA) a été caractérisée via des critères d'adhésion et des observations MEB des biocomposites. Tout d'abord, les critères d'adhésion seront présentés puis les résultats obtenus avec les différentes lignines seront montrés.

4.1. Critères d'adhésion

Les valeurs d'énergies de surface et composantes des constituants étant connues, le travail d'adhésion entre deux constituants (W_a) peut être calculé suivant les théories d'Owens – Wendt et de Wu [ref à ajouter]. Le travail d'adhésion définit l'énergie par unité de surface nécessaire à séparer une

interface entre deux constituants. Il permet de prédire l'adhésion entre des charges (solide) et une matrice polymère (liquide) lors de la mise en œuvre du biocomposite [235,257] ou de prédire l'adhésion entre deux phases pour un alliage de polymères [247]. En théorie, plus le travail d'adhésion est élevé, plus la lignine sera facilement mouillée par la matrice et donc formera avec cette dernière une interface de bonne qualité. Le travail d'adhésion (mJ/m^2) est calculé via l'approche d'Owens-Wendt, Rabel et Kaelbe (OWRK, Equation 2-17) [258] basée sur la moyenne géométrique des composantes dispersives et polaires de la tension de surface du liquide et de l'énergie de surface du solide.

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \right) \quad \text{Equation 2-17}$$

Une autre méthode pour le calcul de W_a (Equation 2-18) est basée sur l'approche de Wu [259] qui s'appuie quant à elle sur la moyenne harmonique des composantes dispersives et polaires de la tension de surface du liquide et de l'énergie de surface du solide.

$$W_a = 4 \left(\frac{\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d}{\gamma_L^d + \gamma_S^d} + \frac{\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p}{\gamma_L^p + \gamma_S^p} \right) \quad \text{Equation 2-18}$$

Dans le cas étudié ici, on souhaite caractériser l'adhésion entre la lignine non traitée et traitée et le PLA. N'ayant pas accès à la tension de surface et les composantes dispersives et polaires du PLA à l'état fondu ($T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$), la tension de surface et composantes de l'acide lactique (liquide à T_{amb}) et celles du PLA à l'état solide ont été considérés pour l'application de deux approches.

Un autre critère d'adhésion, également présent dans la littérature [260], a été ici appliqué. Il s'agit de la prise en compte du degré de dispersivité δ (Equation 2-19) pour chaque constituant qui n'est autre que le ratio entre la composante dispersive et l'énergie de surface totale du solide ou du liquide considéré [260]. Plus le degré de dispersivité de la charge est proche de celui du milieu dans lequel elle est incorporée plus le mouillage et donc l'adhésion entre les deux constituants seront favorisés.

$$\delta = \frac{\gamma^d}{\gamma} \quad \text{Equation 2-19}$$

4.2. Résultats et discussions

L'observation des interfaces entre la lignine et le PLA permet de caractériser de manière qualitative l'effet des fonctionnalisations de la lignine sur l'adhésion avec la matrice. La Figure 2-23 rassemble des micrographies des biocomposites préparés par ultra-cryomicrotomie. La Figure 2-23A montre que le

biocomposite B1 possède une décohésion importante entre la charge et la matrice. La lignine de référence n'est pas solidaire du PLA ce qui ne permettra pas le transfert mécanique des efforts. Dans le cas de B2, la Figure 2-23B montre qu'il n'y a pas de décohésion entre le PLA et la lignine acétylée. Cette différence montre qu'il y a une amélioration significative de la qualité de l'interface entre la lignine et le PLA via l'acétylation. Enfin, pour B3 en Figure 2-23C, il semble qu'il n'y ait pas ou peu d'espace à l'interface entre les charges et la matrice, ce qui indiquerait également une amélioration de l'adhésion lignine/PLA. On remarque également la présence de fissures dans l'échantillon dues à l'observation par MEB. En effet, le faisceau d'électrons, du fait de sa puissance, dégrade assez rapidement le biocomposite et provoque une fissuration. Des bulles sont également présentes, et sont attribuées à la présence d'air emprisonné lors de la mise en œuvre.

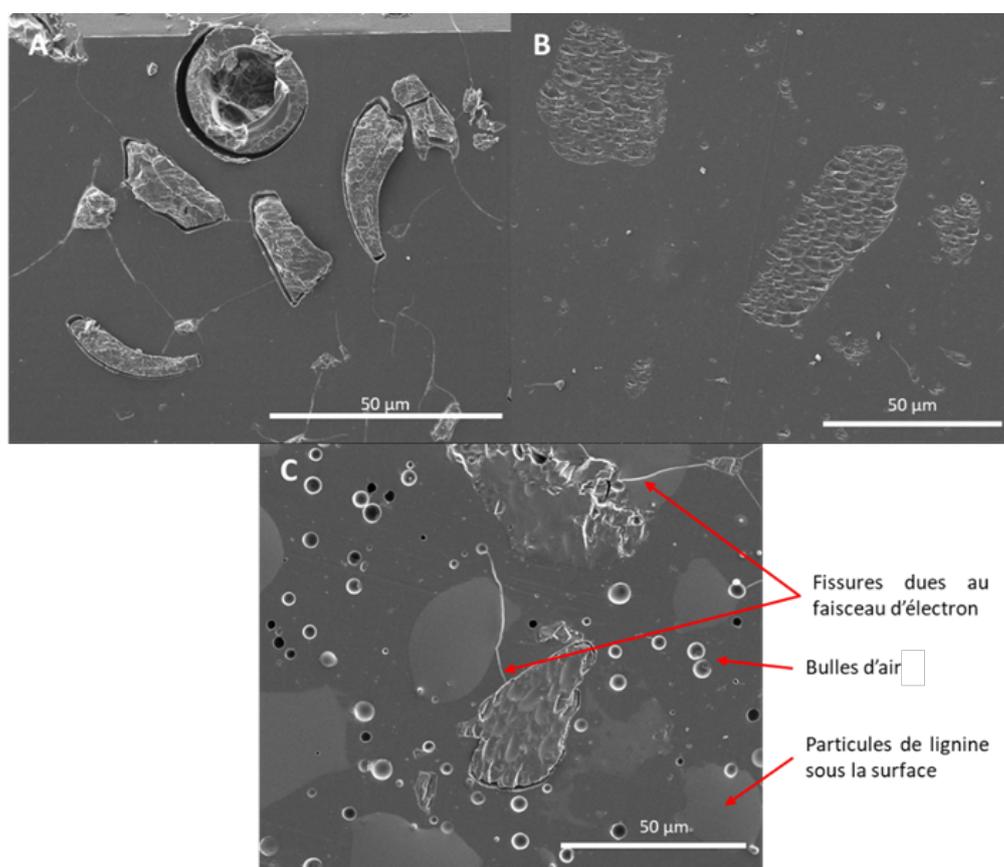


Figure 2-23 : Micrographies MEB de B1 (A), B2 (B) et B3 (C) préparés par ultra-cryomicrotomie

Concernant les surfaces de rupture résultant des tests de traction sous MEB (Figure 2-24) et visibles en Figure 2-25, des différences peuvent être observées par rapport aux échantillons préparés par ultra-cryomicrotomie. Il est important de remarquer que seul un échantillon de chaque biocomposite a été testé et par conséquent sans caractère de représentativité. Cependant, Il est visible que B2 semble avoir une bien meilleure résistance à la traction avec une elongation plus grande et une

résistance à la rupture plus importante. B3 semble également avoir une meilleure résistance mécanique que B1, cependant bien moindre que B2. Quant à l'analyse des faciès de rupture, B1 présente des particules de lignine qui sont nettement séparées de la matrice par une interface non cohésive. Comme vu précédemment pour les échantillons cryomicrotomés, les observations montrent qu'il n'y a aucune adhésion entre la lignine de référence et le PLA. Dans le cas de B2, on observe des espaces à l'interface lignine acétylée/PLA mais aussi des zones d'adhésion où le polymère semble lié aux particules de lignine. La matrice est étirée ce qui montre qu'il y a eu une élongation importante avant la rupture ce qui n'est pas le cas de B1. Enfin dans le cas de la lignine phosphorylée (B3), les particules de lignines sont plus petites et il semble y avoir une cohésion quasi-parfaite entre la charge et la matrice. Lors de l'essai de traction la décohésion charge/matrice n'a pas lieu non plus, ce qui indiquerait une rupture cohésive, contrairement aux autres deux composites (B1 et B2). Cependant, une étude de reproductibilité de ces résultats avec une analyse plus approfondie des mécanismes de rupture devra être menée pour confirmer ces observations.

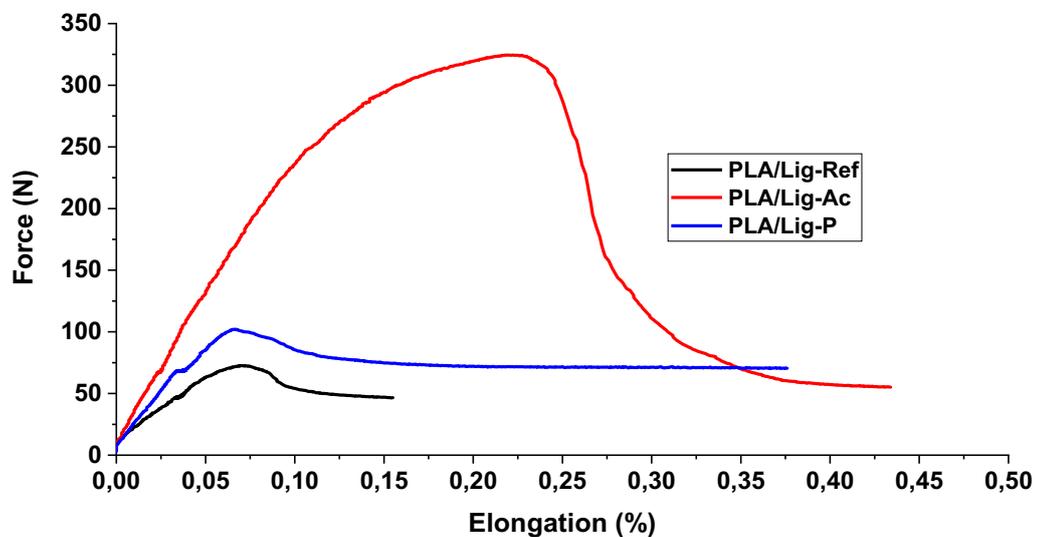


Figure 2-24 : Courbes de traction des biocomposites PLA/Lig

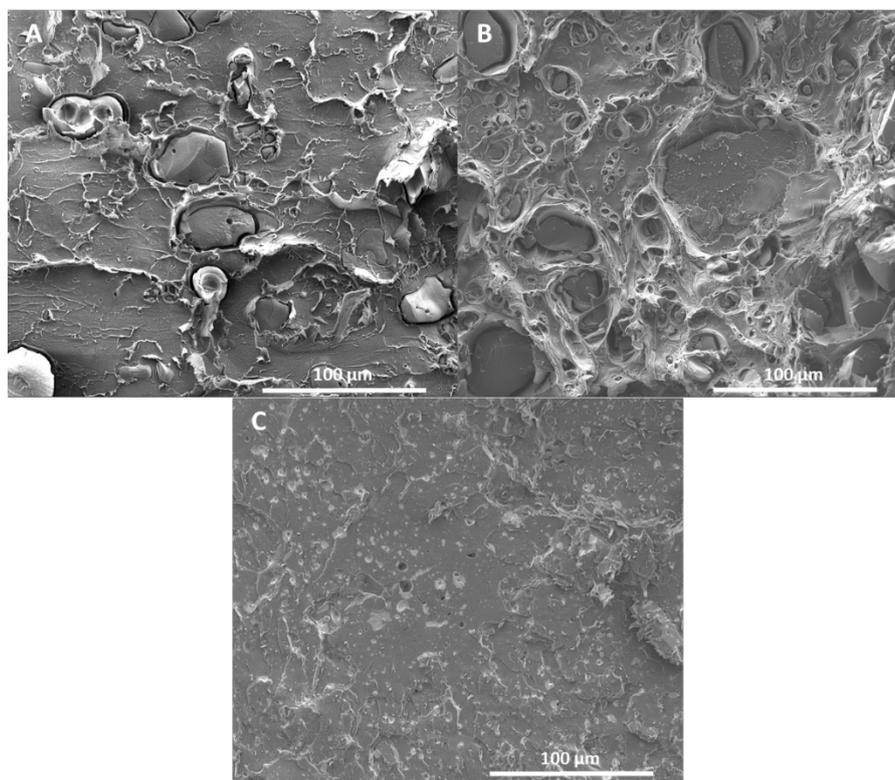


Figure 2-25 : Micrographies MEB de faciès de rupture après essai de traction sous MEB de B1 (A), B2 (B) et B3 (C)

Les résultats des calculs du travail d'adhésion sont présentés sur la Figure 2-26 en considérant l'acide lactique et le PLA (à l'état solide). Dans le cas de la lignine de référence, le travail d'adhésion est élevé, égal à $56,13 \pm 6,50$ ou $82,74 \pm 10,23$ mJ/m^2 , suivant l'approche (OWRK ou Wu) utilisée et le milieu (PLA ou acide lactique). Les résultats obtenus avec l'approche de Wu sont toujours inférieurs aux résultats obtenus avec l'approche OWRK. Il apparaît que le travail d'adhésion calculé pour la lignine acétylée est le plus faible, ce qui est expliqué par la diminution de l'énergie de surface totale de la lignine acétylée vis-à-vis de celle de la lignine de référence. Ce travail d'adhésion faible est synonyme d'une mauvaise adhésion matrice/charge. Cependant, comme il a été vu dans la littérature (cf. Chapitre 1 section 3.2.5.1 page 72), cette l'acétylation est censée être efficace dans l'amélioration de l'adhésion de la lignine avec le PLA à cause de la baisse de polarité. L'amélioration est partiellement montrée par les résultats d'essai de traction (Figure 2-24 et Figure 2-25). Dans le cas de la lignine phosphorylée, le travail d'adhésion est amélioré par rapport à la lignine de référence sauf dans le cas du PLA avec la théorie OWRK où les valeurs de la lignine de référence et de la lignine phosphorylée sont équivalentes. Ce travail d'adhésion élevé pour la Lig-P est attribué à l'augmentation de la composante dispersive de la lignine phosphorylée en plus de la baisse de polarité et cela semble cohérent avec les observations MEB de l'interface avant et après l'essai de traction. Ainsi, la phosphorylation devrait apporter une meilleure adhésion entre la lignine et le PLA améliorant en plus la réaction au feu en raison de l'apport de phosphore.

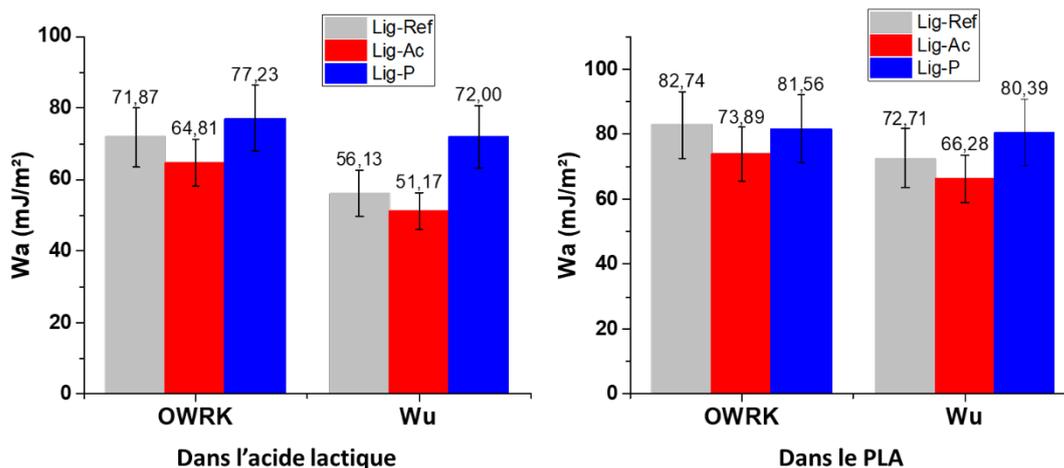


Figure 2-26 : Travail d'adhésion des lignines dans le PLA et dans l'acide lactique suivant les théories d'OWRK et de Wu

Le Tableau 2-15 rassemble les résultats obtenus pour le calcul du degré de dispersivité δ pour chaque lignine ainsi que pour le PLA et l'acide lactique. Comme attendu, la lignine de référence possède le δ le plus faible et le plus éloigné de celui du PLA. Ceci semble cohérent avec les observations MEB et le fait que l'adhésion entre la Lig-ref et le PLA n'est pas satisfaisante. Dans le cas de la Lig-Ac, δ est un peu plus élevé mais pas significativement pour conclure sur une éventuelle amélioration de l'adhésion par acétylation de la lignine. Enfin, la Lig-P possède le δ le plus élevé par rapport aux autres lignines étudiées et est par conséquent le plus proche de ceux calculés pour les PLA et l'acide lactique. Cela confirmerait une fois de plus l'amélioration de l'adhésion de la lignine avec le PLA par phosphorylation, en accord avec le calcul du travail d'adhésion et les observations MEB.

Tableau 2-15 : Degré de dispersivité des lignines, du PLA et de l'acide lactique

	Lig-Ref	Lig-Ac	Lig-P	PLA	AL
δ	$0,26 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,02$	$0,73 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,01$

5. Conclusion – Partie B

Cette partie a permis de comprendre les effets des fonctionnalisations chimiques des lignines sur un biocomposite composé de 80 %m de PLA et de 20 %m de lignine. La stabilité thermique du PLA étant faible, l'ajout de la lignine devrait améliorer cette stabilité. Il a été vu que pour un taux élevé de 20 %m, la lignine de référence détériore la stabilité en diminuant les températures de dégradation. La masse de résidu restante correspond uniquement au reste de lignine. Il n'y a donc aucune interaction avec la matrice. Dans le cas de la Lig-Ac, la masse de résidu est plus faible mais la stabilité thermique ne semble pas altérée. Enfin la lignine phosphorylée n'impacte pas les températures de dégradation

et il semblerait qu'elle puisse avoir une interaction avec le PLA ce qui donne une masse de résidu un peu plus importante.

La caractérisation de l'adhésion lignine/PLA permet de confirmer le fait que la lignine n'est pas compatible avec le PLA. Les micrographies des lignines fonctionnalisées montrent qu'il y a une meilleure adhésion entre la matrice polymère et celles-ci. En utilisant deux approches et deux milieux différents, le travail d'adhésion W_a a été calculé pour chacune des lignines. La lignine de référence possède un W_a élevé qui est diminué par l'acétylation et augmenté par la phosphorylation. L'acétylation est la fonctionnalisation chimique qui est censée améliorer le plus l'adhésion entre le PLA et la lignine. Or, les résultats, qui sont également confirmés par le calcul du degré de dispersivité, montrent que c'est la lignine phosphorylée qui dégrade le moins la stabilité thermique du biocomposite et présente également la meilleure adhésion avec le PLA, ce qui a été confirmé par les observations MEB d'échantillons cryomicrotomés et des faciès de rupture suite à des tests de traction.

Dans le chapitre suivant, des systèmes retardateurs de flamme seront mis au point pour une matrice PLA en utilisant divers composés et notamment de la lignine. Des formulations plus complexes seront aussi étudiées avec notamment l'ajout de nanoparticules qui pourraient jouer un rôle majeur dans l'ignifugation de ces biocomposites.

Conclusion générale du chapitre 2

Ce chapitre s'est focalisé sur l'étude d'une lignine alcaline (issue du procédé Kraft) commerciale, sur sa fonctionnalisation et sur l'étude de biocomposites à matrice PLA contenant la lignine ayant subi les différentes fonctionnalisations. Tout d'abord des traitements issus de la littérature ont été mis en œuvre avec cependant des modifications. Une acétylation et une phosphorylation ont été effectuées sur la lignine. L'impact sur la stabilité thermique de la lignine a été déterminé. Les analyses par spectrométrie IR, ICP et EDX semblent indiquer que les fonctionnalisations sont covalentes. Des analyses par RMN du phosphore pour la lignine-P permettraient de conclure sur le type de liaison. Ce chapitre met aussi en avant une nouvelle méthode de détermination de l'énergie de surface de charges comme la lignine. Cette méthode se base sur une approche modifiée de la loi de Jurin appliquée aux milieux poreux. Grâce à cette nouvelle méthode, les énergies de surface des différentes lignines ont été déterminées. Il a été remarqué que la lignine phosphorylée présente la composante polaire la plus faible ainsi que la composante dispersive plus élevée. Enfin, chaque lignine a été incorporée dans du PLA afin de caractériser les impacts des fonctionnalisations sur l'adhésion PLA/lignine et sur la stabilité thermique du biocomposite. Les ATG montrent que les lignines fonctionnalisées améliorent la stabilité thermique du biocomposite. Une observation de l'amélioration

de l'adhésion entre la matrice et les lignines fonctionnalisées a été également observée. Des critères d'adhésion ont été appliqués et ont également confirmé l'effet bénéfique des fonctionnalisations sur l'adhésion.

Points clés du chapitre

- Fonctionnalisation d'une lignine commerciale par acétylation et phosphorylation.
- Nouvelle méthode de détermination de l'énergie de surface de milieux poreux avec une modification de la loi de Jurin.
- Amélioration de la stabilité thermique de biocomposites par l'ajout de lignine fonctionnalisée.
- Amélioration de l'adhésion PLA/lignine par fonctionnalisation de la lignine.

Chapitre 3 : Étude d'agents de synergie dans des systèmes retardateurs de flamme pour le PLA

Chapitre 3 : Étude d'agents de synergie dans des systèmes retardateurs de flamme pour le PLA 143

Préambule du chapitre 3.....	147
Partie A - Recherche de synergies pour l'ignifugation du PLA.....	148
1. Introduction	148
2. Matériaux et méthodes.....	149
2.1. Matériaux.....	149
2.2. Elaboration des biocomposites	149
2.3. Caractérisations des biocomposites.....	150
2.3.1. Caractérisation de la stabilité thermique	150
2.3.2. Caractérisation du comportement au feu	150
2.3.3. Caractérisation des résidus d'essais au cône calorimètre	151
2.3.4. Caractérisation de la localisation des constituants du système retardateur de flamme	152
3. Résultats et discussion	152
3.1. Système utilisant uniquement l'APP	152
3.2. Systèmes combinant l'APP et la sépiolite	156
3.3. Systèmes combinant l'APP et la lignine	162
4. Conclusion de la partie A.....	169
Partie B – Amélioration des performances du système retardateur de flamme.....	170
1. Introduction	170
2. Matériaux et méthodes.....	171
2.1. Matériaux.....	171
2.2. Élaboration des biocomposites	171
2.3. Caractérisation des biocomposites	172
2.3.1. Caractérisation de la stabilité thermique	172
2.3.2. Caractérisation du comportement au feu	173
2.3.3. Caractérisation de la composition lors de la dégradation thermique	173
3. Substitution de l'APP par le McAPP	174
3.1. Stabilité thermique des constituants et des biocomposites	174
3.2. Comportement au feu des systèmes PLA avec APP/McAPP	177
3.3. Systèmes utilisant du PLA, de la lignine et de l'APP/McAPP	182
3.3.1. Comportement au feu des biocomposites	182
3.3.2. Effet du procédé de FA sur le comportement au feu	186
4. Substitution de la lignine par la lignine-Phosphorylée.....	188
5. Conclusion de la partie B.....	196

Conclusion générale du Chapitre 3	197
Points clés du Chapitre 3.....	197

Préambule du chapitre 3

Ce chapitre porte sur la recherche et l'étude d'une synergie entre un retardateur de flamme conventionnel, l'ammonium polyphosphate (APP) et des additifs de natures différentes. La sépiolite qui est une charge minérale nanométrique sera testée tout d'abord avec l'APP à différents taux, puis la lignine qui est une charge organique biosourcée. La problématique est multiple : il s'agit de déterminer si une synergie entre l'APP et l'additif est présente, de déterminer le taux optimal entre les deux constituants afin d'avoir la meilleure ignifugation possible et de comprendre les mécanismes et réactions en jeu. Ces différents constituants sont non-halogénés (Directive européenne 2002/95/CE, RoHS I), non-toxiques, non-polluants. Les effets des systèmes retardateurs de flamme (RF) sur la stabilité thermique des biocomposites et sur leurs comportements au feu ainsi que leurs résidus seront étudiés. De plus, les différentes techniques de mise en œuvre ainsi que les techniques de caractérisation relatives à ces matériaux seront présentées dans ce chapitre. Cette étude sur la mise au point de systèmes retardateurs de flamme constituera la première partie de ce chapitre. La seconde partie se focalisera sur l'amélioration d'un système RF sélectionné (déterminé dans la partie A) avec notamment la substitution de certains constituants et l'usage de la fabrication additive pour certaines compositions. L'APP sera substitué par un APP micro-encapsulé avec une résine mélamine-formaldéhyde et la lignine sera substituée par de la lignine phosphorylée (cf. Chapitre 2).

La partie A de ce chapitre concerne la détermination d'une synergie RF/additif, et fait l'objet d'un article paru dans le journal *Materials* (MDPI) sous la référence : V. Carretier et al., Influence of Sepiolite and Lignin as Potential Synergists on Flame Retardant Systems in Polylactide (PLA) and Polyurethane Elastomer (PUE) *Materials* 2020, 13, 2450. DOI : 10.3390/ma13112450.

Partie A - Recherche de synergies pour l'ignifugation du PLA

1. Introduction

L'objectif ici est d'établir et d'étudier des synergies sur des propriétés de réaction au feu entre un retardateur de flamme conventionnel l'APP et une charge minérale ou organique qui seront incorporés dans un biocomposite à matrice PLA.

Les biocomposites tendent à être de plus en plus utilisés du fait de leur faible impact sur les ressources naturelles. Le marché des biocomposites continue de s'accroître avec une prévision de production annuelle dans le domaine de l'automobile, du transport et de l'ameublement de 580 000 tonnes en 2028 [261]. Il est donc nécessaire de concevoir des biocomposites qui peuvent respecter notamment les normes de sécurité incendie. Dans ce chapitre, des agents de synergie potentiels dans des systèmes retardateurs de flamme appliqués au PLA seront évalués.

Deux composés différents seront étudiés comme agent de synergie (*cf.* Chapitre 1 section 2.2 page 46) avec de l'ammonium polyphosphate. Il s'agira de la sépiolite qui est une charge minérale et de la lignine qui est un composé organique. Le comportement au feu de ces différents systèmes dans le PLA sera caractérisé via des mesures par ATG, cône calorimétrie et microcalorimétrie. Le mécanisme de réaction sera également étudié, notamment par la caractérisation de résidus d'essai au cône calorimètre. L'amélioration du comportement au feu sera évaluée suivant la diminution du pic de débit calorifique (pHRR), de l'énergie totale dégagée (THR), ainsi qu'en fonction de la promotion et de la cohésion du char formé. Ici seront également présentées des hypothèses quant au mécanisme réactionnel entre l'APP et la lignine.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux

La matrice polymère utilisée est un PLA, référencé Ingeo 3251D (NatureWorks). La T_g est de 55–60 °C, la T_f est de 188–210 °C, son MFI est de 80 g/10 min (210 °C, 2,16 kg) et sa densité est de 1,24 g/cm³. Le polyphosphate d'ammonium utilisé est l'Exolit AP423 de Clariant, il contient 31 %m de phosphore et son diamètre médian est de 9 µm. La sépiolite utilisée est la S9 Pangel fournie par Tolsa. La lignine utilisée est une lignine commerciale alcaline à faible taux de sulfonate fournie par Sigma Aldrich et avec un diamètre médian de 50 µm. Tous les produits ont été utilisés sans modification ou purification.

2.2. Elaboration des biocomposites

Les biocomposites ont été mis en œuvre avec une extrudeuse bi-vis co-rotative Clextral de 1200 mm. Avant chaque extrusion, les différents composants sont séchés 24 h dans une étuve à vide et à 60 °C pour le PLA (température de transition vitreuse T_g) et dans une étuve à 80 °C pour les charges. Les conditions d'extrusion sont les mêmes pour chaque formulation. La température du fourreau est réglée de 80 °C (entrée matrice) à 210 °C (buse). La vitesse de rotation des vis est réglée à 250 tr/min et le fourreau est mis sous vide afin d'éviter d'hydrolyser le PLA avec l'humidité présente dans l'air.

Les formulations biocomposites obtenues sont mis en forme de plaques de dimensions 100×100×4 mm³ en utilisant une presse à injecter Krauss-Maffei avec une force de fermeture de 50 tonnes. Le profil de température est de 40 °C pour le moule et de 180° C à 200 °C pour la vis.

Le Tableau 3-1 montre les différentes formulations et le ratio des constituants pour chacune d'entre-elles. Une quantité constante de charges de 20 %m a été choisie et maintenue pour chaque formulation. Il est à noter qu'une substitution complète de l'APP par la lignine ou la sépiolite (S9) n'était possible ou souhaitable du fait des difficultés à utiliser les procédés d'élaboration et de la perte en stabilité thermique due à une dégradation hydrolytique durant ces procédés. Ainsi, la recherche de synergie s'est faite uniquement sur des substitutions partielles.

Tableau 3-1 : Liste des formulations des biocomposites

Echantillons	APP %m	Sépiolite %m	Lignine %m
PLA	-	-	-
PLA1	20	-	-
PLA2	17	3	-
PLA3	15	5	-
PLA4	12	8	-
PLA5	17	-	3
PLA6	15	-	5
PLA7	12	-	8

2.3. Caractérisations des biocomposites

2.3.1. Caractérisation de la stabilité thermique

La stabilité thermique a été caractérisée en effectuant une analyse thermogravimétrique avec un appareil Setaram SETSYS Evolution. Les mesures ont été faites dans une gamme de températures allant de 30 à 900 °C avec une rampe de 10 °C/min sous atmosphère inerte (N₂). Le débit de gaz est de 40 mL/min. La masse des échantillons est autour de 12 mg. La température initiale de décomposition (T_{on-set}) a été mesurée à 5 % de perte de masse et la température de dégradation maximale a été mesurée en utilisant le pic de dTG. La masse de résidu a été mesurée à 900 °C.

La dégradation thermique des différents biocomposites a été étudiée en utilisant un microcalorimètre (Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter (PCFC)) de Fire Testing Technology. Le PCFC a été développé par R. Lyon et R. Walters [262] afin d'étudier la dégradation thermique à l'échelle microscopique. Les échantillons ont tous une masse d'environ 5 mg. Ils ont été pyrolysés avec une rampe de température de 1 °C/s. Les gaz de pyrolyse issus de la dégradation thermique sont acheminés dans une chambre de combustion par un gaz inerte (N₂) et ils sont combinés avec de l'oxygène dans un four réglé à une température élevée afin de forcer l'inflammation et avoir une combustion complète. Cette technique permet de mesurer le débit calorifique (HRR) en fonction de la température et l'énergie totale dégagée qui n'est autre que l'aire sous la courbe du débit calorifique.

2.3.2. Caractérisation du comportement au feu

Un cône calorimètre (Figure 3-1) de Fire Testing Technology a été utilisé afin d'évaluer le comportement au feu des biocomposites. Des échantillons sous forme de plaque de dimensions

100x100x4 mm³ ont été mis en position horizontale sous un cône radiant. L'irradiance est réglée à 50 kW/m² et la distance cône-échantillon est de 25 mm. Le débit d'air est fixé à 24 L/s. Le débit calorifique est mesuré en fonction du temps. Le temps d'ignition (TTI), l'énergie totale dégagée (THR) et la valeur maximale du taux moyen de chaleur émise (MARHE) sont mesurés. Les courbes présentées sont des courbes moyennes entourées de leurs écart-types. Afin de faciliter la lecture certaines courbes sont coupées. Elles permettent principalement de se rendre compte des phénomènes et des évolutions du comportement au feu au cours du temps. Les résultats dans les tableaux sont les résultats moyens des essais.

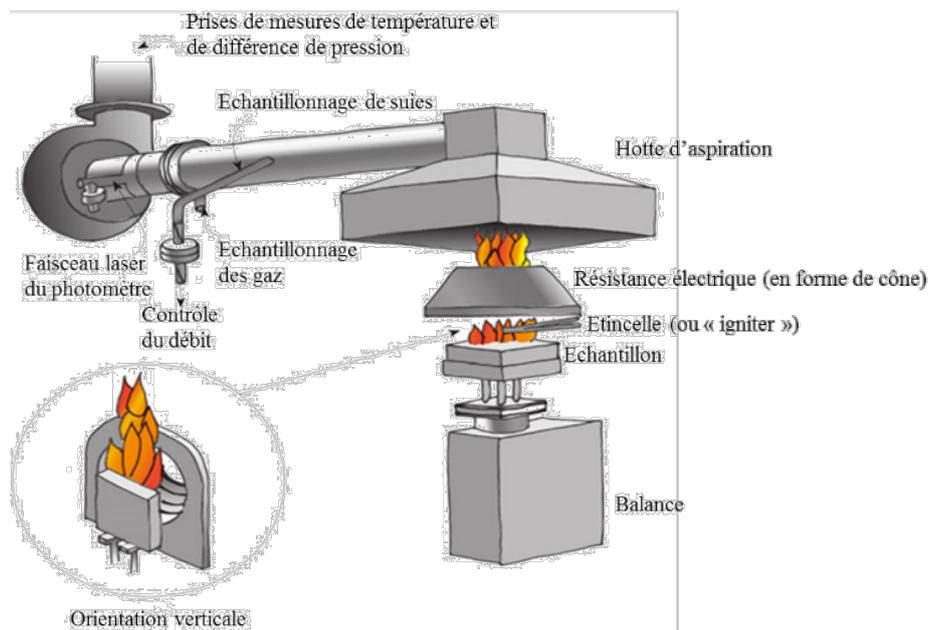


Figure 3-1 : Schéma d'un essai au cône calorimètre [263]

2.3.3. Caractérisation des résidus d'essais au cône calorimètre

Les résidus issus des essais au cône calorimètre sont analysés par Diffraction des Rayons X (DRX) afin de comprendre le mécanisme de réaction au feu. Les diffractogrammes sont obtenus avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. L'angle 2θ (°) varie de 5° à 70° avec un faisceau de rayon X de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (Cu K α).

2.3.4. Caractérisation de la localisation des constituants du système retardateur de flamme

Un protocole inspiré de travaux précédemment effectués au laboratoire [264] a été mené afin de caractériser la localisation des différents constituants dans le composite suite à l'essai au feu et donc leur migration lors de la décomposition du biocomposite. Cela permet également d'observer une éventuelle formation de barrière protectrice. Des échantillons de chaque formulation sous la forme de plaques de dimensions 40x40x4 mm³ (issu de la découpe de plaque injectée pour essai au cône calorimètre de dimensions 100x100x4 mm³) ont été exposés au cône calorimètre. L'irradiance est de 50 kW/m² et la distance au cône est de 25 mm. Les temps d'exposition sont 0 s, 10 s, 20 s et 30 s. Les échantillons dégradés sont ensuite cryofracturés et découpés afin de pouvoir observer leur section sous MEB et d'effectuer une analyse élémentaire par EDX. L'analyse se fait sur 6 zones par échantillon allant de la face non exposée à la face exposée au cône comme indiqué par la Figure 3-2. La sixième zone d'analyse EDX est plus petite et localisée dans la zone externe où il peut y avoir formation d'une structure intumescence. Les surfaces supérieures et inférieures sont également analysées, elles sont respectivement nommées dessus et dessous. Enfin le ratio P/C est calculé pour chaque zone ainsi que le ratio Si/C dans le cas des formulations utilisant la sépiolite.

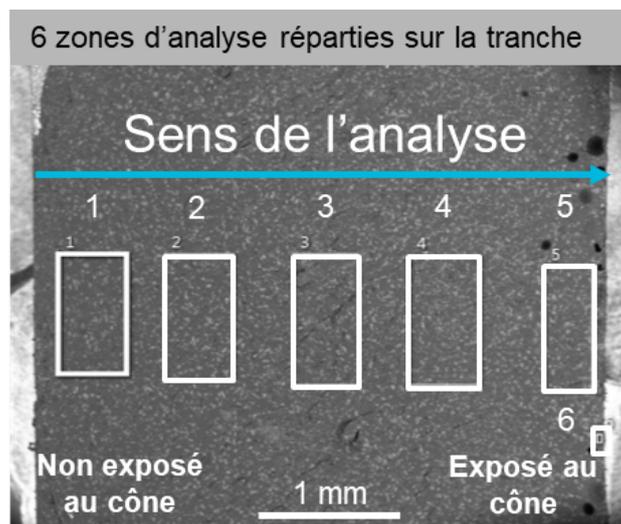


Figure 3-2 : Schéma de l'acquisition de données pour la caractérisation de la localisation des constituants pour un échantillon

3. Résultats et discussion

3.1. Système utilisant uniquement l'APP

Le système PLA1 est le biocomposite utilisant uniquement de l'APP. La Figure 3-3 représente les courbes obtenues par ATG (sous atmosphère inerte, N₂) des systèmes PLA, PLA1 et de l'APP. Le Tableau

3-2 rassemble les données principales obtenues par ces ATG. Le PLA se décompose totalement en une unique étape avec un résidu proche de 0 % avec une T_{on-set} de 338 °C. La température de décomposition maximale est de 367 °C. Le biocomposite PLA1 se décompose également en une seule étape avec une T_{on-set} de 326 °C ce qui est plus faible que pour le PLA. La T_{max} est de 355 °C ce qui est également plus faible que pour le PLA. Cette diminution de température est liée à l'ajout d'APP qui en se décomposant va réagir avec le PLA pour former un char.

Cayla *et al.* [85] concluent que l'interaction entre le PLA et l'APP est faible avec un taux de résidu de 5 % (à 500 °C) pour une incorporation de 10 %m d'APP (Exolit 422, Clariant), donc aucune formation de résidu stable. Toutefois, dans le cas de PLA1 (PLA avec de l'Exolit 423), la masse de résidu attendue pour 20 %m d'APP est de 4,7 %m à 900 °C. Or l'ATG montre qu'à 900 °C, PLA1 a une masse de résidu de 11,3 % ce qui prouve qu'il y a une interaction entre l'APP et le PLA avec la formation de résidu stable dans le cas de ce mélange.

Dans l'étude de Zhao [106] la décomposition de l'APP dans le PLA (*cf.* Chapitre 1 2.3.1 page 49) a été décrite :

1. L'acide phosphorique réagit avec des groupements fonctionnels du PLA et forme des esters phosphates qui sont instables.
2. Ces esters peuvent former un char en se déshydratant.

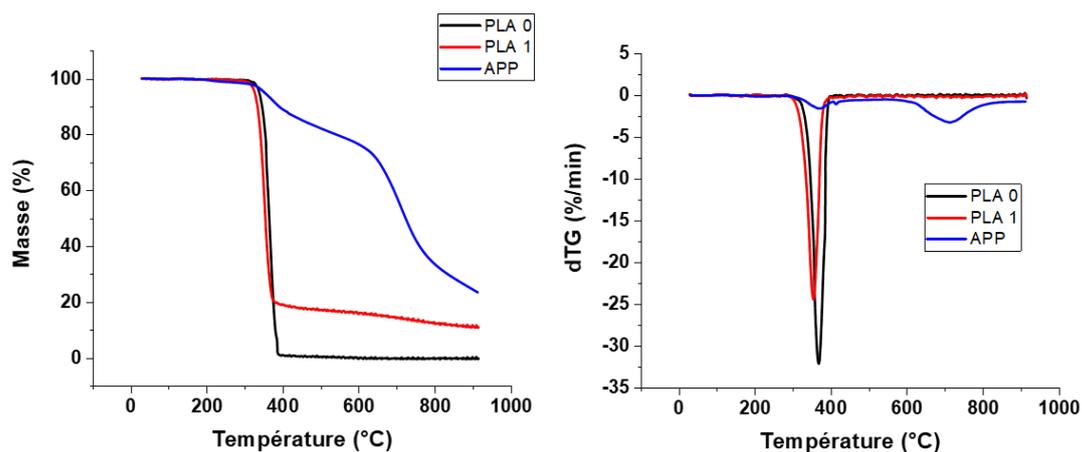


Figure 3-3 : ATG de biocomposites utilisant uniquement de l'APP (N_2 , 10 °C/min)

Tableau 3-2 : Données ATG de biocomposites utilisant uniquement de l'APP (N₂, 10 °C/min)

Echantillons	Ton-set	Tmax	Residu théorique A 900 °C	Résidu expérimental A 900 °C
	°C	°C	%	%
PLA	338	367	-	0
PLA1	326	355	4,7	11,3
APP	353	714	-	23,4

Les analyses par PCFC du PLA et de PLA1 sont présentées en Figure 3-4 et les données relatives à ces mesures sont présentées dans le Tableau 3-3. La dégradation du biocomposite est décalée à plus faible température du fait de l'addition d'APP. Le pHRR et le THR du PLA sont également réduits par cet ajout. Cependant, la masse de PLA est réduite à 80 %m ce qui ne nous permet pas de déterminer s'il y a une réelle interaction entre le PLA et l'APP car cette amélioration de comportement peut être liée à la diminution de la quantité de combustible – ici le PLA.

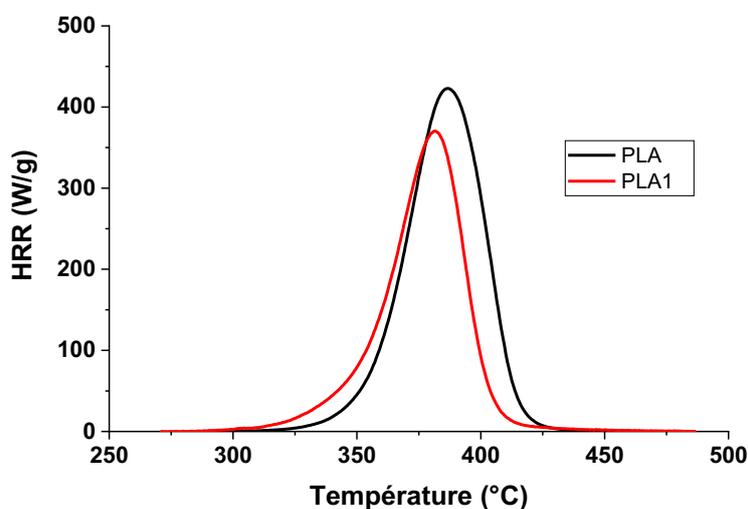


Figure 3-4 : Mesure par PCFC de biocomposites utilisant uniquement de l'APP

Tableau 3-3 : Résultats des mesures au PCFC de biocomposites utilisant uniquement de l'APP

Echantillons	pHRR	Température du pHRR	THR
	W/g	°C	kJ/g
PLA	432	387	17,8
PLA1	370	381	13,9

Les courbes représentant les principaux résultats obtenus avec les essais au cône calorimètre sur le PLA et PLA1 sont montrées dans la Figure 3-5. Les principaux résultats de ces essais sont présents dans le Tableau 3-4. L'ajout d'APP augmente le TTI de 15 s. Le pic de débit calorifique est réduit de 57 % (295 kW/m²). La courbe de débit calorifique (HRR) montre que PLA1 possède un premier pic (le pHRR) qui est suivi d'un plateau entre 125 et 150 kW/m². Cela montre la formation d'un char qui a été constitué rapidement. Cependant un deuxième pic est visible à partir de 300 s ce qui signifie que le char formé est fracturé. Cela induit un échappement des gaz issus de la pyrolyse et le matériau imbrûlé est exposé au cône radiant (source de chaleur). Néanmoins, le MARHE est largement réduit, ce qui montre une certaine cohésion pour le char qui a été formé. Le PLA est totalement décomposé lors des essais au cône calorimètre, il n'y a pas de formation de char. La perte de masse reste la même pendant 100 s entre PLA pur et PLA1, ce qui signifie que durant ce laps de temps le char ne parvient pas à se former ou à isoler le matériau. La masse de résidu de PLA1 est de 10,5 %. L'APP semble interagir avec le PLA avec notamment la formation d'une structure charbonnée.

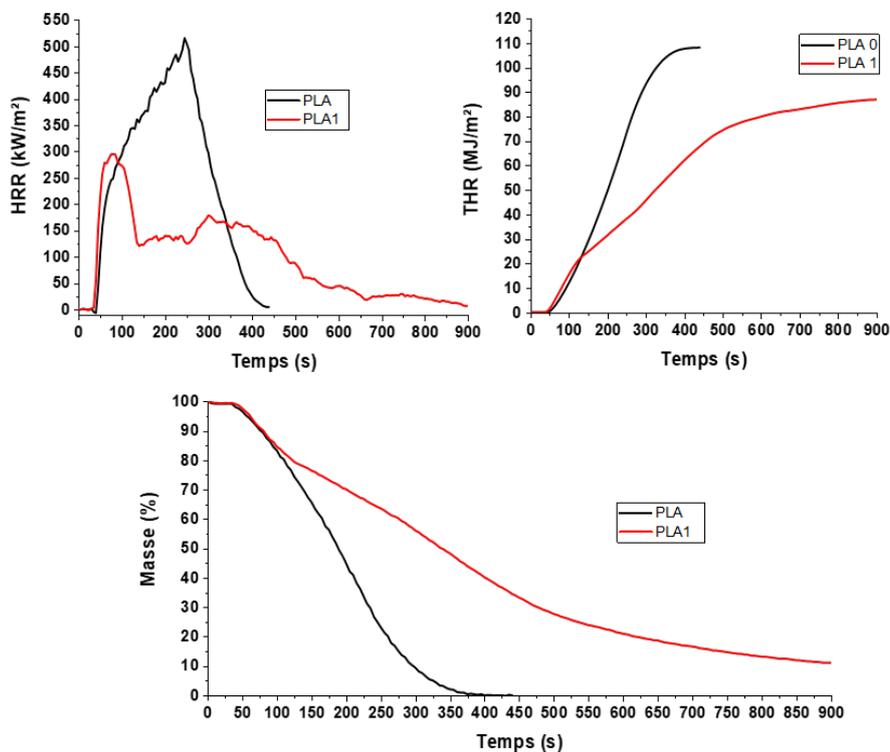


Figure 3-5 : Courbes obtenues par cône calorimètre pour des biocomposites utilisant de l'APP

Tableau 3-4 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant de l'APP

Echantillons	TTI s	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	MARHE kW/m ²	Résidu %
PLA	33	516	108	311	0
PLA1	49	295	87	172	10,5

L'ajout d'APP implique une dégradation à plus basse température. Cependant, même si la dégradation du matériau démarre à plus faible température, la formation de char va rapidement protéger la phase condensée et améliorer le comportement au feu.

Il est intéressant de combiner l'APP avec une autre charge qui pourrait avoir une synergie avec celui-ci et donc apporter une amélioration au système RF. Dans le cas d'un matériau qui doit avoir un impact réduit sur l'environnement, une charge minérale telle que la sépiolite présente à l'état naturel sous forme nanométrique sera étudiée.

3.2. Systèmes combinant l'APP et la sépiolite

Les biocomposites utilisant les systèmes composés d'APP et de sépiolite S9 (nommés PLA2/3/4) seront comparés au PLA et au système PLA1. Les ATG (sous atmosphère N₂) des biocomposites sont présentées en Figure 3-6 et les données relatives à ces analyses sont présentes dans le Tableau 3-5. L'ATG de la S9 montre que la charge perd principalement de l'eau (environ 10 %m), ce qui semble pénalisant dans le cas du PLA car cela peut enclencher une réaction d'hydrolyse à chaud. On peut également observer que plus la quantité de S9 augmente plus la T_{on-set} a tendance à diminuer et la T_{max} à augmenter légèrement. La masse de résidu expérimental augmente avec l'ajout de S9 ce qui est logique a priori, compte tenu de la stabilité thermique du minéral. Cependant, la masse théorique calculée est toujours plus faible que la masse réelle à la fin de l'expérimentation ce qui peut résulter d'interactions spécifiques entre les composants. Dans la littérature, il a été observé par Hapuarachchi *et al.* [265] que la sépiolite diminue légèrement la T_{on-set}. Ces auteurs expliquent également que la sépiolite offre une protection au PLA du fait de la nanodispersion des aiguilles ce qui protégerait la matrice. De plus, la sépiolite pourrait emmagasiner de la chaleur et la redistribuer dans le PLA. Ceci ne correspond pas aux résultats observés car la dTG n'augmente pas quand le taux de sépiolite est plus élevé. La diminution de la T_{on-set} peut être en fait attribuée au grand nombre de groupements OH à la surface de la sépiolite, ce qui peut provoquer une hydrolyse à chaud [266].

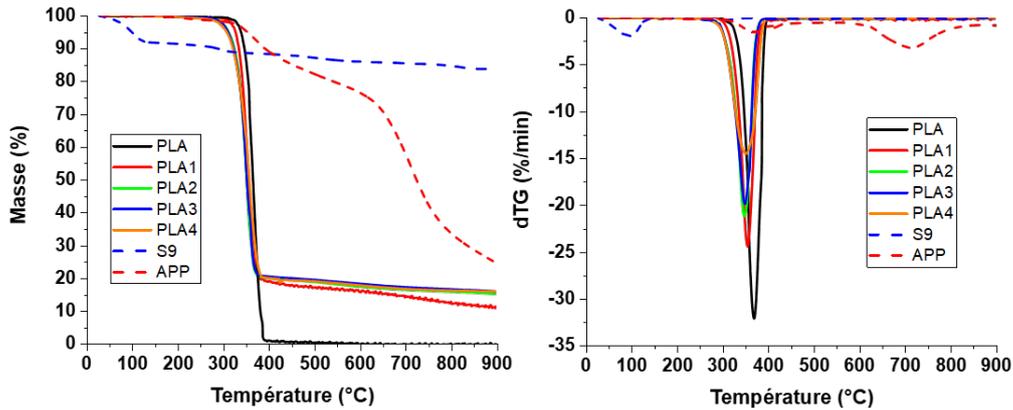


Figure 3-6 : Courbes ATG des biocomposites utilisant le système APP/S9 (N₂, 10 °C/min)

Tableau 3-5 : Résultats d'ATG des biocomposites utilisant de système APP/S9 (N₂, 10 °C/min)

Echantillons	Ton-set	Tmax	Résidu théorique A 900 °C	Résidu expérimental A 900 °C
	°C	°C	%	%
PLA	338	367	-	0
APP	353	714	-	23,4
S9	100	294	-	83,8
PLA1	326	355	4,68	11,3
PLA2	311	347	6,49	14,8
PLA3	310	349	7,7	15,1
PLA4	307	352	9,51	15,4

Les analyses PCFC des systèmes APP/S9 sont présentées en Figure 3-5 et les données sont présentes dans le Tableau 3-6. La diminution du pHRR est liée à l'augmentation de la quantité de S9 dans les biocomposites. La formulation PLA3 a une température du pHRR plus faible que les autres formulations. L'ajout de sépiolite ne parvient pas à diminuer le THR qui a même tendance à légèrement augmenter et ne parvient pas à augmenter la température de pHRR qui stationne autour de 380 °C.

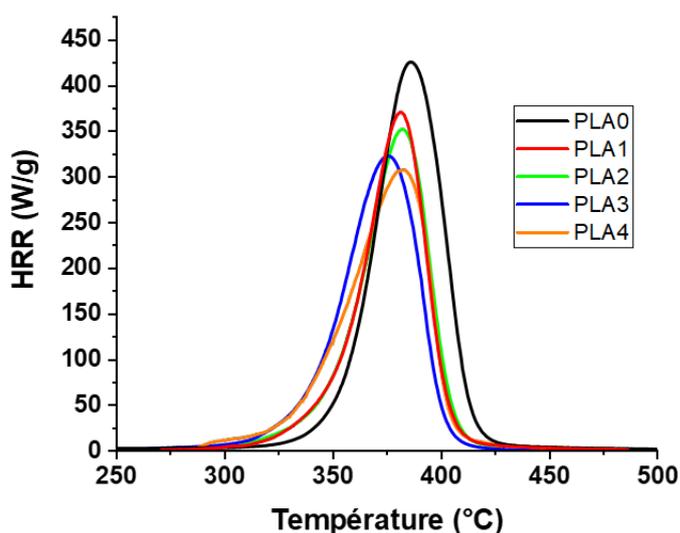


Figure 3-7 : Courbes PCFC des biocomposites utilisant le système APP/S9

Tableau 3-6 : Résultats PCFC des biocomposites utilisant le système APP/S9

Echantillons	pHRR	Température du pHRR	THR
	W/g	°C	kJ/g
PLA	432	387	17,8
PLA1	370	381	13,9
PLA2	351	382	14,2
PLA3	322	375	14,4
PLA4	307	383	14,1

Les courbes d'essais au cône calorimètre des formulations PLA2, PLA3 et PLA4 sont présentées en Figure 3-8 et les données relatives à ces essais sont reportées dans le

Tableau 3-7. La courbe de HRR présente de manière notable un optimum pour le ratio APP/S9. En effet, la formulation PLA2 possède un pHRR de 192 kW/m² qui est le plus faible pour cette série de biocomposites. La valeur de l'énergie totale libérée (THR) est également la plus faible. Le MARHE est le plus bas ce qui conduit à supposer que le char formé est plus cohésif, ce qui est conforté par la présence d'un deuxième pic plus faible et décalé dans le temps. Cette formulation est donc celle qui produit du char le plus rapidement et forme le char le plus cohésif. Enfin, la quantité de résidu est la plus élevée. Il semble donc que la diminution de la concentration d'APP au bénéfice de l'augmentation

de S9 ne soit pas bénéfique pour le comportement au feu du PLA au-delà d'un certain ratio. Dans la littérature, il a été montré que la sépiolite est la mieux dispersée dans une matrice (PMMA) ce qui induit un meilleur effet barrière lors de la réaction au feu [267] et il a également été montré que la sépiolite présentait une bonne dispersion dans le PLA. De plus, W. He *et al.* [80] expliquent que la sépiolite ne peut pas être un retardateur de flamme efficace utilisée seule, il faut qu'elle soit associée avec des retardateurs de flamme « conventionnels » comme l'APP.

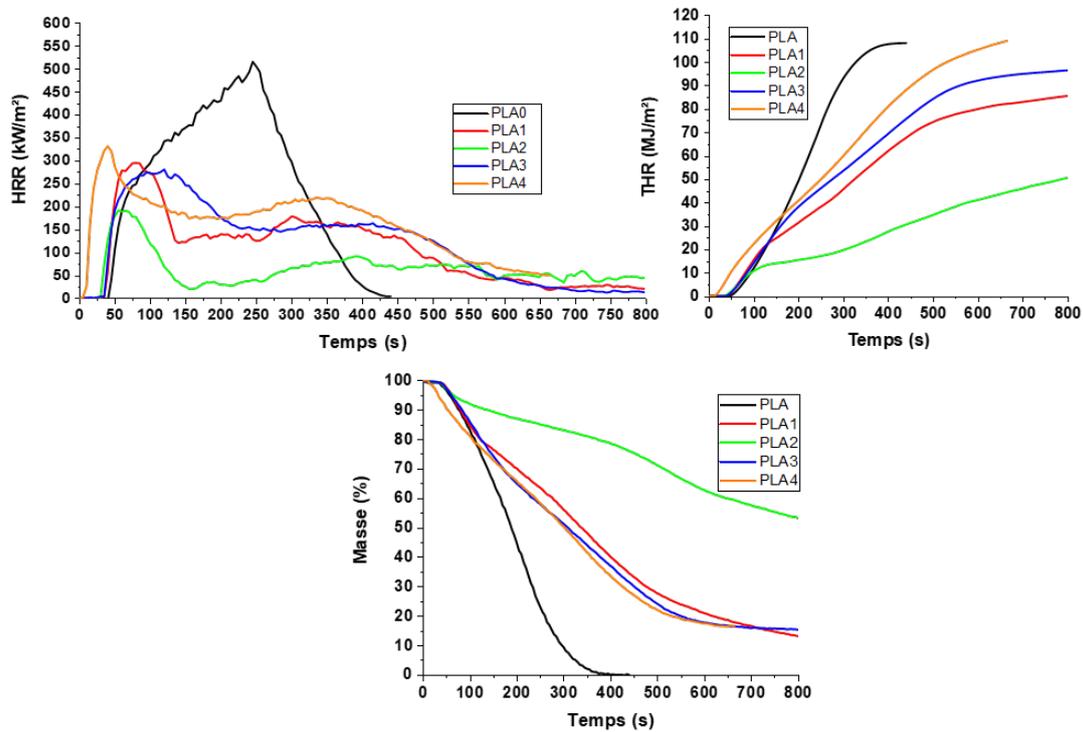


Figure 3-8 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/S9

Tableau 3-7 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/S9

Echantillons	TTI	pHRR	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	MJ/m ²	kW/m ²	%
PLA	33	516	108	311	0
PLA1	49	295	87	172	10,5
PLA2	30	192	69	109	17,2
PLA3	33	281	97	192	14,9
PLA4	11	331	109	226	16,3

La Figure 3-9 montre les diffractogrammes obtenus par DRX sur les résidus des formulations PLA2, PLA3 et PLA4. Différents composés cristallins issus d'une réaction entre l'acide phosphorique de l'APP et le magnésium (Mg) ou le silicium (Si) de la S9 sont présents suivant le ratio APP/S9 introduit dans le biocomposite. Il a été observé que la formation de structure cristalline s'effectue pour des ratio APP/S9 précis [96,268,269]. La structure carbonnée formée pour PLA2 est composée de structures cristallines qui pourraient renforcer mécaniquement la partie carbonnée du résidu lors de la réaction au feu. Ainsi, le composé SiP_2O_7 est détecté dans les résidus de PLA2, ce qui est également le cas dans la littérature [268]. Dans le résidu de PLA2, il y a aussi la présence de phosphate de magnésium ($\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), ce composé est également présent dans des diffractogrammes de formulation PBS/APP/sepiolite/lignine (80/6,7/6,7/6,7 %m) [96] ou dans des formulations PVA/APP/S9 (80/17/3 %m) [269]. La formulation PLA 3 présente aussi des structures cristallines mais en plus faible quantité par rapport à PLA2. La formulation PLA4 quant à elle ne présente aucune structure cristalline identifiable. Plus le char présente des structures cristallines (PLA2) plus le char est cohésif et efficace avec une réduction du MARHE.

Ces composés peuvent participer au fait que le char est plus compact [80,96,268] (cf. Figure 3-19, page 169) et plus stable [128]. Il a été observé dans la littérature que le char formé par un RF phosphoré et de la sépiolite est intumescent, grâce à la formation de nombreuses liaisons et de structures aromatiques [124]. Dans le cas présent, le char est moins intumescent mais il semble beaucoup plus compact visuellement.

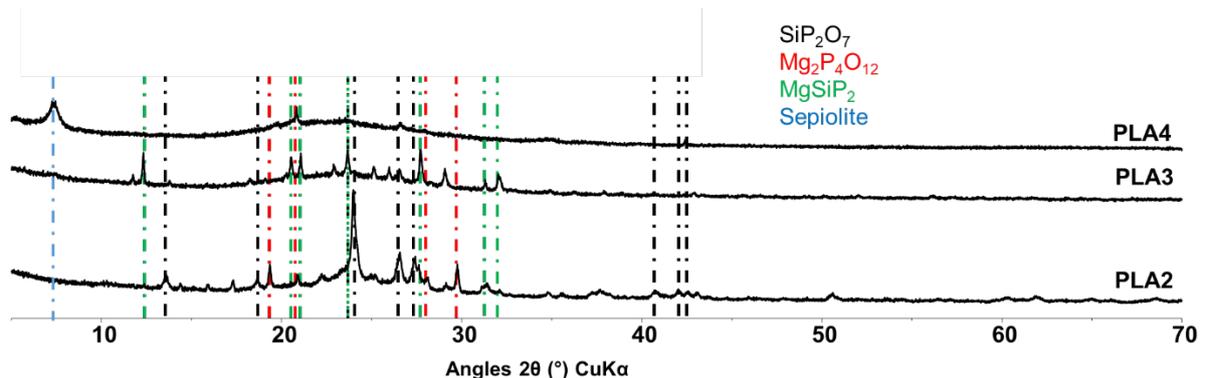


Figure 3-9 : Diffractogrammes des résidus issus des formulations PLA2, PLA3 et PLA4

Les résultats d'analyse par EDX du ratio de concentration en phosphore sur la concentration en carbone (P/C) dans la section de l'échantillon et à différents temps d'exposition au cône sont présentés en Figure 3-10. Les résultats montrent qu'à 10 s d'exposition au cône radiant, le ratio P/C (%) ne varie pas, voire diminue en surface. Le fait qu'il y ait une diminution pourrait probablement être lié au passage du phosphore en phase gazeuse. Dans le cas de PLA1, le taux relatif du phosphore

augmente dans la zone proche de la zone exposée, alors qu'il reste inchangé sur la surface exposée. A 30 s d'exposition c'est la surface supérieure qui présente une légère augmentation du taux étudié. PLA2 présente une augmentation du ratio P/C à 20 et 30 s au voisinage de la surface exposée. Dans le cas de PLA3 le ratio augmente fortement à 30 s d'exposition. Pour PLA4, le ratio augmente à 20 s mais pas à 30 s. L'augmentation du ratio P/C montre que le phosphore devient plus concentré au niveau de la surface des biocomposites et donc dans la zone de carbonnement. Ceci peut s'expliquer soit par sa migration, soit par la décomposition du polymère avec ablation au voisinage de la surface exposée. Cette technique d'analyse a cependant des limites. L'immersion dans l'azote liquide (pour la cryofacture) endommage la surface exposée et arrache le char ou la structure formée. La formulation PLA2 est celle qui montre l'augmentation de phosphore dès 20 s ce qui peut expliquer pour celle-ci la formation d'une structure phosphorée dès le début de l'exposition au cône.

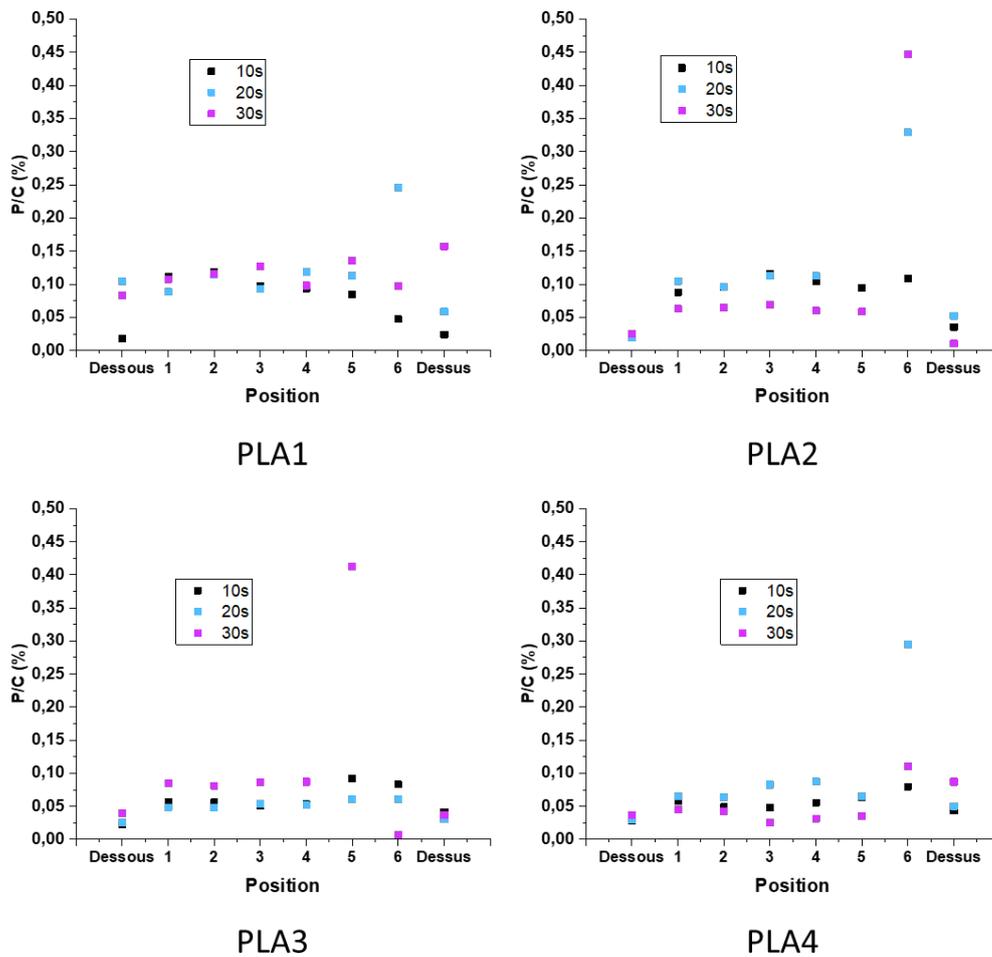


Figure 3-10 : Résultats d'analyse EDX pour le ratio P/C pour les formulations PLA1, PLA2, PLA3, PLA4

La Figure 3-11 présente les analyses EDX relatives au ratio de concentration de silicium (de la sépiolite) sur la concentration en phosphore dans la section des échantillons à différents temps

d'exposition au cône. Seule la formulation PLA2 montre une réelle augmentation du taux relatif de silicium après 30 s d'exposition. Les autres biocomposites ne présentent pas de réelles augmentations du taux Si/C. En rapprochant les résultats de l'analyse EDX pour le phosphore et le Si avec les diffractogrammes de la Figure 3-9, il est visible que l'augmentation des ratios P/C et Si/C au niveau de la zone d'exposition peut être reliée à la formation de structures cristallines contenant du Si, du Mg (cf. Figure 3-9) et du P et formant une barrière protectrice pour le biocomposite PLA2.

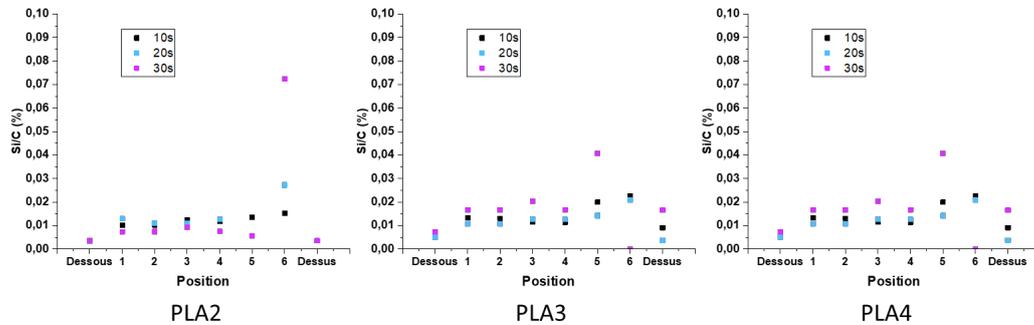


Figure 3-11 : Résultats d'analyse EDX pour le ratio Si/C pour les formulations PLA2, PLA3, PLA4

L'ajout de sépiolite apporte une action bénéfique sur la réaction au feu avec la diminution du débit calorifique et du THR au cône calorimètre dans le cas de l'optimum pour le ratio APP/S9 de 17/3 %m (PLA2). Enfin, d'après les autres expérimentations (ATG et PCFC), un effet de dilution de la matrice polymère est à considérer et il semble même y avoir une détérioration de la stabilité thermique du fait de la libération d'eau adsorbée et d'eau de constitution de la sépiolite, ce qui est à même d'induire une hydrolyse à chaud du PLA.

3.3. Systèmes combinant l'APP et la lignine

L'APP est ici combiné avec une charge organique, la lignine. La lignine est décrite dans la littérature comme un agent de charbonnement (cf. Chapitre 1 section 3.2.3 page 66). Ce comportement va être vérifié et le taux optimal sera recherché dans le cas de systèmes PLA/APP/Lig.

La Figure 3-12 et le Tableau 3-8 présentent les différentes ATG des biocomposites utilisant le système APP/Lig. Les biocomposites composés d'APP et de lignine se décomposent en une seule étape. Les ATG de PLA1 et PLA5 présentent les mêmes températures caractéristiques. Toutes les compositions montrent une plus grande quantité de résidu expérimental que le calcul théorique avec un maximum d'écart pour PLA5. Ceci peut traduire une synergie entre les composants. Pour les forts taux en lignine, la T_{on-set} et T_{max} sont abaissées ce qui peut découler de la perte d'eau de la lignine, qui entraînerait – comme dans le cas des systèmes APP/S9 – une hydrolyse à chaud du biocomposite. Cette

réaction a pour effet de diminuer la stabilité thermique du matériau [270]. Il est également à noter que plus la masse de lignine augmente, plus la masse de résidu diminue.

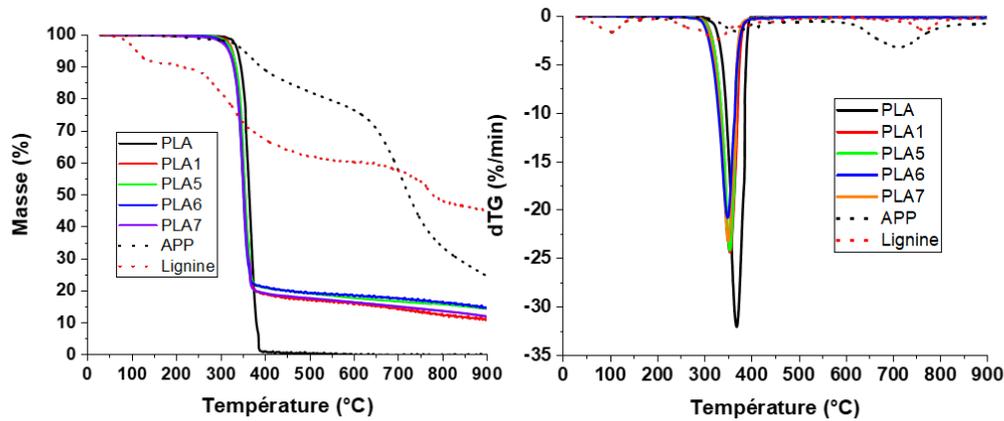


Figure 3-12 : Courbes ATG des biocomposites utilisant le système APP/Lig (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Tableau 3-8 : Résultats d'ATG des biocomposites utilisant le système APP/Lig (N_2 , $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)

Echantillons	Ton-set	Tmax	Résidu théorique A 900 °C	Résidu expérimental A 900 °C
	°C	°C	%	%
PLA	338	367	0	0
APP	353	714	23.4	23.4
Lignine	110	327	44.6	44.6
PLA1	326	355	4.68	11,3
PLA5	326	355	5.32	15.6
PLA6	319	351	5.74	14.2
PLA7	319	351	6.38	13.6

Les courbes obtenues par PCFC des biocomposites sont présentées Figure 3-13 et Tableau 3-9. Les résultats montrent l'influence du ratio APP/Lig car la diminution du pHRR est plus importante pour PLA5 (ratio APP/Lig plus élevé) que pour PLA6 et PLA7 même si une nette diminution est visible pour ces derniers aussi.

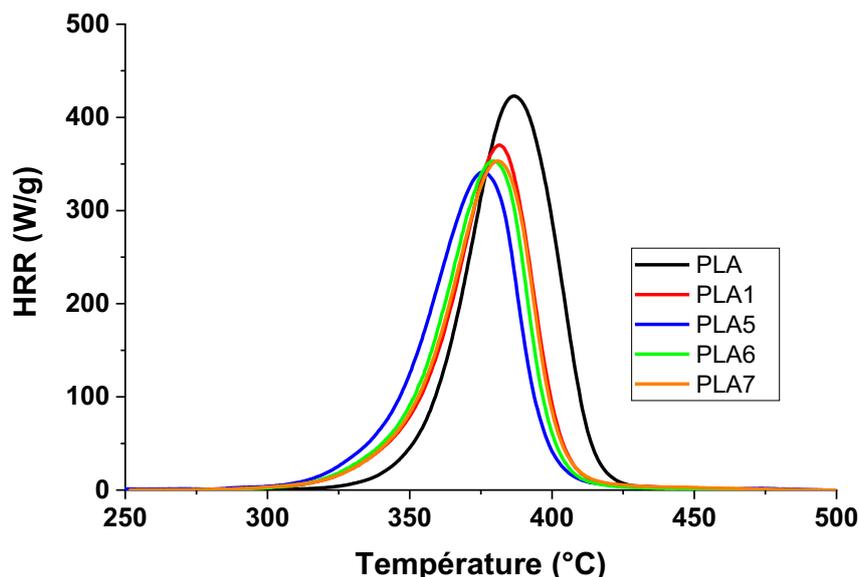


Figure 3-13 : Courbes PCFC des biocomposites utilisant le système APP/Lig

Tableau 3-9 : Résultats PCFC des biocomposites utilisant le système APP/Lig

Echantillons	pHRR	Température du pHRR	THR
	W/g	°C	kJ/g
PLA	432	387	17.8
PLA1	370	381	13.9
PLA5	341	375	14.3
PLA6	355	378	13.8
PLA7	353	381	14

Les courbes obtenues avec les essais au cône calorimètre sont présentées en Figure 3-14 et les principaux résultats sont rassemblés dans le Tableau 3-10. L'incorporation de lignine apporte une amélioration de la réaction au feu, exceptée dans le cas de PLA7. Un optimum du ratio APP/Lig est constaté et correspond à la formulation PLA5 avec un ratio de 17/3. Cette formulation montre les plus faibles pHRR et MARHE. Le char formé est plus cohésif et il se forme plus rapidement avec de surcroît une masse de résidu plus importante. Il peut être également considéré qu'il soit plus cohésif. Cependant, aucune structure cristalline n'a été trouvée par DRX. Quand la quantité de lignine augmente pour le ratio APP/Lig, la performance du système intumescent est moins satisfaisante. La diminution de la quantité d'APP réduit la quantité de NH₃ dégagé et la quantité d'acide phosphorique

susceptible de réagir avec la lignine et le PLA. De plus, une quantité plus élevée de lignine augmente la quantité de combustible. La lignine permet pour certaines formulations d'améliorer le comportement au feu, cependant le TTI est drastiquement impacté, les biocomposites s'enflamment plus rapidement. D'après Réti *et al.* [17], le biocomposite PLA/APP/LIG (60/30/10 %m) présente une augmentation du TTI pour des essais au cône sur des plaques de dimension 100x100x3 mm³ avec une irradiance de 35 kW/m². Cela pourrait être expliqué par un pourcentage trop élevé d'APP dans le système retardateur de flamme, comme le montre Prieur [107] qui note un décalage du TTI de +52 s pour une formulation PLA/APP (70/30 %m) vis-à-vis de l'APP seul. Enfin, ce dernier montre également que le ratio d'APP/Lig de 22,5/7,5 %m (70 %m de PLA) est optimal pour une réduction de pHRR et THR. La quantité de résidu est également importante (66 %m). La combinaison APP/Lig permet la production d'une grande quantité de résidu (char) [85,107,180].

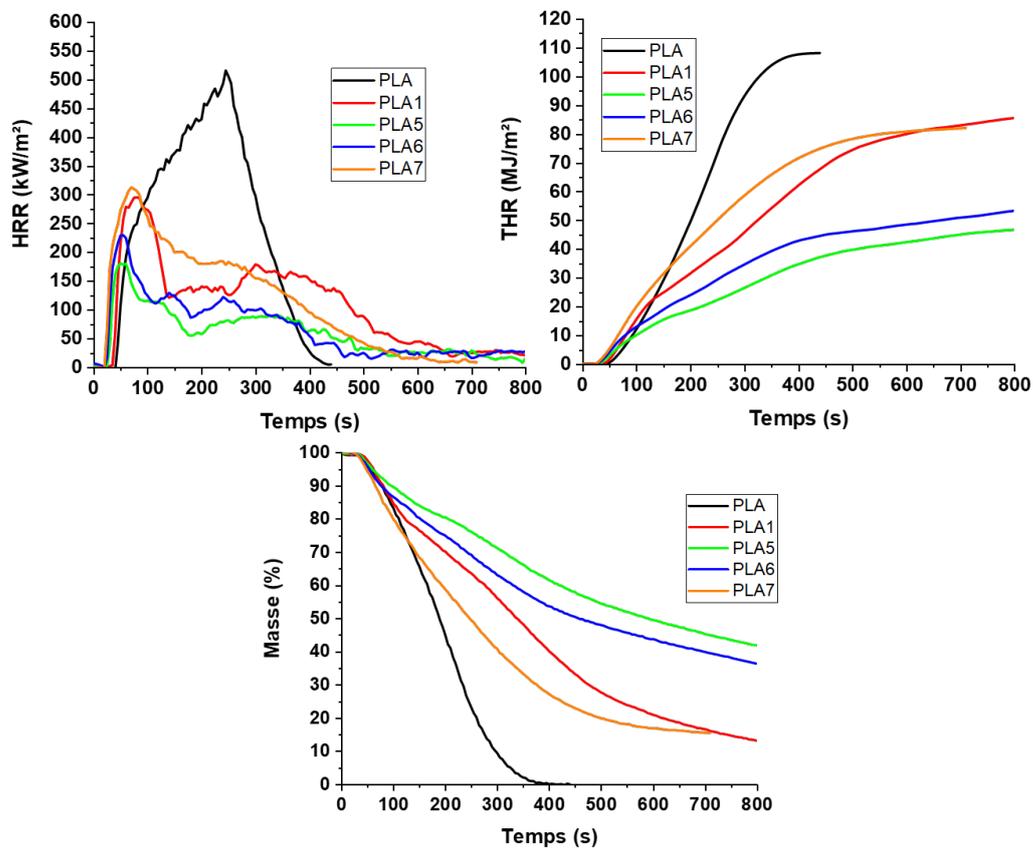


Figure 3-14 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/Lig

Tableau 3-10 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites utilisant le système APP/Lig

Echantillons	TTI	pHRR	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	MJ/m ²	kW/m ²	%m
PLA	33	516	108	311	0
PLA1	49	295	87	172	10,5
PLA5	29	180	56	104	24,8
PLA6	26	229	62	129	22,0
PLA7	23	312	82	209	15,4

La Figure 3-15 présente les analyses EDX relatives au rapport P/C dans la section des échantillons à différents temps d'exposition au cône. Les différents biocomposites contenant de l'APP et de la lignine présentent une augmentation du ratio P/C aux abords de la surface exposée. Cette évolution peut être reliée à la formation de char issue de la réaction entre l'APP et la lignine ainsi qu'à la décomposition du polymère en phase gazeuse.

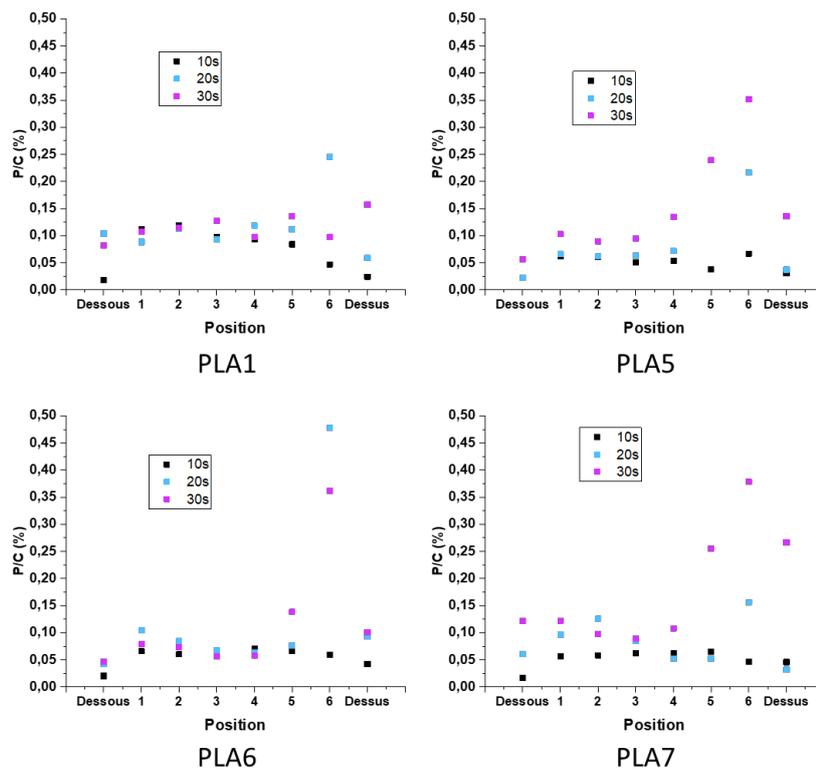


Figure 3-15 : Résultats d'analyse EDX du ratio P/C pour les formulations PLA1, PLA5, PLA6, PLA7

Un mécanisme réactionnel entre l'APP et la lignine lors de la réaction au feu peut être proposé en s'appuyant sur divers travaux. Hu *et al.* [271] ainsi que Costes *et al.* [158] dans une revue bibliographique présentent un mécanisme de décomposition de la lignine et la formation de char (Figure 3-16). Les travaux de Chen *et al.* [272] présentent un mécanisme de charbonnement analogue entre l'APP et le chitosane (molécule organique possédant des groupements OH) représenté Figure 3-17.

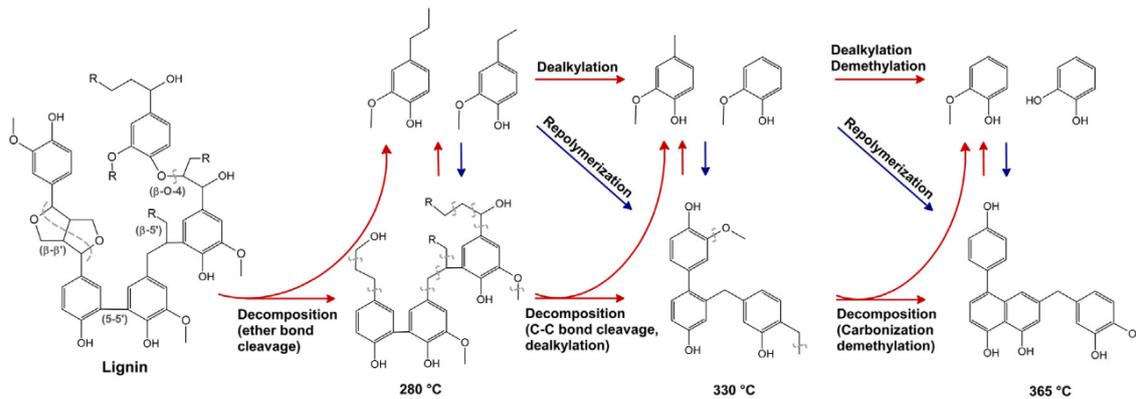


Figure 3-16 : Mécanisme de décomposition de la lignine [158]

La Figure 3-16 montre clairement un réarrangement de la lignine par le biais de plusieurs décompositions et reconstitutions ce qui permet d'avoir une structure carbonée aromatique stable et possédant des groupements hydroxyles susceptibles de réagir avec les groupements hydroxyles de l'APP. En observant le mécanisme réactionnel présenté par la Figure 3-17, il est clairement visible que l'APP forme des liaisons avec le chitosane qui se décompose. Les sites réactifs sont les groupements hydroxyles des molécules. La structure formée à la suite de la décomposition du chitosane forme une structure carbonée aromatique stable et liée au squelette phosphoré de l'APP [272].

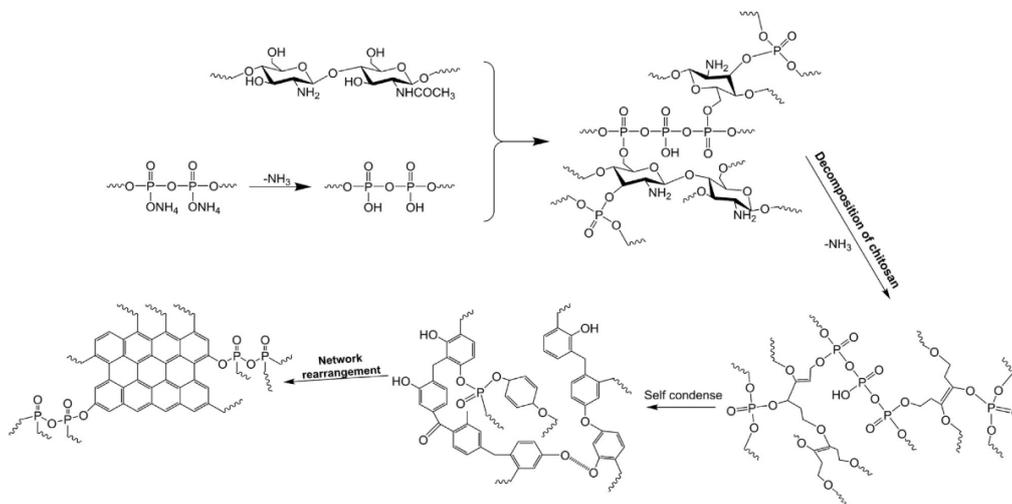


Figure 3-17 : Mécanisme de charbonnement entre l'APP et le chitosane [272]

En tenant compte de ces références bibliographiques et des résultats obtenus (ATG, cône calorimètre) pour les biocomposites contenant de l'APP et de la lignine, un mécanisme de charbonnement entre l'APP et la lignine peut être proposé (Figure 3-18). L'APP possède des groupements OH en bout de chaîne, qui peuvent réagir avec la lignine lors de sa première décomposition à 280 °C. A 320 - 330 °C, l'APP libère de l'ammoniac ce qui permet à des groupements hydroxyles supplémentaires de réagir avec la lignine qui continue de se décomposer. L'APP se transforme par la suite en acide polyphosphorique et continue de réagir avec les différentes transformations de la lignine. A une température plus élevée ($T > 500$ °C), l'APP va se transformer en ultraphosphate ce qui va participer à la formation d'une structure carbonée stable en réagissant avec les hydrocarbures polycycliques résultants de la décomposition de la lignine [273].

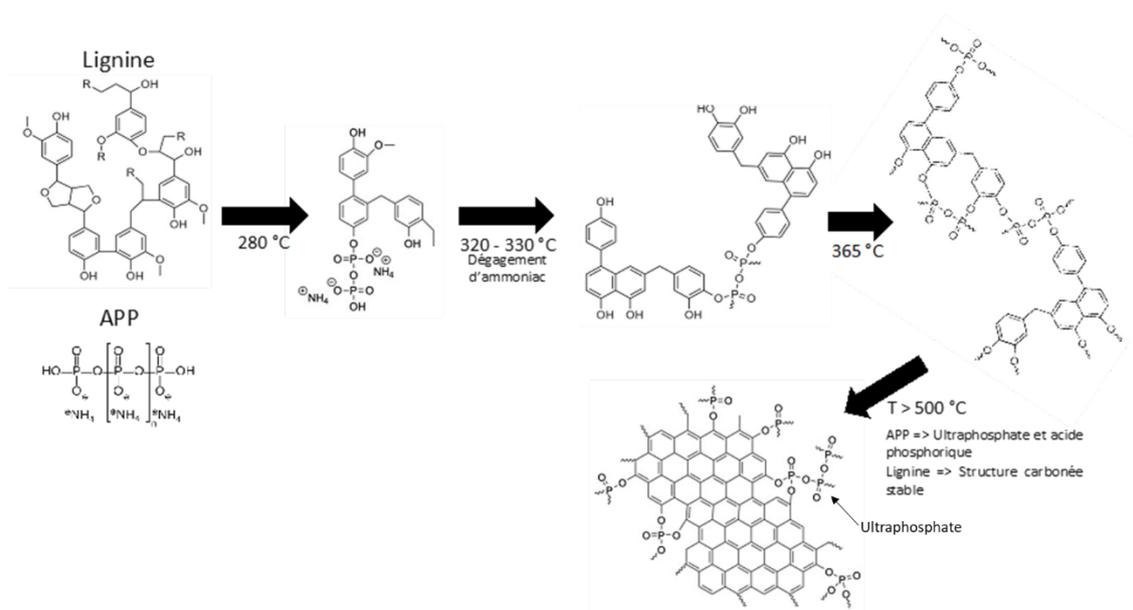


Figure 3-18 : Proposition de mécanisme de charbonnement entre l'APP et la lignine

Dans la suite des travaux de thèse, le biocomposite pris comme référence sera le PLA5 (PLA/APP/Lig (80/17/3 %m)) du fait de son meilleur comportement au feu, notamment au cône calorimètre et au PCFC. La Figure 3-19 montre les résidus après essais au cône calorimètre. Il est visible que la formulation PLA5 possède la structure la plus expansée. Ceci confirme bien l'effet d'intumescence et la synergie entre l'APP et la lignine – avec un ratio APP/Lig de 17/3 – dans une matrice PLA.

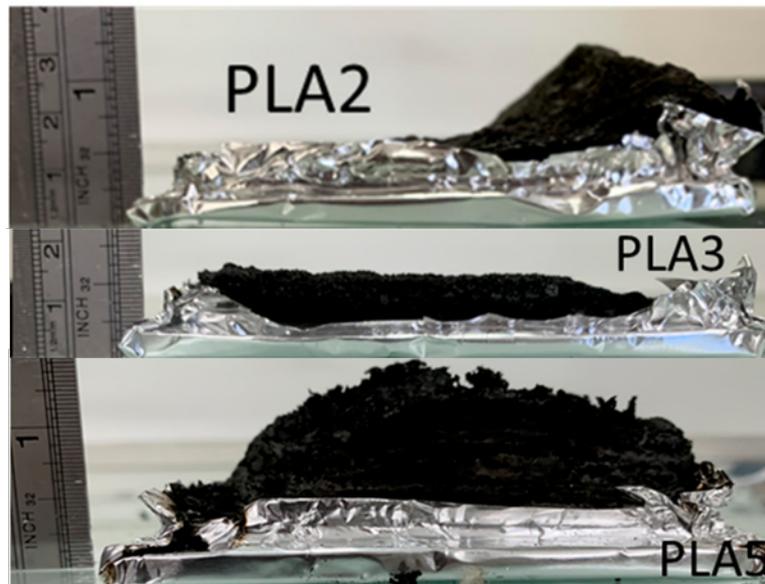


Figure 3-19 : Photographie de résidus d'essais au cône calorimètre

4. Conclusion de la partie A

En conclusion de cette partie A, une synergie entre constituants de systèmes retardateurs de flamme a été recherchée afin d'améliorer le comportement au feu d'une matrice PLA. Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées afin de déterminer les effets de deux agents potentiels de synergie sur la stabilité thermique du PLA, de caractériser ces effets sur le comportement au feu et afin d'étudier les résidus et comprendre les mécanismes réactionnels.

Dans un premier temps, un effet bénéfique de l'APP sur le comportement au feu a été montré avec une interaction entre le PLA et l'APP conduisant à la formation d'un résidu charbonné. L'ajout de sépiolite permet d'améliorer le comportement au feu en diminuant l'énergie libérée. Cependant, elle tend à dégrader la stabilité thermique avec un dégagement d'eau qui hydrolyse la matrice à chaud. Enfin, le taux optimal de sépiolite estimé est de 3 %m, lequel permet la formation de composés phosphorés avec Si et Mg présents dans le minéral qui peuvent former une couche protectrice inorganique et isolante.

L'ajout de lignine quant à elle affecte également la stabilité avec un dégagement d'eau. Cependant, une synergie a été observée avec un ratio APP/Lig de 17/3 sur la formation de char et la réduction du pHRR, du THR et du MARHE. Cette formulation montre les meilleures performances pour le comportement au feu. Cela est attribué à la réaction entre l'APP et la lignine (Figure 3-18) qui permet de former rapidement un char solide qui va protéger la phase condensée.

Partie B – Amélioration des performances du système retardateur de flamme

1. Introduction

Le biocomposite PLA/APP/LIG (80/17/3 %m) est le matériau de référence pour la suite de l'étude. Dans cette partie, la même formulation a été utilisée avec un PLA d'un autre grade (plus adapté à l'extrusion de biocomposite et utilisable en fabrication additive et une lignine commerciale différente (disponibilité plus grande et plus grande fiabilité sur la provenance de la lignine) et d'autres formulations ont été conçues afin d'observer de nouveaux effets et d'améliorer au maximum le comportement au feu du biocomposite.

L'objectif est ici d'améliorer les performances au comportement au feu du biocomposite par l'introduction de nouveaux composants en substitution de tout ou partie de ceux déjà présents. L'APP fait l'objet d'une substitution totale par l'APP micro-encapsulé dans une résine mélamine. La lignine sera également substituée par la lignine phosphorylée préparée lors du Chapitre 2 section 2.2.2 page 95. Il s'agit de balayer un spectre plus large de compositions en visant l'amélioration du comportement au feu des biocomposites.

Une nouvelle méthode expérimentale a été mise en place afin de déterminer s'il y avait une migration des charges lors de la dégradation et décomposition thermique des biopolymères ou si une migration des charges due à une décomposition s'effectuait. Enfin, un comparatif de comportement au feu entre des échantillons injectés et des échantillons fabriqués par FFF a été réalisé.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux

La matrice polymère utilisée est un PLA, référencé Ingeo 2003D (NatureWorks). La T_g est de 55–60 °C, la T_f est de 188–210 °C, son MFI est de 6 g/10 min (210 °C, 2,16 kg) et sa densité est de 1,24 g/cm³. Le polyphosphate d'ammonium utilisé est l'Exolit™ AP423 de Clariant (*cf.* Partie A Section 2.1 page 149). L'APP micro-encapsulé (McAPP) est l'Exolit™ AP462 (Clariant), il contient entre 29 et 31 %m de phosphore et son diamètre médian est de 20 µm. La lignine utilisée est une lignine commerciale alcaline fournie par TCI et avec un diamètre médian de 50 µm. Tous les produits ont été utilisés sans modification ou purification.

2.2. Élaboration des biocomposites

Les biocomposites ont été mis en œuvre avec une extrudeuse bi-vis co-rotative Clextral de 900 mm. Avant chaque extrusion, les différents composants sont séchés 24 h dans une étuve à vide et à 60 °C pour le PLA (température de T_g) et dans une étuve à 80 °C pour les charges. Les conditions d'extrusion sont les mêmes pour chaque formulation. La température du fourreau est réglée de 50 °C (entrée matrice) à 185 °C (buse). Le profil de température est présenté en Figure 3-20. La vitesse de rotation des vis est réglée à 250 tr/min et le fourreau est mis sous vide.

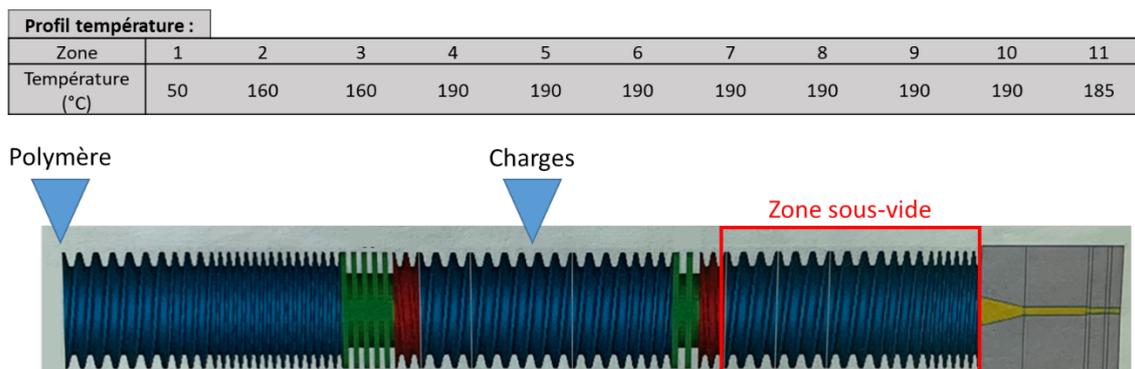


Figure 3-20 : Schématisation de l'extrusion avec le profil de température

Les biocomposites obtenus sont mis en forme de plaques de dimensions 100×100×4 mm³ pour l'essai au cône calorimètre en utilisant deux procédés de fabrication. Le premier est l'injection en utilisant une presse à injecter Krauss-Maffei avec une force de fermeture de 50 tonnes. Le profil de température est de 40 °C pour le moule et de 180 °C à 200 °C pour la vis. Le deuxième procédé est la fabrication par dépôt de fil fondu (FFF) en utilisant une imprimante 3D de modèle 3ntr-A4 (3ntr). Au préalable, le filament calibré de 2,85 mm de diamètre est fabriqué en utilisant une extrudeuse mono-vis 3Devo (3Devo). Les conditions d'extrusion du filament calibré sont en annexe. Quant à l'impression

des plaques, la buse utilisée possède un diamètre de 0,8 mm, le matériau est chauffé à 200 °C, l'épaisseur de couche est de 0,2 mm, la vitesse de déplacement de la buse est de 40 mm/s et le plateau de construction est chauffé à 60 °C. Le remplissage de la pièce est réglé à 100 % et l'orientation d'impression est de -45°/45°. Le taux de remplissage à 100 % signifie que la machine de FFF va, pour chaque couche, essayer de remplir à 100 % le volume. Cependant, cela n'empêche pas l'apparition de porosités. Les plaques imprimées ont une longueur de $100,24 \pm 0,06$ mm, une largeur de $100,21 \pm 0,10$ mm et une épaisseur de $3,87 \pm 0,08$ mm (dimension mesurées suite à la fabrication avec un pied à coulisse). La porosité est calculée en utilisant les densités des matériaux mesurées par pycnométrie à hélium.

Le Tableau 3-11 montre les différentes formulations et le ratio en masse des constituants pour chacune d'entre elles. Un taux d'incorporation dans le PLA de 20 %m a été choisi et maintenu pour chaque formulation.

Tableau 3-11 : Liste des compositions des biocomposites

Biocomposites	PLA	APP	McAPP	LIG	LIG-P
BC1	80,0 %	20,0 %	-	-	-
BC2	80,0 %	-	20,0 %	-	-
BC3	80,0 %	17,0 %	-	3,0 %	-
BC11	80,0 %	-	17,0 %	3,0 %	-
BC14	80,0 %	17,0 %	-	-	3,0 %

2.3. Caractérisation des biocomposites

2.3.1. Caractérisation de la stabilité thermique

Les mesures ont été faites par ATG (cf. section Caractérisation de la stabilité thermique, page 150) dans une gamme de températures allant de 30 à 900 °C avec une rampe de 10 °C/min sous atmosphère inerte (N₂). Le débit de gaz est de 100 mL/min. La masse des échantillons est autour de 12 mg. La température initiale de décomposition (T_{0n-set}) a été mesurée à 5 % de perte de masse et la température de dégradation maximale a été mesurée en utilisant le pic de dTG. La masse de résidu a été mesurée à 700 °C ce qui correspond à la température du cône radiant du cône calorimètre pour une irradiance de 50 kW/m².

2.3.2. Caractérisation du comportement au feu

La caractérisation a été faite par cône calorimètre (cf. Partie A section 2.3.2 page 150). L'irradiance est réglée à 50 kW/m² et la distance cône-échantillon est de 25 mm. Le débit d'air est fixé à 24 L/s (cf. Partie A section 2.3.1 page 150).

2.3.3. Caractérisation de la composition lors de la dégradation thermique

Une nouvelle méthode expérimentale visant à étudier une migration éventuelle des constituants lors de la dégradation thermique au cône calorimètre a été élaborée. Les plaques de matériaux de dimensions 100x100x4 mm³ sont découpées afin de former des plaques de dimensions 50x50x4 mm³. Ces plaques sont soumises à une irradiance de 50 kW/m² mais avec différents temps d'exposition. La première plaque permet de déterminer le TTI. Une fois que cette plaque est enflammée (ignition forcée), elle est éteinte et mise à refroidir sous hotte aspirante. Les autres plaques sont dégradées à TTI – 15 s et à TTI + 15 s avec ignition forcée pour cette dernière.

Une fine lamelle de 2 mm d'épaisseur est découpée dans le cœur de chaque plaquette. Cette lamelle est ensuite refroidie à -180 °C et taillée par ultra-cryomicrotomie. La section de l'échantillon possède une surface lisse qui est ensuite cartographiée par MEB/EDX. Une image BSE (Back Scattering Electrons ou électrons rétrodiffusés) ainsi que la cartographie de différents éléments (P, Na, Si, Al, etc) peut alors être effectuée. La Figure 3-21 schématise les différentes étapes de cette méthode de caractérisation.

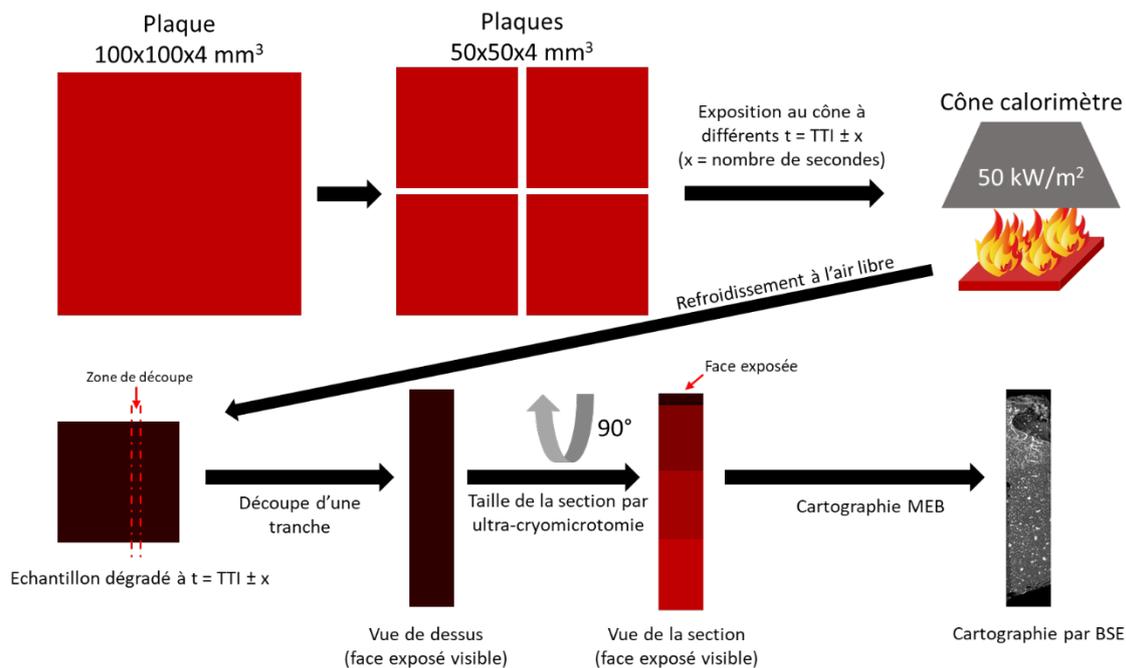


Figure 3-21 : Schéma de la caractérisation de la composition lors de la dégradation thermique

3. Substitution de l'APP par le McAPP

Dans cette section, l'APP a fait l'objet d'une substitution par du McAPP qui est de l'APP enrobé dans une résine de mélamine-formaldéhyde [274]. Cet enrobage vise à améliorer la dispersion de l'APP [275,276], en plus d'améliorer sa résistance à l'eau [275–277] et sa stabilité thermique [278]. Afin d'évaluer l'intérêt de cette substitution vis-à-vis de la réaction au feu, le McAPP est dans un premier temps, ajouté seul au PLA, puis combiné avec la lignine.

3.1. Stabilité thermique des constituants et des biocomposites

Cette section est axée sur la caractérisation de la stabilité thermique des biocomposites et de leurs constituants par analyse thermogravimétrique. La Figure 3-22 et le Tableau 3-12 présentent les courbes et résultats d'ATG de l'APP, McAPP et des mélanges de constituants APP/Lig et McAPP/Lig sous azote et sous oxygène. Comme expliqué dans le Chapitre 1, l'APP se décompose en deux étapes : dégagement d'ammoniac, d'eau et production d'acide phosphorique puis décomposition des chaînes d'acide polyphosphorique pour former des ultraphosphates. Quant au McAPP, il commence à se décomposer à plus basse température (220 °C au lieu de 270 °C pour l'APP, ATG sous air) comme l'indique Wu *et al.* [275]. Il s'agit de la décomposition de l'encapsulant suivi par le dégagement d'ammoniac, d'eau et la formation d'acide phosphorique. Or dans le Tableau 3-12, la T_{on-set} sous azote

du McAPP est proche de celle de l'APP et la T_{on-set} sous oxygène du McAPP est plus basse que celle de l'APP. Dans le travail rapporté par Wu *et al.* [275], le McAPP est encapsulé en laboratoire ce qui peut indiquer que l'encapsulation n'est pas optimisée comme peut l'être le produit commercial actuel. Il est tout de même admis par ces mêmes auteurs que le premier pic de dégradation en dTG sous air et azote est attribué à l'encapsulant et à la première étape de décomposition de l'APP. De plus la perte de dTG liée à cette étape est plus importante pour le McAPP (-2,64 %/min) que pour l'APP (-1,1 %/min)). L'encapsulant du McAPP participe également à la formation de char. La lignine est donc en concurrence pour la formation de char. Cette concurrence est néfaste pour la formation d'un résidu final stable sous azote. En revanche, la présence d'oxygène semble stabiliser le char car dans ce cas, le résidu expérimental devient supérieur au résidu théorique avec cependant un résidu plus faible que pour le mélange avec l'APP non encapsulé. Ainsi, dans le cas du mélange APP/Lig, la lignine participe à la formation de char avec une masse finale de 60,11 %m qui est supérieure à la masse théorique et aux masses résiduelles de l'APP (23,39 %m) et de la lignine (52,72 %m) (*cf.* ATG sous N₂, Figure 3-22).

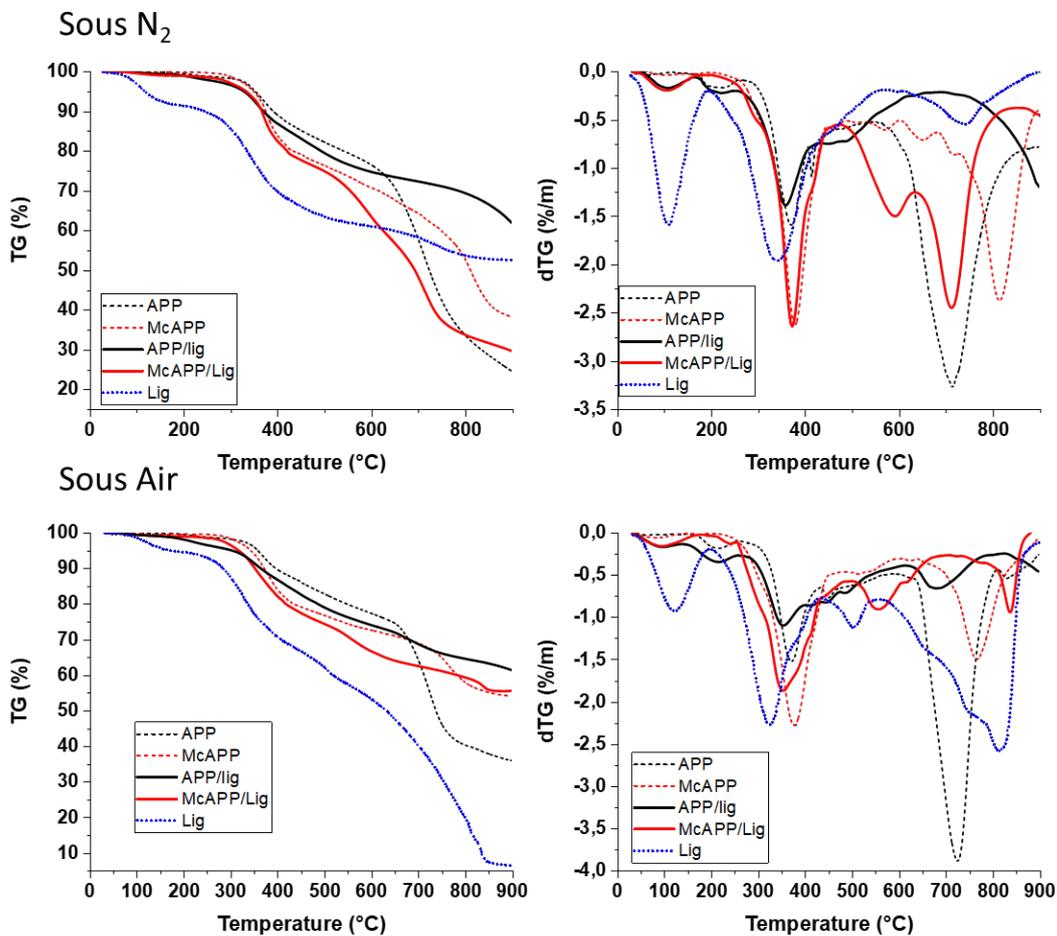


Figure 3-22 : Courbes d'ATG sous azote et sous air des constituants de BC1, BC2, BC3 et BC11

Tableau 3-12 : Résultats d'ATG sous azote et sous air des constituants de BC1, BC2, BC3 et BC11

Echantillons	T _{on-set}	T _{max}	dTG maximale	Résidu expérimental A 900 °C	Résidu théorique A 900 °C
	°C	°C	%/min	%m	%m
Sous N ₂					
APP	353	715	-3,27	23,39	-
McAPP	349	379	-2,64	37,78	-
Lignine	117	340	-1,96	52,72	-
APP/Lig	328	357	-1,38	60,11	27,79
McAPP/Lig	333	373	-2,64	28,93	40,02
Sous O ₂					
APP	358	727	-3,89	35,64	-
McAPP	343	379	-2,28	54,00	-
Lignine	175	814	-2,59	6,42	-
APP/Lig	303	350	-1,12	60,61	31,26
McAPP/Lig	317	356	-1,87	55,54	46,86

La Figure 3-23 et le Tableau 3-13 présentent les courbes et les résultats d'ATG sur les biocomposites basés sur l'APP et le McAPP. La substitution de l'APP par le McAPP dans un biocomposite PLA/APP (80/20 %m) n'apporte aucune modification sur la stabilité thermique. En effet, les T_{on-set} (335 °C) et T_{max} (363 °C) sont identiques. Une interaction entre l'APP et le PLA est bien visible (cf. Partie A section 3.1 page 152). Le chemin de décomposition pour BC2 est identique à celui de BC1. Une interaction est visible entre le McAPP et le PLA, mais l'encapsulant n'apporte aucun changement sur la stabilité thermique ou la perte de masse.

Dans le cas de biocomposites utilisant la lignine avec un ammonium polyphosphate (BC3 et BC11), la T_{on-set} est légèrement décalée de 323 à 329 °C pour BC11. L'ajout de lignine dans le biocomposite abaisse la température de première dégradation. Cela est dû à l'hydrolyse du PLA par la lignine. Toutefois, le McAPP montre la perte de masse la plus importante. L'ATG ne permet pas de déterminer si le McAPP apporte un bénéfice ou un dommage sur la réaction au feu. Il est supposé que cette perte de masse plus importante soit due à la résine mélamine-formaldéhyde, qui encapsule l'APP, et qui va également se dégrader en formant des composés volatiles. Mais également en faisant concurrence à la lignine pour la formation de char. Le ratio de masse APP/encapsulant n'est par ailleurs pas connu ;

cette information permettrait de calculer la proportion réelle d'APP dans le biocomposite et ainsi définir une perte de masse théorique plus précise.

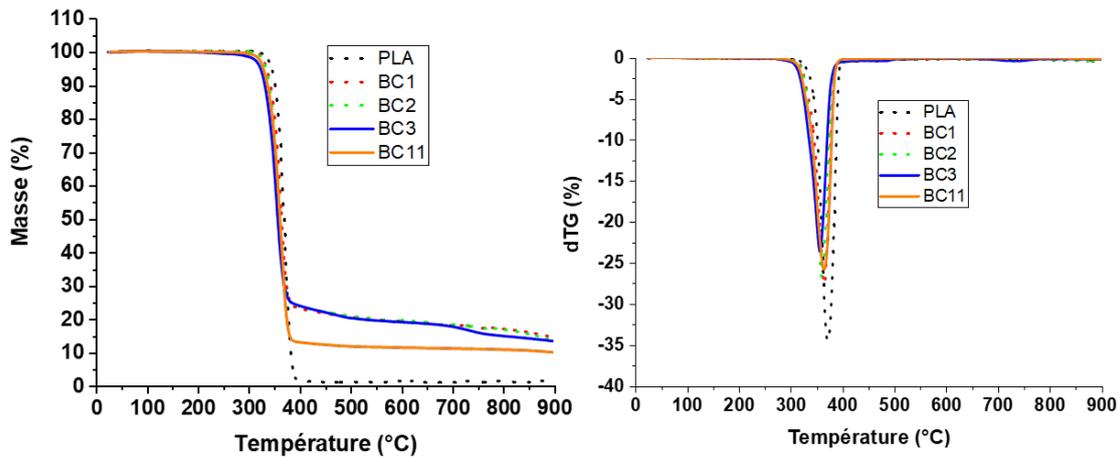


Figure 3-23 : Courbes des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC1, BC2, BC3 et BC11 (N₂, 10 °C/min)

Tableau 3-13 : Résultats des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC1, BC2, BC3 et BC11 (N₂, 10 °C/min)

Echantillons	T _{on-set}	T _{max}	Résidu expérimental à 900 °C	Résidu théorique à 900 °C
	°C	°C	%m	%m
PLA	346	371	1,41	-
BC1 (PLA/APP)	335	363	13,96	5,81
BC2 (PLA/McAPP)	334	363	12,93	8,69
BC3 (PLA/APP/Lig)	323	361	13,06	6,69
BC11 (PLA/McAPP/lig)	329	362	9,69	9,13

3.2. Comportement au feu des systèmes PLA avec APP/McAPP

Les formulations ayant uniquement du PLA et de l'APP/McAPP sont testés au cône calorimètre. Une différence de comportement est distinguable. La Figure 3-24 et le Tableau 3-14 présentent les courbes et les résultats obtenus pour BC1 et BC2 en comparaison avec le PLA. L'usage du McAPP permet d'améliorer le comportement au feu du PLA de manière similaire à l'APP comme montré dans la Partie A section 3.1 page 152. Les deux retardateurs de flamme permettent de réduire le pHRR avec des valeurs assez proches même si le McAPP permet d'atteindre une plus grande réduction du pic :

$238 \pm 5 \text{ kW/m}^2$ pour l'APP et $222 \pm 6 \text{ kW/m}^2$ pour le McAPP. Pour chaque courbe HRR, on note la présence de deux pics de débit calorifique espacés identiquement. Ce deuxième pic est évocateur d'une inflammation importante de gaz de pyrolyse. Cette libération de gaz est attribuable à une fracture du char qui s'est formé à la suite du premier pic. En revanche, le deuxième pic de BC2 est plus faible que le premier pic, ce qui n'est pas le cas pour BC1 où les 2 pics ont des valeurs de HRR équivalentes. Cela montre cependant que le char n'est pas suffisamment cohésif malgré la présence de McAPP. L'utilisation de McAPP semble par ailleurs moins impacter le TTI ($41 \pm 6 \text{ s}$), mais l'écart-type important ne permet pas de confirmer cette observation.

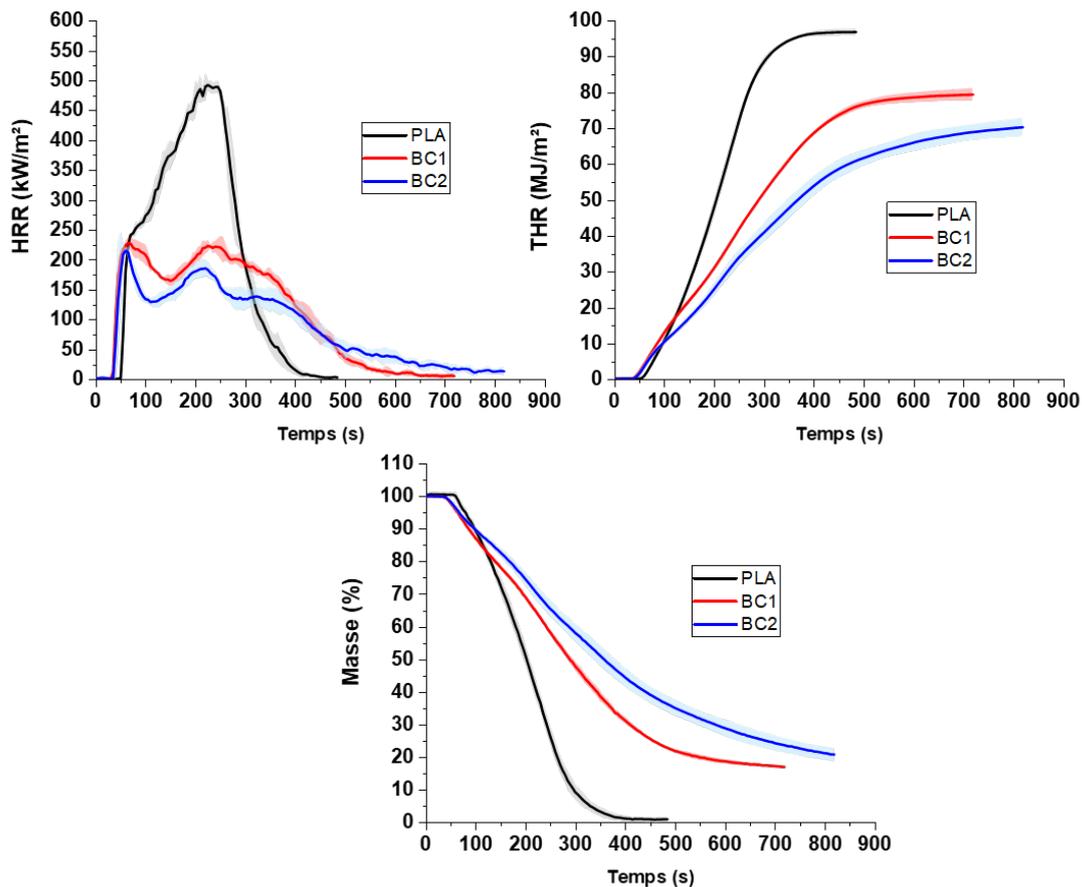


Figure 3-24 : Courbes obtenues lors des essais au cône calorimètre de BC1 et BC2

En observant l'évolution du THR, il est visible que celui-ci est plus faible pour BC2 dès le passage du pHRR. La valeur finale du THR de BC2 ($71,4 \pm 1,7 \text{ MJ/m}^2$) est plus faible que celle du THR de BC1 ($79,4 \pm 1,8 \text{ MJ/m}^2$). Avant le pHRR, les valeurs de THR semblent identiques. C'est au moment où le pHRR est atteint et que le char s'est formé que les comportements vont différer. Ceci est également le cas pour la variation de masse où BC2 présente une meilleure conservation de masse ($20,6 \pm 1,9 \%$) que BC1 ($16,9 \pm 0,5 \%$). Enfin le MARHE de BC2 ($138 \pm 8 \text{ kW/m}^2$) est largement plus faible que

celui de BC1 ($175 \pm 2 \text{ kW/m}^2$). A l'aune de ces résultats, le McAPP semble plus efficace que l'APP. L'encapsulant semble apporter une amélioration du comportement au feu avec un char plus cohésif et résistant aux contraintes (chaleur et pression des gaz). En effet, l'encapsulant permet d'améliorer la dispersion du RF en améliorant sa compatibilité avec la matrice [279,280]. De plus il est également une source de carbone qui permet de contribuer à la formation d'un système intumescent. L'encapsulant est directement en contact avec le RF ce qui devrait permettre aux deux constituants de réagir plus tôt et localement. Cependant, le char produit par le McAPP semble moins intumescent que celui produit par l'APP. Comme le montre la Figure 3-25, l'aspect des chars semble identique avec la présence de fractures. La hauteur maximale de char observée pour BC1 est de 2,4 cm alors que celle de BC2 est de 1,7 cm. La hauteur et l'aspect du char ne sont pas homogènes sur l'ensemble des échantillons (Figure 3-25).

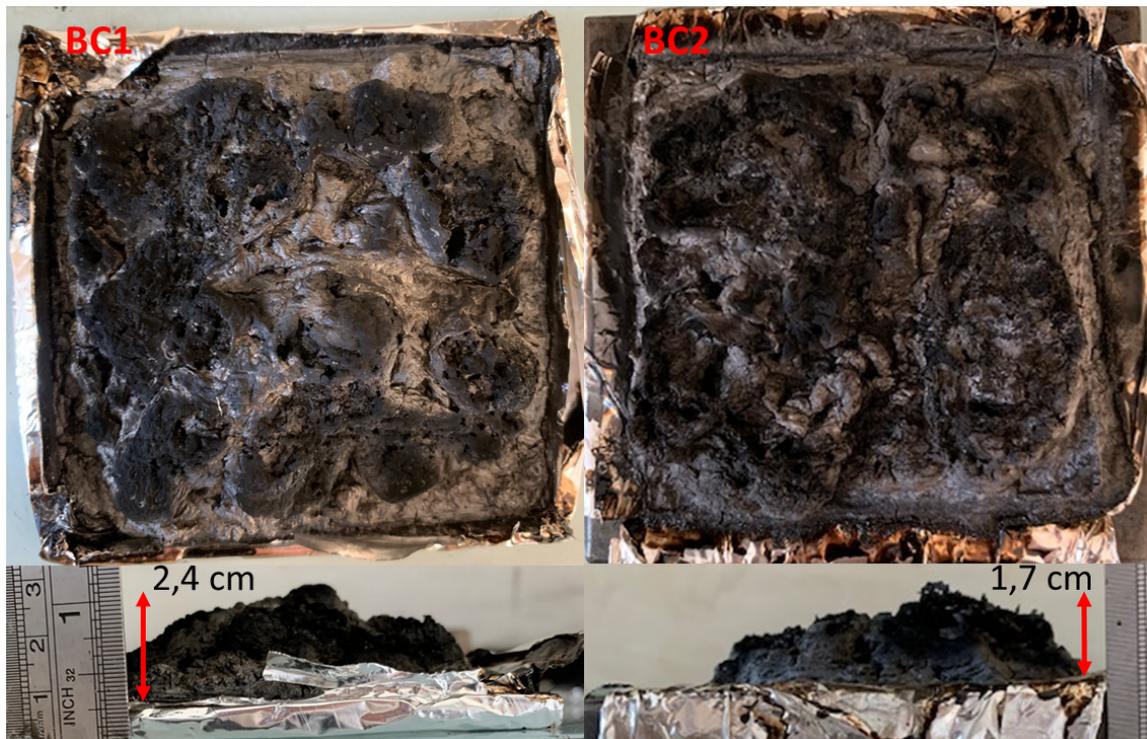


Figure 3-25 : Photographies des résidus d'essais au cône calorimètre de BC1 et BC2

Tableau 3-14 : Résultats obtenus au cône calorimètre pour BC1 et BC2

Echantillons	TTI s	pHRR kW/m^2	THR MJ/m^2	MARHE kW/m^2	Résidu m%
PLA	54 ± 2	499 ± 15	$96,8 \pm 0,9$	300 ± 4	$0,7 \pm 0,7$
BC1 (PLA/APP)	36 ± 2	238 ± 5	$79,4 \pm 1,8$	175 ± 2	$16,9 \pm 0,5$
BC2 (PLA/McAPP)	41 ± 6	222 ± 6	$71,4 \pm 1,7$	138 ± 8	$20,6 \pm 1,9$

La Figure 3-26 présente la cartographie EDX de la section de BC1 à différents temps d'exposition au cône calorimètre. De l'humidité suite à la coupe à l'ultra-cryomicrotome va se condenser sur la surface travaillée et solubiliser l'APP (visible sur les trois premiers temps de la cartographie en Figure 3-26). L'APP en solution sur la surface va reprecipiter lorsque l'échantillon sera séché (par le vide du MEB). Cela va former des cristaux d'APP sur la surface qui apparaissent comme des taches sur la surface. A $t = 0$ s, l'APP est visible et il est dispersé dans la matière. Les particules d'APP sont tout de même visibles et présentent une taille granulaire faible. La présence d'agrégats n'a pas été relevée. Ce phénomène est également visible pour $t = TTI - 15$ s. Des petites cavités sont visibles à la surface de l'échantillon indiquant un début de formation de gaz de pyrolyse. L'APP proche de la surface semble avoir migré et a commencé à se transformer. A $t = TTI$, les bulles sont plus volumineuses, montrant que la décomposition est plus importante. De plus, la surface est plus riche en phosphore. La zone sous la surface exposée montre que le phosphore commence à réagir avec le PLA. En effet, le phosphore n'est plus sous forme de particules fines d'APP mais sous la forme d'agglomérats de plus grande taille pouvant indiquer que l'APP se transforme en acide polyphosphorique. Plus en profondeur, les particules d'APP commencent à s'agglomérer. A $t = TTI + 15$ s, une vue de la section du char est visible, il est formé principalement de carbone et il contient du phosphore. Cela peut valider en partie le mécanisme proposé par la Figure 3-18 en page 168. Les cavités dues à la formation des gaz sont les plus volumineuses. L'APP se décompose et le phosphore se concentre dans différentes zones proches du char. L'échantillon est séparé en deux par une cavité, la partie supérieure montre que les particules d'APP s'agglomèrent. Cette agglomération est possible du fait que la matrice polymère est à l'état fondu offrant une mobilité élevée aux particules d'APP. La cartographie permet de comprendre comment agit l'APP lors de la réaction au feu du biocomposite.

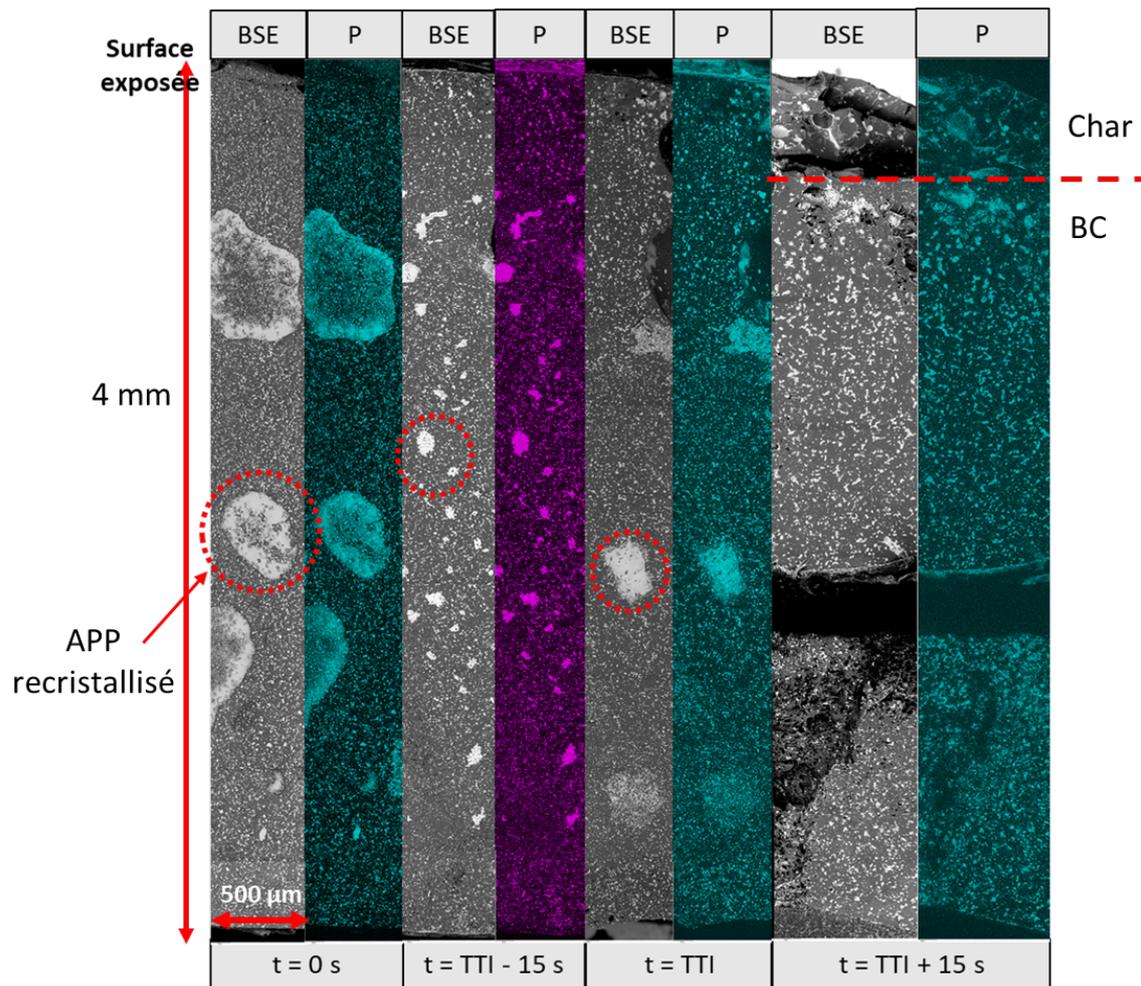


Figure 3-26 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC1

La Figure 3-27 présente la cartographie EDX de la section de BC2 à différents temps d'exposition au cône calorimètre. Il est clairement visible que les particules de McAPP sont plus volumineuses que celles de l'APP. A $t = \text{TTI} - 15\text{ s}$, les particules de McAPP proches de la surface s'agglomèrent. La formation d'une structure carbonée et phosphorée est également visible pour ce temps d'exposition. Des bulles de gaz de pyrolyse ne sont pas visibles. Cela est sûrement dû au temps de refroidissement qui permet aux bulles de s'échapper. A $t = \text{TTI} + 15\text{ s}$, la formation d'une structure phosphorée à la surface est visible au niveau de la surface exposée. Une bulle issue de la formation des gaz est visible. Contrairement à BC1, le char (structure principalement carbonée) n'est pas encore formé.

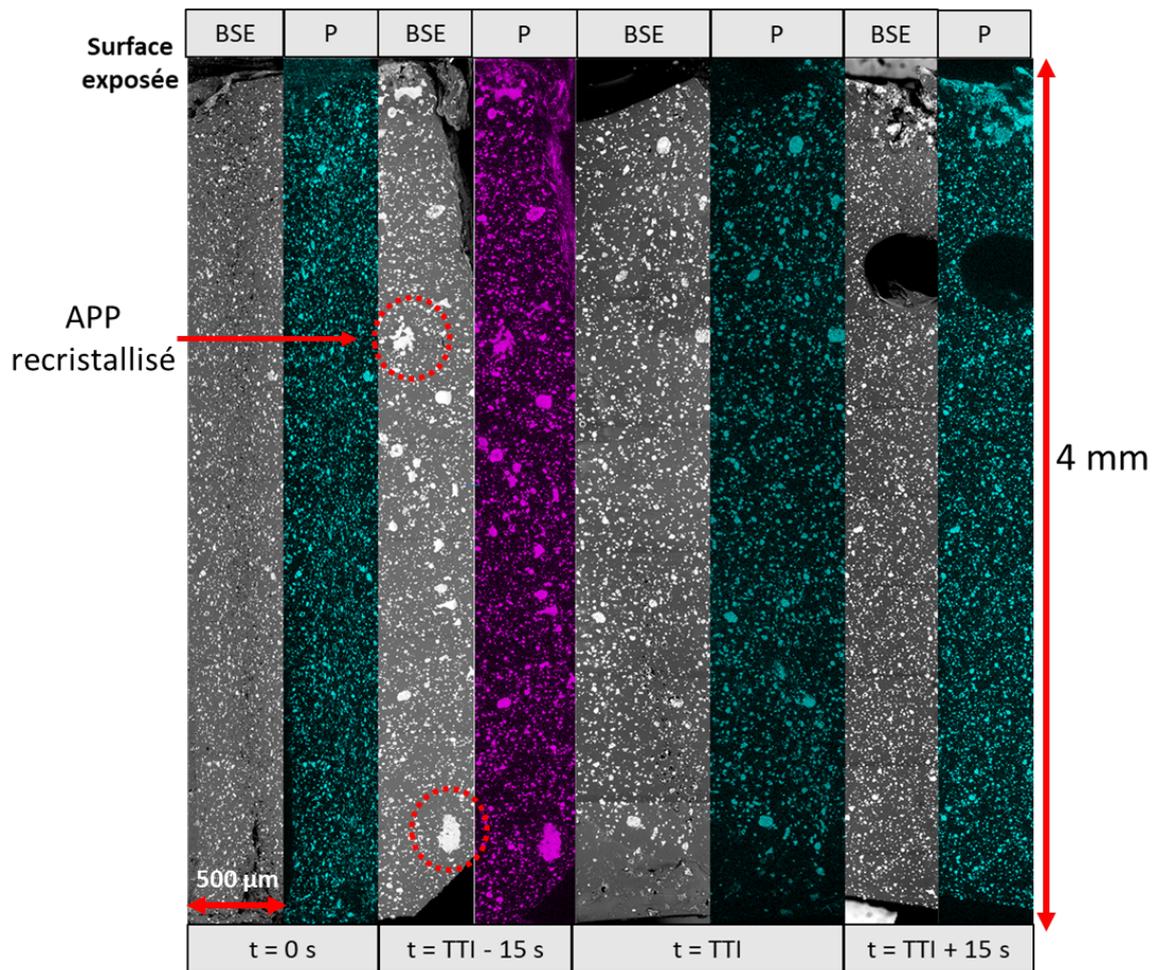


Figure 3-27 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC2

En résumé, l'APP va d'abord s'agglomérer avant de se transformer par décomposition. Par la suite il va réagir avec la source de carbone, ici le PLA, pour former une structure carbonée de type char. Le McAPP présente une cinétique de formation de char plus lente. Des mesures à des temps d'exposition plus élevés devraient permettre d'observer la formation du char et la migration du McAPP.

3.3. Systèmes utilisant du PLA, de la lignine et de l'APP/McAPP

3.3.1. Comportement au feu des biocomposites

Lorsque l'on compare les biocomposites utilisant la lignine comme constituant supplémentaire, les comportements au feu se démarquent plus les uns des autres. La Figure 3-28 et le Tableau 3-15 présentent les résultats obtenus pour BC3 (PLA/APP/Lig) et BC11 (PLA/McAPP/lig). Les courbes de débit calorifique de BC3 et de BC11 ont deux profils totalement différents. La formulation BC3 présente un pic de débit calorifique très faible par rapport au PLA avec une valeur de

$195 \pm 7 \text{ kW/m}^2$ au lieu de $499 \pm 15 \text{ kW/m}^2$. Le débit calorifique décroît régulièrement après le passage du pic. Dans le cas de BC11, le pic apparaît entre 400 et 500 s d'exposition au cône radiant. Le pic est de $85 \pm 7 \text{ kW/m}^2$ ce qui est jusqu'ici le pic le plus faible mesuré pour les formulations de biocomposites réalisées dans cette étude. BC11 montre un premier pic de HRR de $79 \pm 27 \text{ kW/m}^2$, lié à l'inflammation du matériau. La formulation BC11 n'apporte pas d'amélioration sur le TTI [95]. Les THR de BC3 et de BC11 sont quasi-identiques avec des valeurs respectives de $45,3 \pm 2,5 \text{ MJ/m}^2$ et de $45,8 \pm 8,4 \text{ MJ/m}^2$. Cela est dû au fait que BC3 possède un HRR qui décroît progressivement après le pic qui survient à 75 s (valeur moyenne indiquée par le cône) et son extinction apparaît plus tôt que son homologue qui, quant à lui voit son HRR augmenter au cours du temps (avant un pHRR au-delà de 400s et une extinction plus tardive). La masse de résidu est également équivalente entre les deux formulations et celles-ci permettent de conserver 50 % de la masse initiale.

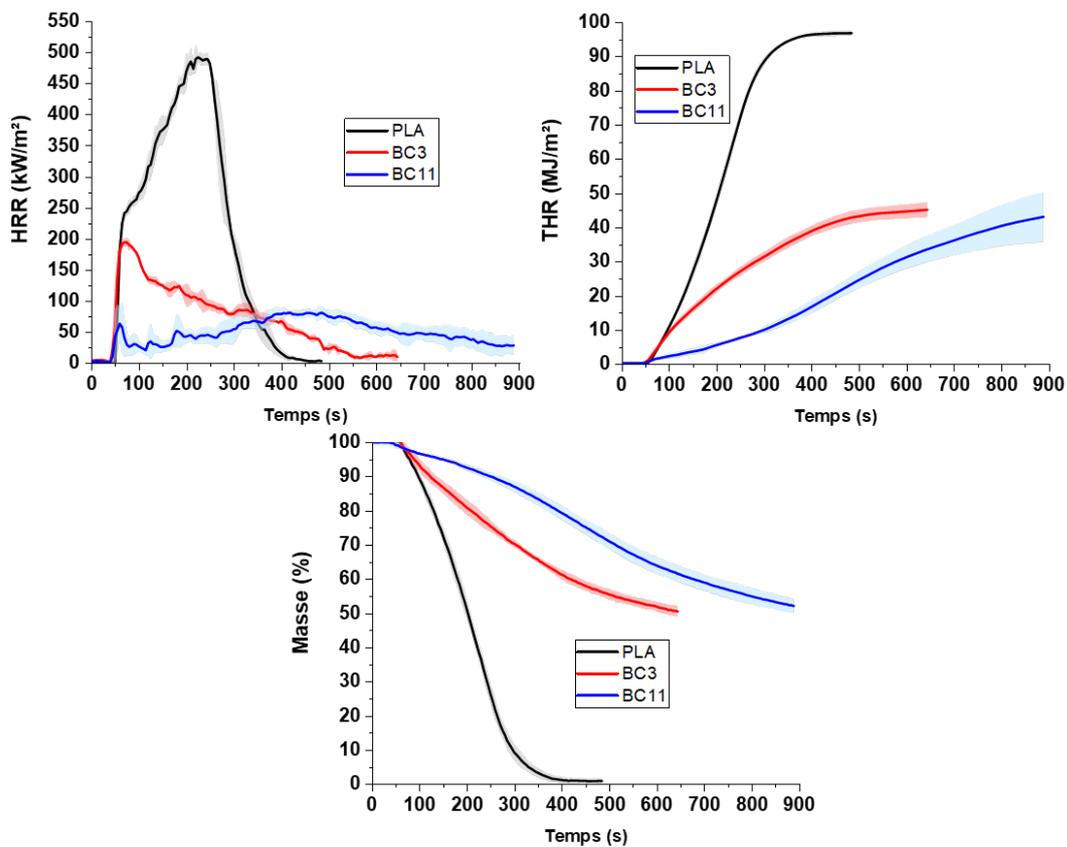


Figure 3-28 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC3 et BC11

En revanche, le MARHE est clairement réduit de plus de 50 % entre BC3 et BC11. Cela montre que le char formé par BC11 est plus cohésif et constitue une barrière protectrice plus efficace pour limiter la dégradation de la phase condensée. Une autre explication, pour le premier pic qui est faible,

est que l'encapsulant protège le PLA d'une potentielle hydrolyse causée par les terminaisons OH de l'APP. Il en résulte une émission moindre de gaz de décomposition [107]. Enfin, la Figure 3-29 montre des photographies latérales des chars de BC3 et de BC11. Leurs hauteurs maximales sont identiques alors que la forme des chars est différente. Le char de BC3 est pyramidal avec un pic de hauteur situé au centre de l'échantillon et présente une tâche sombre due à des gaz enflammés. Le char de BC11 a quant à lui une forme plus homogène sur la surface. Il semblerait que la meilleure dispersion de l'APP permet d'avoir une croissance de char plus régulière durant l'essai.

Tableau 3-15 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC3 et BC11

Echantillons	TTI s	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	MARHE kW/m ²	Résidu %m
PLA	54 ± 2	499 ± 15	96,8 ± 0,9	300 ± 4	0,7 ± 0,7
BC3 (PLA/APP/Lig)	48 ± 7	195 ± 7	45,3 ± 2,5	110 ± 7	50,4 ± 1,6
BC11 (PLA/McAPP/Lig)	50 ± 6	85 ± 7	45,8 ± 8,4	52 ± 6	52,0 ± 2,0

Le char de BC11 est supposé plus cohésif et on observe qu'il a une croissance plus rapide que celui de BC3. L'encapsulant semble jouer un rôle important dans la formation de char. L'hypothèse est qu'il permet d'initier très rapidement la formation de char par réaction avec l'acide phosphorique. La formation de char est ensuite complétée par la réaction entre l'APP/lignine et APP/PLA.



Figure 3-29 : Photographies latérales des chars formés durant les essais au cône calorimètre de BC3 et BC11

La Figure 3-30 présente la cartographie EDX de la section de BC11 à différents temps d'exposition au cône calorimètre. Le McAPP et la lignine sont dispersés dans le PLA. A $t = \text{TTI} - 15 \text{ s}$, la

présence de bulles est visible. La zone proche de la surface exposée présente du McAPP qui commence à réagir pour former une structure carbonée. Dans cette zone, la lignine n'est plus reconnaissable. En-dessous de la zone de la formation du char, les particules de McAPP semblent s'agglomérer. A $t = TTI$, la lignine semble réagir avec le McAPP sur l'ensemble de la section. Ce phénomène est marqué par des taches blanches sur le BSE. Ces taches sont pour certaines localisées autour de particules de lignine. Le McAPP n'est pas soluble dans l'eau donc il n'y a aucune trace d'humidité sur la surface. La formation du char est clairement visible. Lorsque l'on compare cette cartographie à celle de BC2 (McAPP seul) au même temps d'exposition, on n'observe pas la formation d'une structure expansée principalement phosphorée. La cartographie montre bien l'effet synergique qu'apporte la lignine. L'interface entre le char et le biocomposite est très riche en phosphore. A $t = TTI + 15$ s, des cavités volumineuses sont présentes sur l'ensemble de la section cartographiée. Le McAPP réagit plus en profondeur avec la lignine et la proportion de char formé est plus importante. Contrairement au McAPP seul, la cartographie montre la formation du char riche en phosphore.

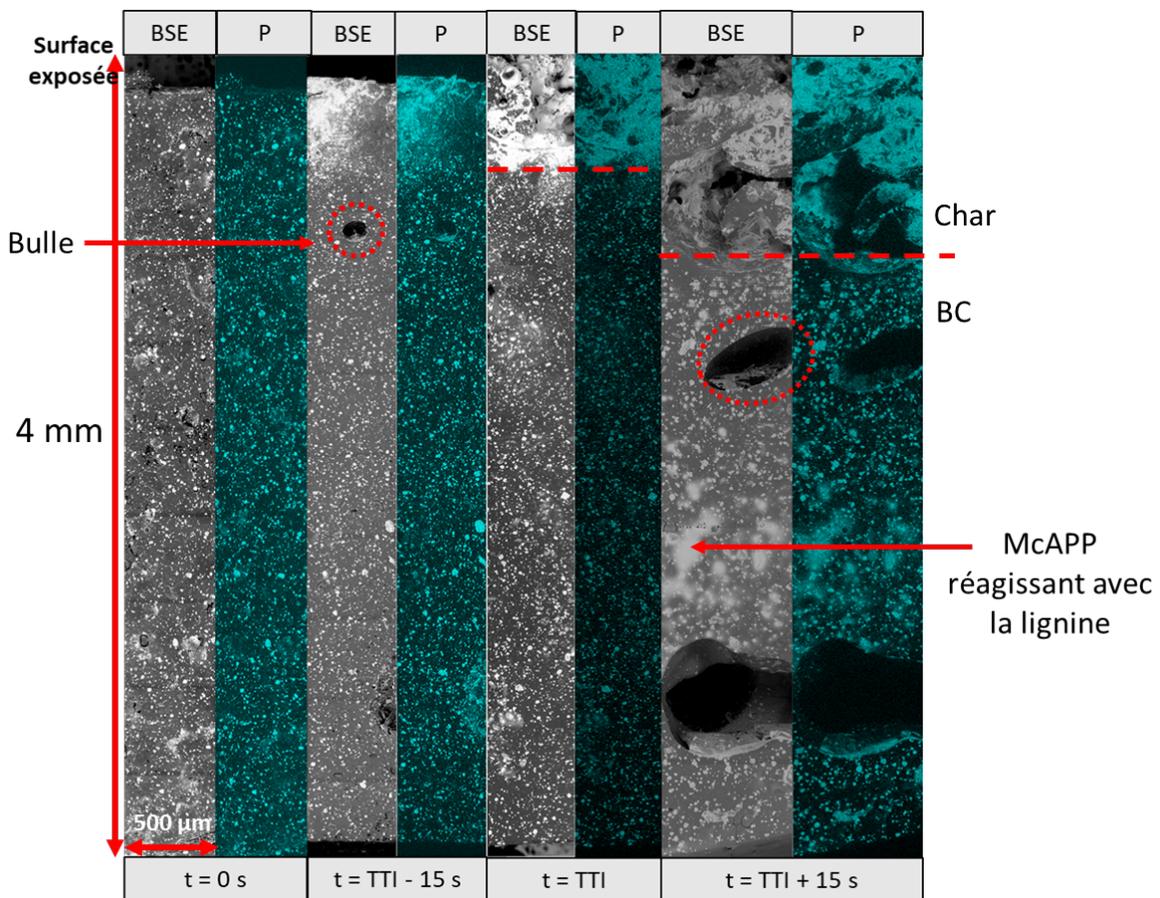


Figure 3-30 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC11

3.3.2. Effet du procédé de FA sur le comportement au feu

Dans cette section, le comportement au feu du PLA et des biocomposites BC3 (PLA/APP/Lig) et BC11 (PLA/McAPP/Lig) mis en forme par FFF est comparé à celui des échantillons injectés. L'étude se focalise principalement sur des essais au cône calorimètre. La Figure 3-31 et le Tableau 3-16 présentent les résultats issus des essais au cône calorimètre. Tout d'abord, le TTI des échantillons imprimés est plus court de 6 s pour le PLA, de 11 s pour BC3 et de 18 s pour BC11. Ce décalage peut être dû à des dégradations supplémentaires des biocomposites attribuées aux procédés de fabrication du fil calibré et ensuite de fabrication additive [7]. Ces dégradations sont susceptibles de causer des coupures de chaînes et plus les chaînes sont courtes plus le polymère se dégrade rapidement. L'usage de RF peut exacerber ce phénomène [270]. Il a aussi été reporté dans la littérature que ce phénomène de décalage du TTI est dû à la porosité des échantillons (FFF) qui favorise les transferts de matière et de chaleur [100]. Les courbes des échantillons injectés et imprimés ont globalement la même forme. Les pHRR sont identiques dans le cas du PLA et de BC3, cependant dans le cas de BC11, le pHRR-3D est de $181 \pm 2 \text{ kW/m}^2$ alors que le pHRR-INJ est de $85 \pm 7 \text{ kW/m}^2$. La FFF, malgré l'utilisation de paramètres de fabrication optimaux (utilisés en général pour le PLA), peut induire une porosité [100]. Une différence du ratio pHRR/masse initiale, devrait indiquer s'il y a un impact de cette variation de masse. Les ratios sont bien identiques dans le cas du PLA et de BC3, tandis que dans le cas de BC11, le ratio des échantillons 3D est plus élevé ($3,5 \text{ kW/m}^2/\text{g}$). La porosité mesurée pour les différents biocomposites est de 1 % for PLA, 2 % for BC3 et de 1 % pour BC11. Bien que la porosité participe à la propagation de la chaleur et le transfert de combustible [100,281], il est supposé que ce n'est pas seulement la porosité qui a un effet sur le matériau mais également une possible dégradation du matériau par les procédés de mise en forme (préparation de filament pour la FFF). Le THR est plus faible dans le cas des pièces imprimées en 3D du PLA et de BC3, probablement dû au fait que la masse est plus faible donc l'énergie totale libérée est plus faible. Dans le cas de BC11 les valeurs de THR sont identiques bien que le pHRR soit plus élevé. Le MARHE est identique pour BC3 mais dans le cas du PLA et de BC11, il est supérieur pour les échantillons fabriqués par FFF. Enfin, les variations de masse sont identiques sauf pour BC11 qui présente une perte de masse plus importante. Le niveau de protection élevé du char formé pour BC11 attribué à la forte réactivité de l'APP avec l'encapsulant n'est pas retrouvé ici car la fabrication additive ne permet pas d'assurer une compacité initiale suffisante du matériau pour générer un char suffisamment cohésif après dégradation.

Tableau 3-16 : Résultats d'essais au cône calorimètres de biocomposites élaborés par FFF et par injection

Echantillons	TTI	pHRR	pHRR/masse initiale	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	kW/m ² /g	MJ/m ²	kW/m ²	%m
PLA - INJ	54 ± 2	499 ± 15	10,1	96,8 ± 0,9	300 ± 4	0,7 ± 0,7
PLA - 3D	48 ± 2	509 ± 2	10,6	86,9 ± 12,6	321 ± 4	0,5
BC3 - INJ	48 ± 7	195 ± 7	3,6	45,3 ± 2,5	110 ± 7	50,4 ± 1,6
BC3 - 3D	37 ± 3	192 ± 5	3,7	32,9 ± 0,4	110 ± 6	54,6 ± 3,7
BC11 - INJ	50 ± 6	85 ± 7	1,6	45,8 ± 8,4	52 ± 6	52,0 ± 2,0
BC11 - 3D	32 ± 1	181 ± 2	3,5	45,4 ± 11,9	76 ± 5	38,8 ± 7,4

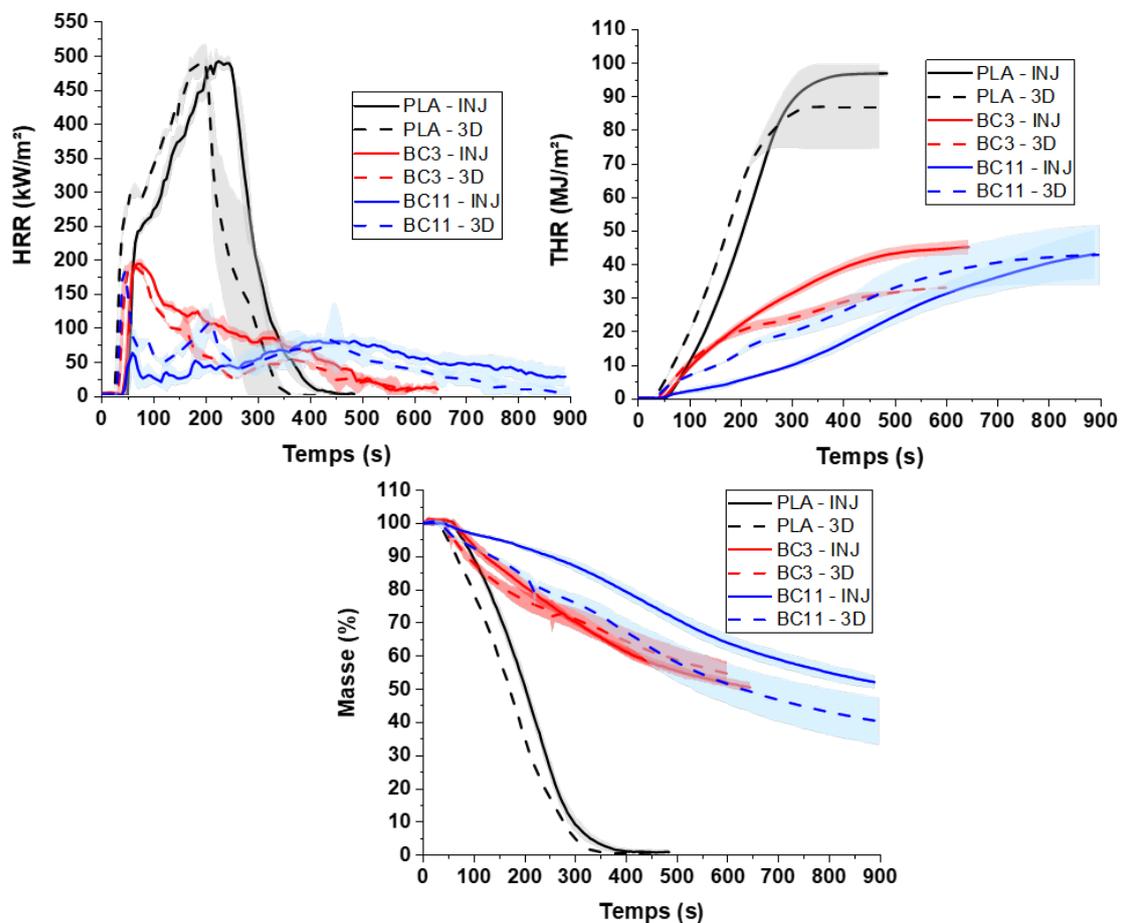


Figure 3-31 : Courbes d'essais au cône calorimètres de biocomposites élaborés par FFF et par injection

En conclusion de cette section, la fabrication par dépôt de fil fondu influe sur le comportement au feu des biocomposites. Les formulations contenant les systèmes RF et mis en forme par FFF montrent bien une amélioration du comportement au feu par rapport au PLA vierge. Cependant, le comportement au feu des formulations diffère suivant le procédé de mise en forme utilisé. La FFF

impacte négativement le comportement au feu avec un TTI plus court et de moins bonnes propriétés de charbonnement et d'ignifugation. Cela est attribué à deux phénomènes. Le premier est la présence de porosité qui facilite le transfert de matière : produits de décomposition et oxygène [100]. Le deuxième est quant à lui lié à une probable dégradation du matériau (hydrolyse et éventuellement dégradation de l'encapsulation) par les étapes supplémentaires de transformation nécessaires pour la FFF (mise en œuvre du filament calibré).

4. Substitution de la lignine par la lignine-Phosphorylée

Dans cette dernière section, la lignine est ici substituée par de la lignine phosphorylée (préalablement préparée, cf. Chapitre 2 section 2.2.2 page 87). Il s'agit de déterminer quels pourraient être les impacts de la lignine phosphorylée sur la réaction au feu d'un biocomposite à base de PLA/APP/Lig-P. Les courbes (Figure 3-32) et les résultats (Tableau 3-17) d'ATG montrent que BC14 possède un pic de dTG plus important que BC3 (APP + lignine non modifiée) lors de l'étape principale de décomposition ($T = 363\text{ °C}$). Une perte de masse plus importante à partir $T = 850\text{ °C}$ est également visible pour BC14. La température $T_{\text{on-set}}$ de BC14 est augmentée de 323 °C à 336 °C . La masse de résidu à 900 °C de BC14 (7,35 %m) est beaucoup plus faible que celle pesée pour BC3 (13,06 %m). Il semblerait que la lignine phosphorylée ne permette pas la production de résidu stable. En effet, le résidu perd en masse à partir de $T = 850\text{ °C}$, ce qui pourrait être expliqué soit par le fait que les différentes décompositions/recompositions associées à la lignine ne permettent pas d'obtenir une structure carbonée stable, soit par le fait que les groupements OH de la lignine phosphorylée ne sont pas assez nombreux pour former des liaisons avec l'acide polyphosphorique ou encore les ultraphosphates. La fonctionnalisation semble donc avoir un effet négatif sur la stabilité du résidu à haute température.

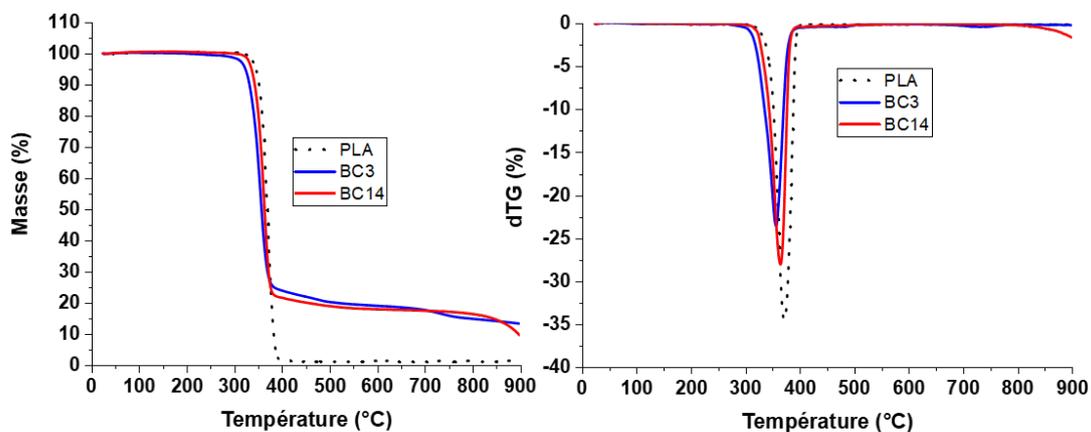


Figure 3-32 : Courbes des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC3 et BC14 (N_2 , 10 °C/min)

Tableau 3-17 : Résultats des ATG du PLA 2003D et des biocomposites BC3 et BC14 (N_2 , 10 °C/min)

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	Résidu expérimental
	°C	°C	A 900 °C %m
PLA	346	371	1,30
BC3	323	361	17,67
BC14	336	363	17,45

La Figure 3-33 présente les spectres IR des composés volatiles issus de la décomposition des biocomposites en ATG. Les spectres sont enregistrés au maximum de dTG. Plusieurs bandes sont visibles et les principales sont répertoriées dans le

Tableau 3-18. Les spectres IR présentent les composés principaux de décomposition avec notamment la présence d'eau (liaison OH), la présence de CO, CO₂ et de méthane (CH₄). Beaucoup de liaisons sont attribuées à des produits de décomposition qui contiennent principalement des liaisons C=O et C-O. Ils sont principalement issus des éléments organiques tels que le PLA et la lignine. Le spectre de l'ammoniac n'est pas visible dans les spectres des biocomposites. La quantité dégagée est probablement trop faible pour être clairement détectée.

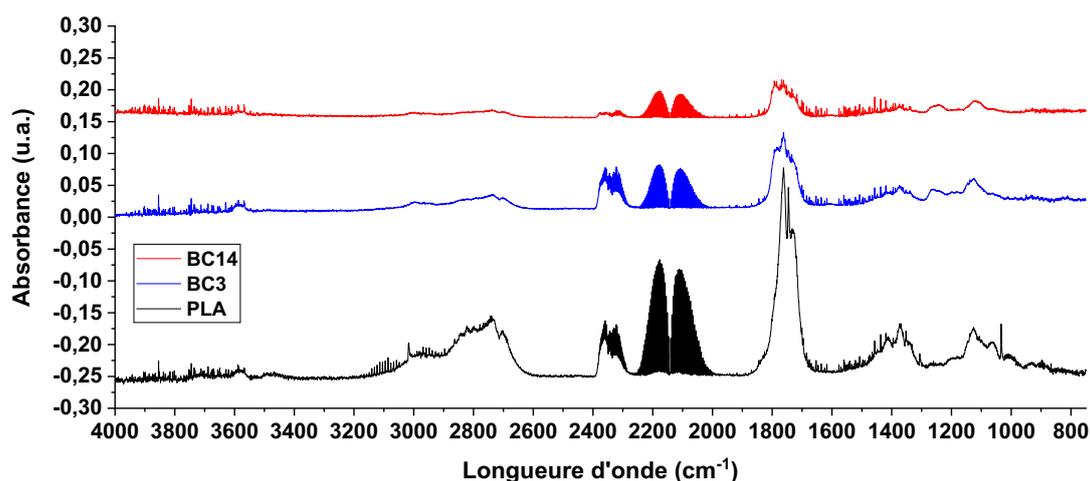


Figure 3-33 : Spectre IR des composés volatiles issus de la décomposition thermique des biocomposites

Tableau 3-18 : Bandes principales des spectres IR issu de l'ATG des biocomposites

Longueurs d'ondes	Liaisons possibles
3400 - 4000	OH libre
2600 - 3200	OH lié, C-H et CH ₄
2300- 2400	CO ₂
2000 - 2250	CO
1792	C=O (lactones)
1761	C=O (Lignine)
1745	C=O (Lignine)
1732	C=O (ester)
1412	OH (acide)
1368	CH ₂ et CH ₄
1352	C-O
1305	CH ₄
1268	C-O
1242	C-O
1126	C-O (PLA)
1101	C-O et P=O
1064	C-O
1033	C-O

Les résultats des essais au cône calorimètre sont présentés en Figure 3-34 et dans le Tableau 3-19. En considérant les écart-types des mesures, aucune différence n'est notable entre l'usage des deux lignines en présence d'APP. Le phosphore ajouté sur la lignine ne semble pas promouvoir la formation du char ou ignifuger davantage le biocomposite. La perte de masse semble plus importante pour BC14 ce qui est un résultat similaire à ce qui est observé en ATG.

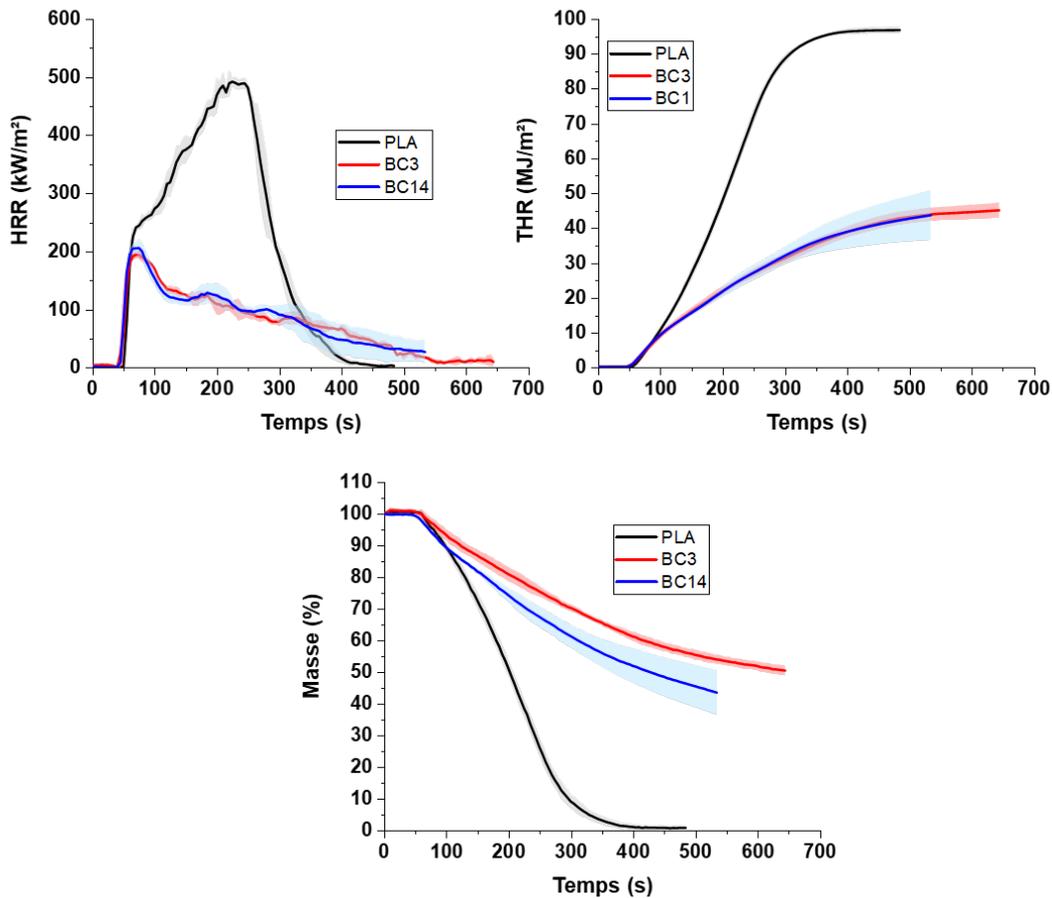


Figure 3-34 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC3 et BC14

Tableau 3-19 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC3 et BC14

Echantillons	TTI	pHRR	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	MJ/m ²	kW/m ²	%m
PLA	54 ± 2	499 ± 15	96,8 ± 0,9	300 ± 4	0,7 ± 0,7
BC3	48 ± 8	195 ± 7	45,3 ± 2,5	110 ± 7	50,4 ± 1,6
BC14	47 ± 2	209 ± 12	46,1 ± 9,1	110 ± 8	43,5 ± 7,1

La Figure 3-35 montre les chars issus des essais au cône calorimètre des biocomposites BC3 et BC14. Tout d'abord la hauteur maximale du char de BC14 est bien inférieure à celle de BC3 avec 1 cm de différence. La croissance du char de BC14 durant l'essai est plus faible. La forme du char de BC3 est pyramidale (comme vu précédemment) alors que celle du char de BC14 est plus hémisphérique. Les résultats similaires de réaction au feu et la différence dans la croissance et la forme du char permettent d'émettre plusieurs hypothèses. Le char de BC14 est probablement plus cohésif que celui de BC3 ce

qui permettrait d'obtenir les mêmes résultats au cône mais avec une hauteur de char et une quantité de résidu plus faible [200].

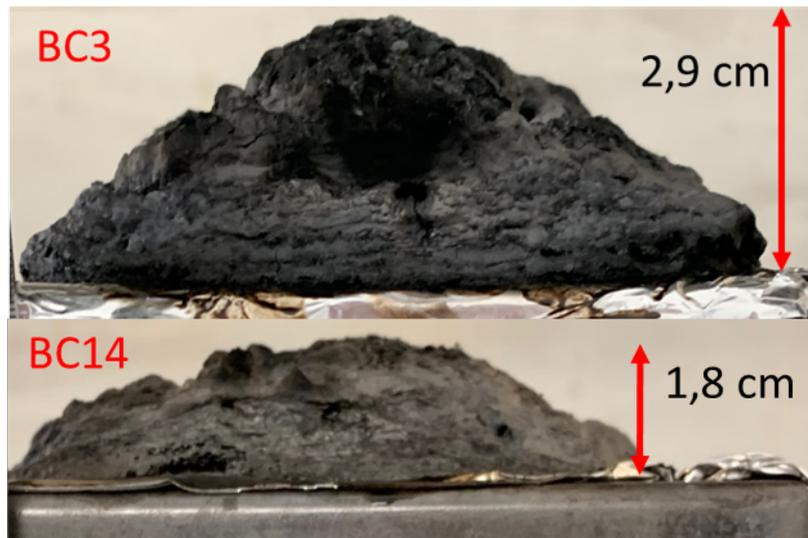


Figure 3-35 : Photographies des chars de BC3 et BC14

La Figure 3-36 présente une cartographie EDX de la section d'échantillons de BC14 à différents temps d'exposition au MEB. A $t = 0$ s et $t = TTI - 15$ s, des zones blanches plus volumineuses sont visibles. Elles sont issues du procédé de préparation de l'échantillon comme expliqué dans la section 3.2. A $t = TTI - 15$ s des cavités sont visibles ainsi que des petites bulles proches de la surface exposée. Cela signifie qu'il y a eu formation de gaz de pyrolyse et donc une décomposition de la matière dès les premières secondes d'exposition. A $t = TTI$, une croûte riche en phosphore est visible au niveau de la surface exposée. Les particules d'APP sont également en cours de réaction du fait de leur changement de forme. Enfin à $t = TTI + 15$ s, des cavités importantes traduisant une décomposition en gaz importante sont visibles. De plus, l'épaisseur diminue signifiant qu'il y a perte de matière (ou ablation thermique). Une grande partie de la zone supérieure de la cartographie est en fait du résidu qui s'est formé lors de la réaction au feu. La structure formée (ou char) est moins concentrée en phosphore. Cela est probablement dû à la formation d'une structure majoritairement carbonée ou au passage du phosphore en phase gazeuse. Cette cartographie permet d'observer un fort dégagement de produits de décomposition avec la formation d'une structure d'abord fortement phosphorée ($t = TTI$) puis faiblement phosphorée ($t = TTI + 15$ s).

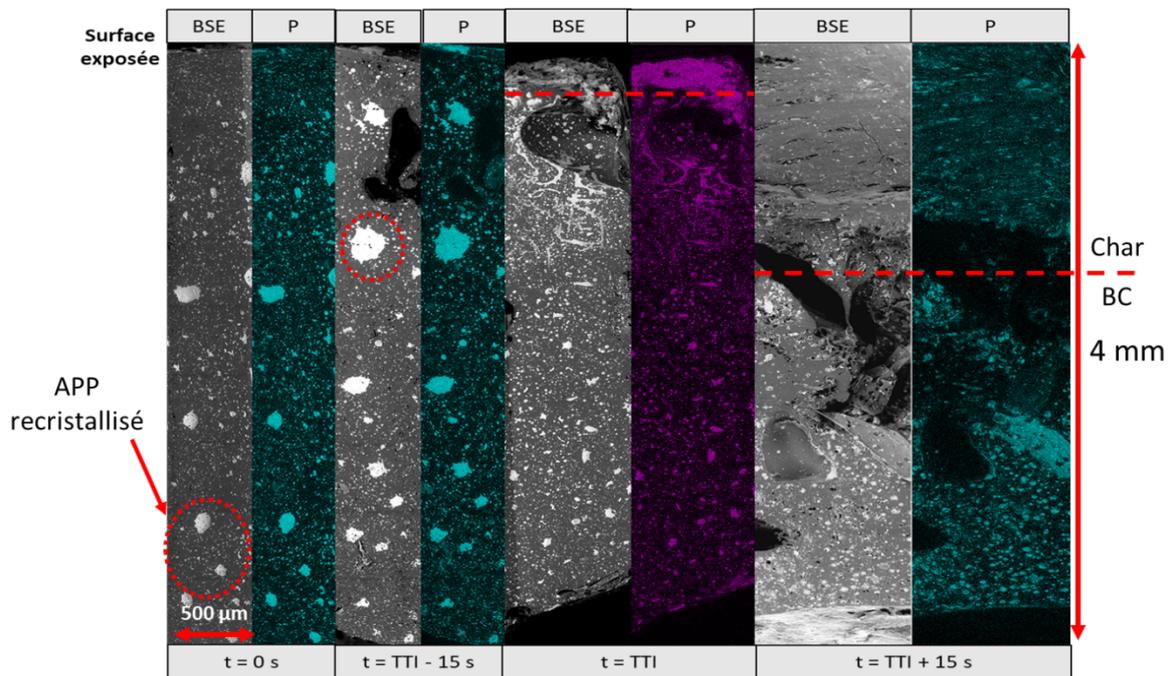


Figure 3-36 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC14

D'après les résultats obtenus, l'usage de la lignine phosphorylée n'apporte malheureusement aucun avantage par rapport à de la lignine commerciale en présence d'APP. Ferry et al. [200] ont montré que le greffage de molécules phosphorées sur la lignine n'apporte qu'une faible amélioration sur le comportement au feu d'une matrice PBS. La lignine modifiée montre de plus une diminution de la quantité de résidu à la fin du test par rapport à une lignine non-modifiée. Les auteurs expliquent cependant que le résidu est plus cohésif du fait de liaisons plus résistantes au sein du char. La lignine phosphorylée contient environ 14 %m de phosphore. La faible quantité de lignine phosphorylée ne permet pas ici à la fonctionnalisation de produire un effet ignifugeant pour le biocomposite. La quantité de phosphore apportée par la lignine modifiée est en effet très faible comparée à la quantité de phosphore apportée par l'APP. Cela explique le même comportement au feu des biocomposites comportant la lignine de base et celle phosphorylée. De plus, la littérature ne permet pas de comparer ces résultats avec d'autres travaux, compte tenu des compositions concernées.

Afin de confirmer le caractère ignifugeant de la lignine phosphorylée, des biocomposites composés de 80 %m de PLA 2003D et de 20 %m de lignine non fonctionnalisée ou phosphorylée ont été élaborés. La Figure 3-37 montre des résultats au PCFC des biocomposites fortement chargés en lignine. Le biocomposite PLA/LIG montre un pHRR de 373 W/g à une température de 341 °C. Tandis que le biocomposite incorporant 20 %m de lignine phosphorylée possède un pic de 372 W/g à une température de 385 °C. Les formes des courbes et les valeurs des pHRR ne sont pas modifiées par la

substitution de lignine phosphorylée. Cependant, un décalage d'environ 40 °C sur la température du pHRR montre une amélioration du comportement au feu. Le biocomposite avec lignine phosphorylée se dégrade à plus haute température, ce qui démontre l'intérêt du traitement effectué.

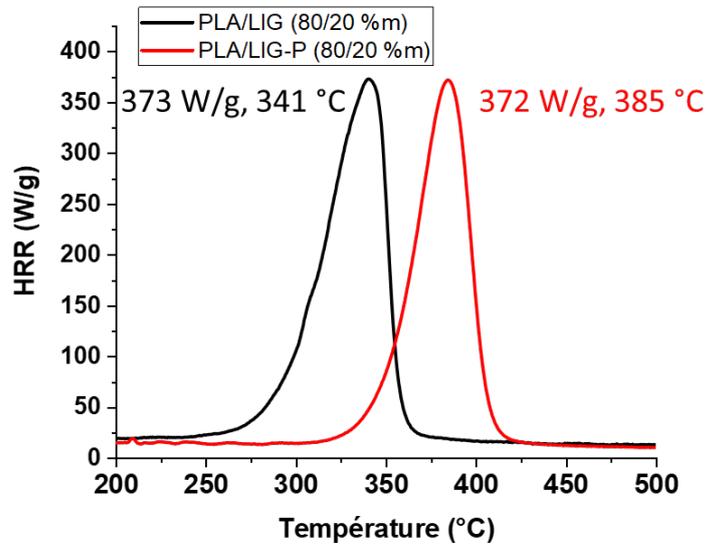


Figure 3-37 : Résultats PCFC des biocomposites PLA/LIG et PLA/LIG-P

Ces biocomposites sont également étudiés par des essais au cône calorimètre (Figure 3-38 et Tableau 3-20). L'ajout de lignine phosphorylée permet de décaler l'inflammation d'environ 13 s, le biocomposite contenant la lignine phosphorylée s'enflamme plus tardivement. Le pHRR est réduit de 27 % (510 ± 11 kW/m² pour PLA/LIG et 370 ± 14 kW/m² pour PLA/LIG-P). Le MARHE est quant à lui réduit d'environ 16 %. L'ajout de lignine phosphorylée permet de produire plus rapidement un char plus cohésif ce qui permet de réduire le pHRR et le MARHE. Cependant, il est visible que la lignine phosphorylée impacte l'extinguibilité du biocomposite (Time to flame out plus long). De ce fait, le THR est augmenté de 23 % et le résidu final est légèrement plus faible. La réaction au feu des deux biocomposites est par conséquent très différente en rapport avec le type de lignine incorporée.

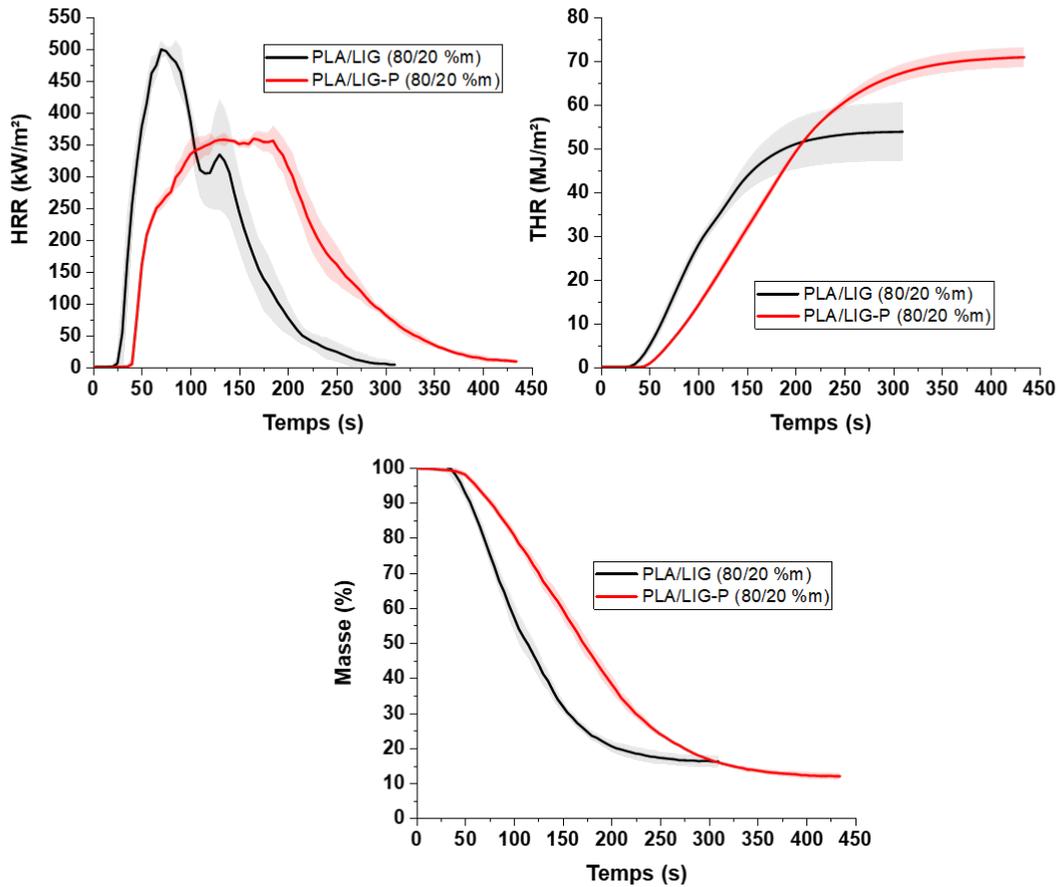


Figure 3-38 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites PLA/LIG et PLA/LIG-P

Tableau 3-20 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites PLA/LIG et PLA/LIG-P

Echantillons	TTI s	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	MARHE kW/m ²	Résidu %m
PLA/Lig	29 ± 4	510 ± 11	53,9 ± 6,8	295 ± 15	13,8 ± 2,7
PLA/Lig-P	42 ± 1	370 ± 14	70,4 ± 1,6	249 ± 1	11,6 ± 1,2

Dans le cas de formulations ne contenant que du PLA et de la lignine phosphorylée, Prieur [107] a étudié un biocomposite utilisant du PLA et de la lignine phosphorylée suivant un autre procédé (70/30 %m). Cet auteur montre que cette formulation permet d'obtenir un meilleur comportement au feu avec un pHRR et THR plus faible et une masse de résidu plus élevée. Il explique que la lignine phosphorylée conduit à une plus importante dégradation du PLA (coupure de chaînes) lors des procédés de mise en œuvre. Ceci permet d'expliquer le TTI plus faible dans ses travaux. Or, dans le cas des biocomposites étudiés dans ce chapitre, l'effet de la dégradation du PLA n'est pas observé sur le

comportement au feu du fait d'un TTI plus long avec la LIG-P. Dans le cas d'une formulation ABS/Lig-P (70/30 %m) [197], il a été montré que la lignine phosphorylée permet de réduire le pHRR ainsi que le THR sans impacter le TTI. L'ABS n'est pas hydrolysable par la lignine. La lignine-P permet de produire plus de char dans cette étude.

En conclusion de cette section, la lignine phosphorylée a permis d'apporter un meilleur comportement au feu dans des compositions utilisant du PLA et de la lignine en grande quantité (20 %m). Cependant, un impact négatif sur l'extinguibilité est observé. L'ajout de lignine phosphorylée, en complément de l'APP, ne permet pas de toute façon d'améliorer le comportement au feu du fait de la faible quantité présente dans la formulation.

5. Conclusion de la partie B

En conclusion de la partie B, la substitution de l'APP par le McAPP montre que le McAPP apporte le meilleur comportement au feu avec la formation d'un char plus stable. L'encapsulant semble apporter un avantage sur la promotion du char et il semble également limiter une hydrolyse de la matrice. La substitution de la lignine par une lignine phosphorylée, ne montre malheureusement pas de résultats probants indiquant une amélioration du comportement au feu. Enfin, la comparaison entre le procédé de moulage par injection et le procédé FFF montre que la porosité induite par ce dernier procédé influe sur le comportement au feu et notamment sur le TTI et le THR. La comparaison est particulièrement défavorable pour la composition PLA/McAPP/lignine qui est la plus performante lorsqu'elle est élaborée par injection moulage. Cette partie permet également de montrer, à l'aide de diverses cartographies, la formation du char dans les biocomposites ternaires (PLA/RF/lignine), alors que dans le cas des biocomposites binaires (PLA/RF), celle-ci n'est pas effective. Ces résultats montrent que la lignine permet de créer avec de l'APP un système intumescent efficace dans le PLA et dont les performances peuvent être encore étendues par l'utilisation d'APP micro-encapsulé. La substitution de la lignine par la lignine phosphorylée ne pourrait montrer une amélioration du comportement au feu qu'avec de la lignine présente en grande quantité.

Conclusion générale du Chapitre 3

En conclusion du Chapitre 3, les différents travaux ont permis d'étudier et d'obtenir un système retardateur de flamme intumescent respectueux de l'environnement et efficace pour ignifuger le PLA. En effet, les différents composés utilisés sont non-polluants. Dans la partie A du chapitre une charge minérale, la sépiolite, et un composé organique, la lignine, ont été comparés pour le développement d'un système RF pour le PLA. Le couplage APP/LIG s'est montré plus efficace que le couplage APP/S9. Une optimisation a été réalisée en fonction des ratios des constituants. La sépiolite permet de produire de nouvelles structures inorganiques contenant du P, du Si et du Mg, tandis que la lignine agit comme agent de charbonnement avec l'APP (source d'acide) formant un système intumescent. Un mécanisme réactionnel entre l'APP et la lignine a été proposé en s'appuyant sur les résultats obtenus et la littérature. La partie B du chapitre est dédiée à l'amélioration des performances des biocomposites ternaires par le biais de certaines substitutions. La substitution la plus efficace est celle de l'APP par le McAPP, qui montre d'excellents résultats au cône calorimètre. La fabrication de plaques biocomposites via le procédé de FFF a également été menée et conduit des modifications du comportement au feu de ces biocomposites avec notamment la mise en évidence d'effets adverses sur les performances en lien avec les porosités induites et les risques de dégradation liés à une succession de transformations plasturgiques. Enfin, la lignine phosphorylée n'apporte aucune amélioration pour le comportement au feu pour ces formulations utilisant de la lignine en faible quantité et de l'APP en plus grande quantité. La lignine phosphorylée montre cependant une amélioration du comportement au feu lorsqu'elle est ajoutée en grande quantité dans du PLA. Cependant, un impact négatif sur l'extinguibilité a été relevé.

Le biocomposite de référence reste le BC3 (PLA/APP/lignine). Dans le prochain chapitre, il sera proposé une amélioration du comportement au feu de ce biocomposite par l'usage de nanoparticules. Des formulations utilisant le McAPP seront également étudiées.

Points clés du Chapitre 3

- Formation d'un système intumescent optimisé avec de l'APP et de la lignine.
- Proposition d'un mécanisme réactionnel entre l'APP et la lignine.
- Amélioration du système intumescent avec l'usage de McAPP.
- Intérêt de la cartographie EDX pour la compréhension des mécanismes de réaction au feu
- Limitation des performances feu en lien avec le procédé de fabrication additive
- Efficacité de La lignine phosphorylée limitée à des incorporations en grande quantité dans le PLA.

Chapitre 4 : Modification du système retardateur de flamme intumescent polyphosphate d'ammonium/lignine par ajout de nanoparticules

Chapitre 4	: Modification du système retardateur de flamme intumescent polyphosphate d'ammonium/lignine par ajout de nanoparticules	199
Préambule du chapitre 4.....		203
1. Introduction		204
2. Matériaux et méthodes.....		204
2.1. Matériaux.....		204
2.2. Préparation des biocomposites.....		206
2.2.1. Mise en œuvre des biocomposites.....		206
2.2.2. Préparation des échantillons.....		207
2.3. Caractérisation des biocomposites		207
2.3.1. Stabilité thermique.....		207
2.3.2. Comportement au feu.....		207
2.3.3. Analyse de la dispersion des LDH		207
2.3.3.1. Préparation des biocomposites.....		207
2.3.3.2. Préparation des échantillons.....		208
2.3.3.3. Analyse DRX, MEB/EDX et AFM.....		208
3. Influence de l'ajout des nanotubes d'halloysite		209
3.1. Observations MEB des HNT.....		209
3.2. Effet des HNT sur la stabilité thermique des biocomposites		210
3.3. Effet des phyllosilicates sur le comportement au feu des biocomposites		215
3.3.1. Comparaison du comportement au feu de biocomposites PLA/APP/Lig/HNT et PLA/APP/Lig/S9		216
3.3.2. Effet de la substitution de l'APP par le McAPP sur les biocomposites constitués d'halloysite221		
3.4. Fabrication par dépôt de fil fondu		223
4. Effets de l'ajout des LDH		225
4.1. Caractérisation des LDHs.....		225
4.2. Incorporation des LDH dans les biocomposites		229
4.2.1. Caractérisation des constituants		229
4.2.2. Caractérisation des biocomposites		231
4.2.2.1. Stabilité thermique des biocomposites.....		231
4.2.2.2. Comportement au feu des biocomposites.....		232
4.2.3. Etude de l'état de dispersion des LDH dans le PLA		237
4.2.3.1. Mécanisme réactionnel des LDH.....		241
4.2.4. Effet du taux d'incorporation des LDH		242
4.3. Association des LDH avec le McAPP.....		247

Chapitre 4 : Modification du système retardateur de flamme intumescent polyphosphate d'ammonium/lignine par ajout de nanoparticules

4.4. Fabrication additive.....	251
5. Synthèse des résultats de comportement au feu des éprouvettes imprimées 3D.....	253
Conclusion du Chapitre 4	255
Points clés du Chapitre 4 :.....	256

Préambule du chapitre 4

Ce chapitre reprend les biocomposites BC3 (PLA/APP/Lig) et BC11 (PLA/McAPP/Lig) qui ont été étudiés au chapitre précédent. Il s'agira ici d'évaluer l'évolution de leur ignifugation avec notamment l'ajout de nanoparticules. Cet ajout vise à permettre une amélioration de la cohésion du char. Les nanoparticules choisies sont de nature différente. Les premières sont des nanotubes d'halloysite. Cette dernière est un minéral présent à l'état de nanoparticules à l'état naturel. Les deuxièmes sont des hydroxydes doubles lamellaires synthétiques (LDH). La stabilité thermique ainsi que le comportement au feu seront étudiés. L'influence du procédé de fabrication additive sera également considérée pour certaines formulations. L'effet de la concentration des LDH dans le biocomposite ainsi que leur état de dispersion dans la matrice feront également l'objet d'une étude. En effet, il est important de connaître ces paramètres afin de comprendre l'action des LDH pour l'ignifugation des biocomposites.

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, un système intumescent retardateur de flamme performant a été étudié sur la base d'une synergie entre l'APP et deux constituants ou charges : une minérale (sépiolite) et une organique (lignine). Les résultats ont montré qu'il y avait une synergie pour l'intumescence et l'amélioration du comportement au feu entre l'APP et ces deux charges pour un taux de 17/3. La charge organique permet de promouvoir la formation de char et la charge inorganique améliore la cohésion du char. La substitution de certains composants de ce système a été étudiée notamment par l'APP encapsulé (McAPP) d'une part et la lignine phosphorylée d'autre part. Le système McAPP/Lig apparaît être le plus performant en terme d'ignifugation.

Dans ce chapitre, le système PLA/APP/Lig (80/17/3 %m) appelé BC3 et le système PLA/McAPP/Lig (80/17/3 %m) appelé BC11 seront repris. L'objectif est d'accroître leur performance avec l'ajout de différentes nanoparticules. L'incorporation de nanoparticules peut apporter un renforcement du char formé [282–284] mais également apporter d'autres effets bénéfiques pour l'ignifugation [117] comme le dégagement d'eau (lorsque les nanoparticules sont en grande quantité) [133,134,149,284] et la catalyse des réactions d'intumescence [113,285]. Les LDH sont fabriqués par coprécipitation utilisant un traitement hydrothermal et sont fonctionnalisés par échange d'ions avec des chaînes de phosphonomethyl amino methylphosphonate. Les différentes molécules phosphorées présentent des chaînes carbonées de différentes longueurs qui permettent de différencier les LDH. Ceux-ci seront caractérisés ainsi que leurs effets sur le PLA et le comportement au feu. L'influence du pourcentage de LDH dans le système RF sera également abordée. De plus, certaines des formulations étudiées feront également l'objet d'une étude comparative entre le procédé d'injection et le dépôt de fil fondu.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux

Le PLA utilisé est l'Ingeo 2003D avec un MFI de 6 g/10 min (210 °C, 2,16 kg) ce qui correspond à un grade extrusion. Ce grade permet de préparer les filaments pour fabrication additive et d'utiliser ces filaments via fabrication par dépôt de fil fondu. D'après la documentation technique [286] ce biopolymère possède une masse moléculaire élevée. La lignine utilisée est la même que dans le Chapitre 2 à savoir une lignine alcaline commerciale issue du procédé kraft qui a été fournie par la société TCI (Japon). Les retardateurs de flamme sont l'Exolit AP423 (APP) et l'Exolit AP462 (McAPP) fournis par la société Clariant. Le McAPP est un APP de phase 2 (c'est-à-dire de faible solubilité dans l'eau) micronisé et encapsulé dans une résine de mélamine-formaldéhyde. La teneur en phosphore est comprise entre 29 et 31 %m et le d_{50} est d'environ 20 μm . Les nanotubes d'hallowyite sont issus de la

Dragon Mine (USA) exploitée par Applied Minerals (USA). La pureté des halloysites utilisées, c'est-à-dire la teneur en nanotubes est de 90 à 100 % grâce à des traitements minéralurgiques appropriés, ce qui en fait une des halloysites les plus concentrées en nanotubes. Les LDH sont au nombre de quatre et classés suivant la longueur de la chaîne carbonée de la molécule d'acide phosphonique greffée entre les feuillets de LDH. Les feuillets ont pour formule chimique hexahydroxy-bis-zinc-aluminium et la molécule phosphorée a pour nom : phosphonomethyl amino methylphosphonate. Le Tableau 4-1 présente les différents LDH et la Figure 4-1 présente schématiquement les différents acides présents dans les LDH. Les caractéristiques des LDH seront indiquées dans la section 4.

Tableau 4-1 : Description des chaînes carbonées des LDH

Nom	Nom molécule greffée	Nombre de carbones sur la chaîne
LDH3	[propyl (phosphonomethyl) amino] methylphosphonate	3
LDH6	[hexyl (phosphonomethyl) amino] methylphosphonate	6
LDH12	[dodecyl (phosphonomethyl) amino] methylphosphonate	12
LDH18	[octadecyl (phosphonomethyl) amino] methylphosphonate	18

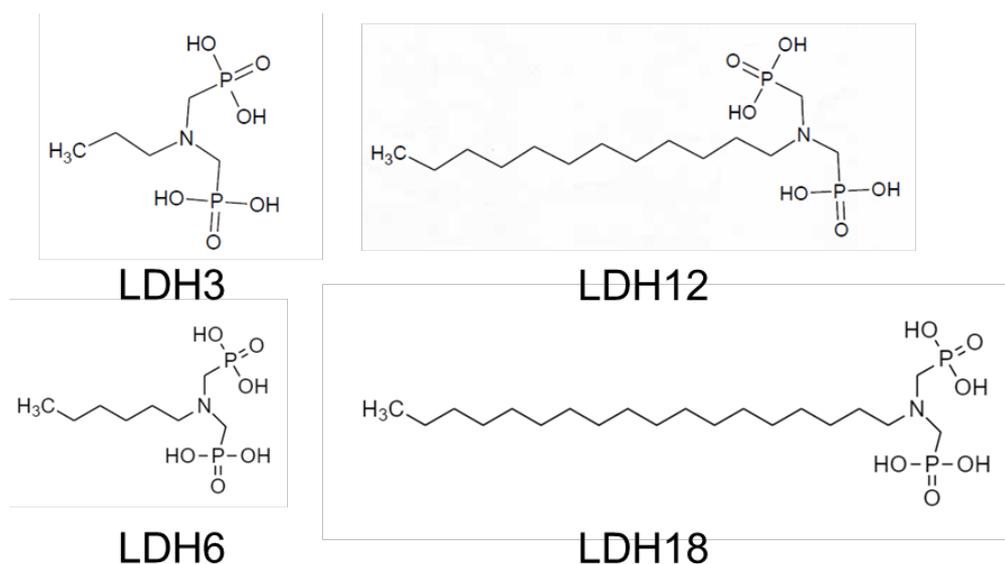


Figure 4-1 : Schéma représentant les différentes molécules d'acide bisphosphonique greffées dans les LDH

Enfin, la lignine sera substituée avec de la lignine phosphorylée (cf. Chapitre 2 section 2.2.2 page 95) afin d'évaluer l'effet de cette modification sur le comportement au feu des biocomposites.

2.2. Préparation des biocomposites

2.2.1. Mise en œuvre des biocomposites

Les différents biocomposites étudiés dans ce chapitre ont été mis en œuvre de la même manière. Dans un premier temps, les granulés de PLA sont séchés dans une étuve à vide (température de 60 °C et pression interne de 100 mBar). Les charges sont quant à elles pré-mélangées afin de faciliter la mise en œuvre puis elles sont étuvées dans une étuve réglée à une température de 80 °C. Les matériaux sont mélangés avec une extrudeuse bi-vis co-rotatives Clextral de 900 mm de long. Le fourreau de la zone de mélange est mis sous vide afin de limiter l'hydrolyse du PLA. Le profil de température est présenté en Figure 4-2. La vitesse de rotation des vis est de 250 tr/min et le débit de matière est de 4 kg/h. Les différentes formulations sont données dans le Tableau 4-2. La majorité des compositions conserve le ratio APP/Lig de 17/3 sauf BC7 et BC8 qui elles permettent d'étudier l'influence de la concentration en LDH.

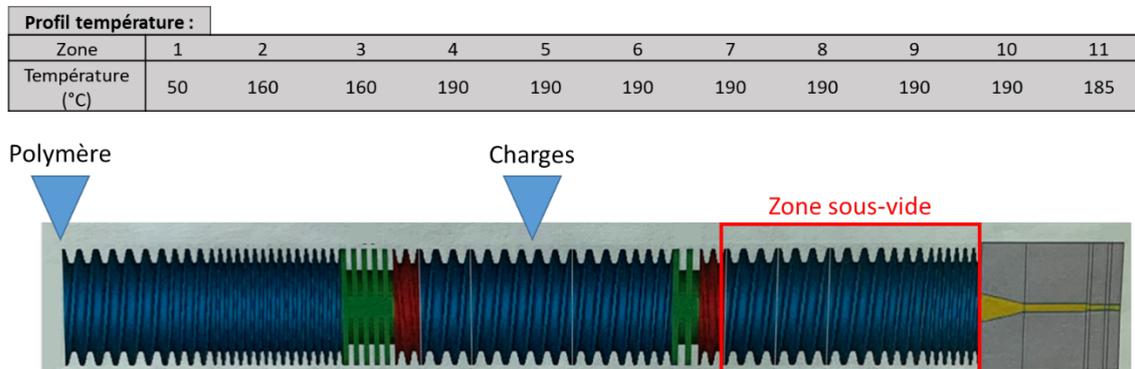


Figure 4-2 : Schématisation de l'extrusion avec le profil de température

Tableau 4-2 : Liste des différentes compositions de biocomposites. % = % massique

Biocomposites	PLA	APP	McAPP	Lignine	LDH 3	LDH 6	LDH 12	LDH 18	HNT	S9
BC3	80,0%	17,0%	-	3,0%	-	-	-	-	-	-
BC4	79,0%	17,0%	-	3,0%	1,0%	-	-	-	-	-
BC5	79,0%	17,0%	-	3,0%	-	1,0%	-	-	-	-
BC6	79,0%	17,0%	-	3,0%	-	-	1,0%	-	-	-
BC7	79,0%	16,1%	-	2,9%	-	-	2%	-	-	-
BC8	79,0%	17,4%	-	3,1%	-	-	0,5%	-	-	-
BC9	79,0%	17,0%	-	3,0%	-	-	-	1,0%	-	-
BC10	79,0%	17,0%	-	3,0%	-	-	-	-	1,0%	-
BC11	80,0%	-	17,0%	3,0%	-	-	-	-	-	-
BC12	79,0%	-	17,0%	3,0%	-	-	1,0%	-	-	-
BC13	79,0%	-	17,0%	3,0%	-	-	-	-	1,0%	-
BC15	79,0%	-	17,0%	3,0%	-	-	-	-	-	1,0%

2.2.2. Préparation des échantillons

Afin d'effectuer les différentes caractérisations, les biocomposites mis en œuvre précédemment, sont mis en forme. Les échantillons d'essai au cône calorimètre sont des plaques de dimensions $100 \times 100 \times 4 \text{ mm}^3$ mises en forme par une presse à injecter Krauss-Maffei avec une force de fermeture de 50 tonnes. Le profil de température est de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pour le moule et de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la vis. Des échantillons ont également été réalisés par FFF avec la 3ntr-A4 (cf. Chapitre 3 section 2.2 page 149). La température de la buse est réglée à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, la température du plateau est réglée à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. La vitesse d'impression est de 40 mm/s et l'épaisseur de couche est réglée à $0,2 \text{ mm}$. Le taux de remplissage des plaques est de 100% et l'orientation d'impression est $-45^\circ/45^\circ$.

2.3. Caractérisation des biocomposites

2.3.1. Stabilité thermique

La caractérisation de la stabilité thermique a été effectuée par ATG couplée IR (cf. Chapitre 3 Partie B section 2.3.1 page 172). Les conditions sont une rampe de température de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ sous atmosphère inerte (azote).

2.3.2. Comportement au feu

Le comportement au feu a été caractérisé par cône calorimètre (cf. Chapitre 3 Partie A section 2.3.2 page 150). L'irradiance est fixée à 50 kW/m^2 , la distance échantillon-cône radiant est de 25 mm . Les courbes présentées sont des courbes moyennes. Elles sont également représentées avec leurs écart-types. Les résultats présentés sont les résultats moyens de chaque échantillon.

2.3.3. Analyse de la dispersion des LDH

2.3.3.1. Préparation des biocomposites

Afin d'étudier la dispersion des LDH dans le PLA, des biocomposites PLA/LDH ont été réalisés. La méthode de mise en œuvre est la même que celle évoquée dans le Chapitre 3. Les proportions sont 99% de PLA et 1% de LDH.

La mise en œuvre a été effectuée par une micro-presse à injectée semi-automatique Zamak mercator (Zamak). La température du fourreau est réglée à $200 \text{ }^\circ\text{C}$, le moule est réglé à $65 \text{ }^\circ\text{C}$, la pression appliquée sur le piston lors de l'injection est fixée à 5 Bar . Le temps de séjour de la matière

dans le fourreau est de 2 min et le temps de maintien est de 10 s. Les matériaux sont mis en forme de pastilles de diamètre 2,5 cm et d'épaisseur 2 mm.

2.3.3.2. Préparation des échantillons

Pour les analyses DRX, les échantillons sous forme de pastille n'ont subi aucune modification. Pour l'observation des feuilletts par microscopie à force atomique (AFM) et MEB, l'échantillon PLA/LDH12 (99/1 %m) a été taillé par ultra-cryomicrotomie à une température de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de préparer la surface d'analyse. La surface est taillée en forme de pyramide tronquée.

2.3.3.3. Analyse DRX, MEB/EDX et AFM

Les diffractogrammes sont obtenus avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. L'angle 2θ ($^{\circ}$) varie de 2° à 70° avec un faisceau de rayon X de longueur d'onde $\lambda = 1,54\text{ \AA}$ (Cu $K\alpha$).

Les observations MEB et analyse EDX sont détaillées dans le Chapitre 2 section 2.3.1.1 page 96.

Les mesures par AFM sont effectuées avec un appareil Asylum MFP 3D Infinity de Oxford Instruments. Une pointe en silicium (modèle : AC240TS-R3) avec une raideur de 2 N/m et une fréquence de résonance de 70 kHz a été utilisée. Le mode « tapping » (ou contact intermittent) a été utilisé. Il consiste à faire vibrer la pointe à sa fréquence propre de résonance avec une amplitude constante pendant le scan de la surface. Lorsque la pointe interagit avec celle-ci, la différence d'amplitude ainsi que le décalage en phase nous donnent des informations sur la topographie de surface ainsi que sur le contraste de physico-chimie de surface. Les analyses AFM ont été menées avec une vitesse de scan d'1 Hz. La zone d'analyse est une zone de la pyramide qui ne montre pas d'agrégats de charges volumineux par observation MEB. La présence d'agrégats dans la zone d'analyse ne permet pas d'effectuer une caractérisation adéquate par AFM à cause de la topographie élevée. La Figure 4-3 présente la pyramide (vue par MEB en mode BSE) ainsi que les trois zones d'analyse pour l'AFM.

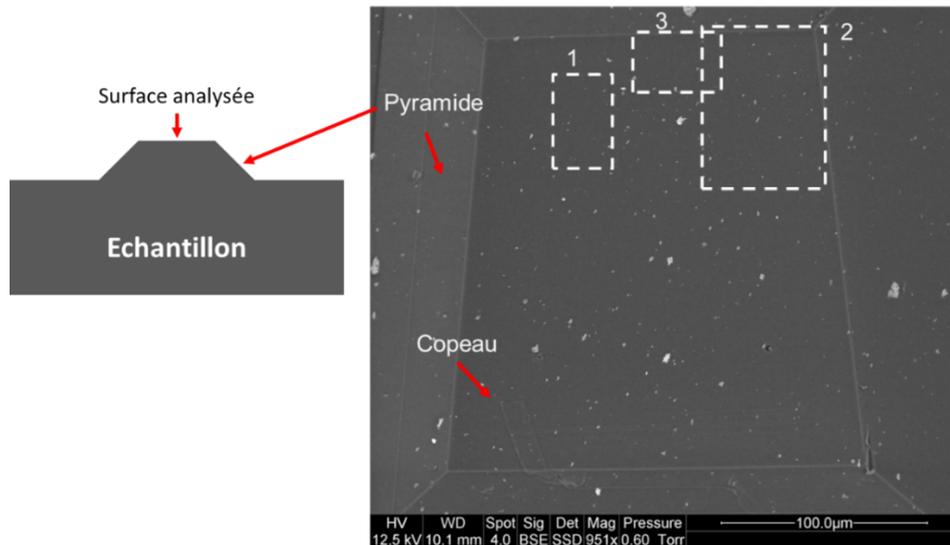


Figure 4-3 : Surface d'analyse de PLA/LADH12 et zone d'analyse par AFM

3. Influence de l'ajout des nanotubes d'halloysite

3.1. Observations MEB des HNT

Dans cette section, l'incorporation de nanotubes d'halloysite (HNT) est étudiée dans le cas de biocomposites constitués de PLA de l'APP et de la lignine. La Figure 4-4 présente une micrographie de BC10 (PLA/APP/Lig/HNT) où la lignine est clairement visible. Cependant, il est difficile de distinguer les HNT à ce grossissement et de différencier les agrégats d'HNT de l'APP. L'analyse EDX montre que des agrégats d'HNT sont présents et il est probable que des HNT soient également dispersés. Il est difficile d'effectuer une analyse EDX à un fort grossissement en raison de la dégradation de la matrice et de l'endommagement de la zone de mesure par le faisceau d'électrons. Le phosphore de l'APP est également détecté en grande quantité. L'APP et les HNT représentent les zones sombres de la cartographie du carbone (C) (Figure 4-4).

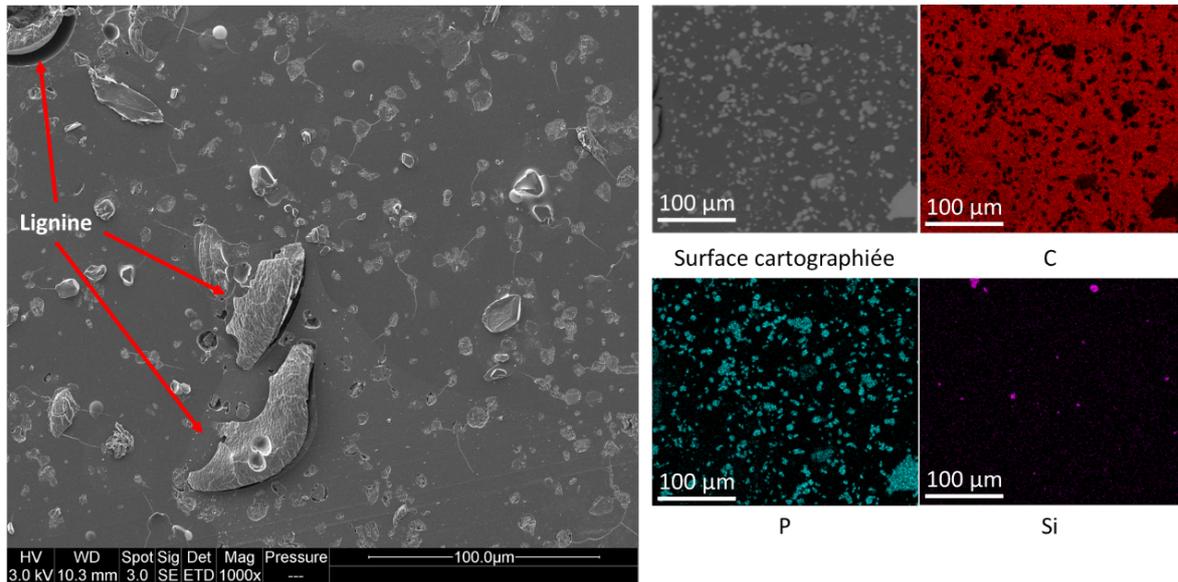


Figure 4-4 : Micrographie MEB de BC10 et les résultats d'une cartographie EDX d'une zone de l'échantillon

La Figure 4-5 présente une micrographie MEB des HNT où la forme tubulaire de l'halloysite est visible, avec cependant des agrégats de nanotubes. L'analyse EDX montre que l'on retrouve bien les différents éléments chimiques de l'halloysite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et dans des proportions correctes. La teneur en C est liée au support adhésif en carbone utilisé pour maintenir les nanotubes. Enfin, aucun autre élément n'est détecté, ce qui montre la grande pureté en halloysite du produit commercial utilisé (Dragonite™).

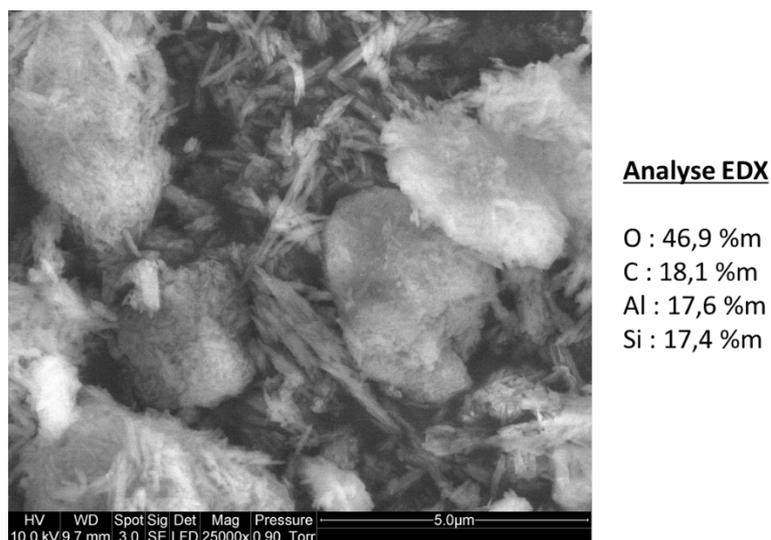


Figure 4-5 : Micrographie MEB et résultats d'analyse EDX des HNT

3.2. Effet des HNT sur la stabilité thermique des biocomposites

L'effet des HNT sur la stabilité thermique du biocomposite est étudiée. La Figure 4-6 et le Tableau 4-3 présentent les courbes et les résultats des ATG et dTG des constituants utilisés pour les systèmes

BC10 (APP/Lig/HNT) et BC13 (McAPP/Lig/HNT). L'HNT se dégrade en deux étapes. A 100 °C, il y a une perte d'eau, adsorbée sur les HNT, puis une perte d'eau structurelle autour de 528 °C (cf. Chapitre 1 section 2.3.2.2 page 53). Ces températures sont plus élevées que dans la littérature [138]. La masse en fin d'analyse est de 82,0 %m. Les dégradations de la lignine et de l'APP sont respectivement détaillées dans le Chapitre 2 et le Chapitre 3 . En étudiant la dégradation du mélange des constituants utilisés pour BC10 (et dans les proportions utilisées pour le biocomposite), la perte d'eau adsorbée sur tous les constituants est bien observée. Un deuxième pic de dégradation est visible à 355 °C, il est attribué à la dégradation de l'APP et de la lignine. La dégradation des HNT n'a aucun effet sur la dégradation globale du mélange du fait de la très faible quantité d'HNT présente dans le mélange. La masse résiduelle est de 42,34 %m pour le mélange, or la masse résiduelle théorique calculée est de 30,43 %m. Une interaction entre les différents composants permet de former du résidu en plus grande quantité. Cependant, cette masse est plus faible que celle obtenue pour le mélange APP/Lig (60,11 %m). Cela peut être attribué à une concurrence entre la lignine et l'halloysite pour réagir avec le polyphosphate d'ammonium pour former des aluminophosphates.

Dans le cas de BC13, la T_{on-set} est plus basse (321 °C) et le résidu expérimental (55,32 %m) est bien plus élevé que celui obtenu pour BC11 (28,93 %m) alors que leurs résidus théoriques sont proches. Le résidu formé par les constituants de BC13 est donc plus stable que sans l'utilisation de HNT (BC11, McAPP/Lig). Dans le Chapitre 3 Partie B, une réactivité particulière entre l'encapsulant mélamine-formaldéhyde du McAPP et la lignine a été identifiée pour la formation de char avec un résidu expérimental notablement inférieur au résidu théorique (analyse thermogravimétrique sous azote). L'ajout de HNT permet donc de compenser les effets de cette importante perte de masse et d'assurer une promotion et un renforcement du résidu. Les HNT pourraient ainsi participer à la formation du char en catalysant sa formation en modifiant le chemin de dégradation des produits de décomposition de la lignine. L'halloysite possède en effet des groupements Al-OH qui peuvent alors agir comme acides de Brønsted [287]. Par ailleurs l'halloysite est également à même de réagir avec l'APP pour créer de nouvelles phases cristallisées de phosphites d'aluminium.

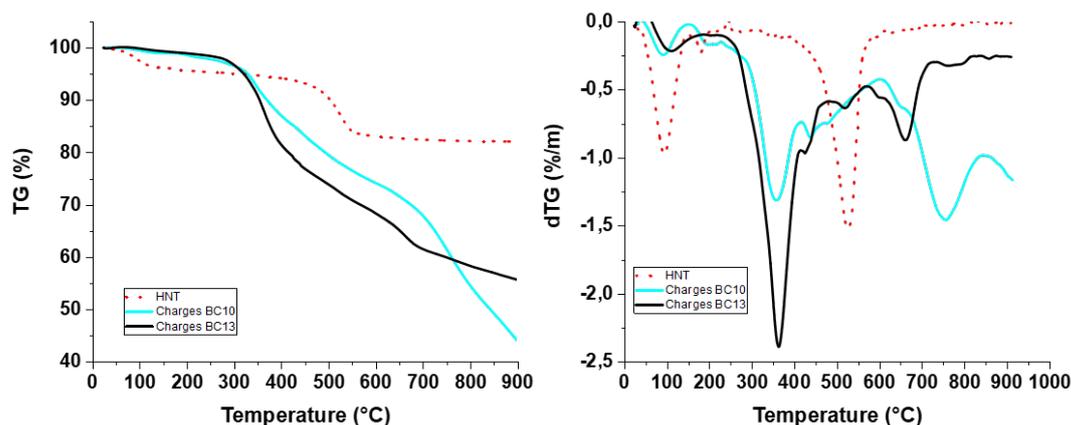


Figure 4-6 : Courbes ATG des constituants des systèmes BC10 et BC13

Tableau 4-3 : Données des ATG des constituants utiliser dans le système BC10 et BC13

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	Résidu expérimental	Résidu théorique
	°C	°C	A 900 °C %m	A 900 °C %m
APP	353	715	23,39	-
McAPP	349	379	37,78	-
Lig	117	340	52,72	-
HNT	310	528	82,00	-
BC3 (85APP/15Lig)	326	363	60,11	27,79
BC10 (81APP/14Lig/5HNT)	329	758	42,34	30,43
BC11 (85McAPP/15Lig)	322	380	28,93	40,02
BC13 (81McAPP/14Lig/5HNT)	321	363	55,32	42,08

Afin de mettre en évidence les interactions possibles entre les différents constituants, l'ATG des constituants de BC10 a été couplée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Figure 4-7). D'après les différents spectres présents en Annexe C, les principales bandes sont dues à un dégagement d'ammoniac résultant de la décomposition de l'APP. Les bandes de dégradation de la lignine sont également présentes avec les liaisons C=O, C=C et $-CH_2$ (entre 1400 et 1800 cm^{-1}). Des bandes correspondant à un dégagement de vapeur d'eau sont présentes entre 3700 et 3800 cm^{-1} . Il semble donc que la lignine et l'APP qui réagissent ensemble (*cf. Chapitre 3*) produisent un résidu qui est renforcé par la présence d'HNT (renforcement non visible par spectroscopie IR). De plus, les deux bandes entre 2000 et 2200 cm^{-1} liées à des produits de décomposition issues de la dégradation du squelette carboné de la lignine ne sont pas présentes. Ceci pourrait indiquer que cette dernière a réagi avec l'APP et les HNT afin de former le résidu thermiquement stable présent en fin d'analyse.

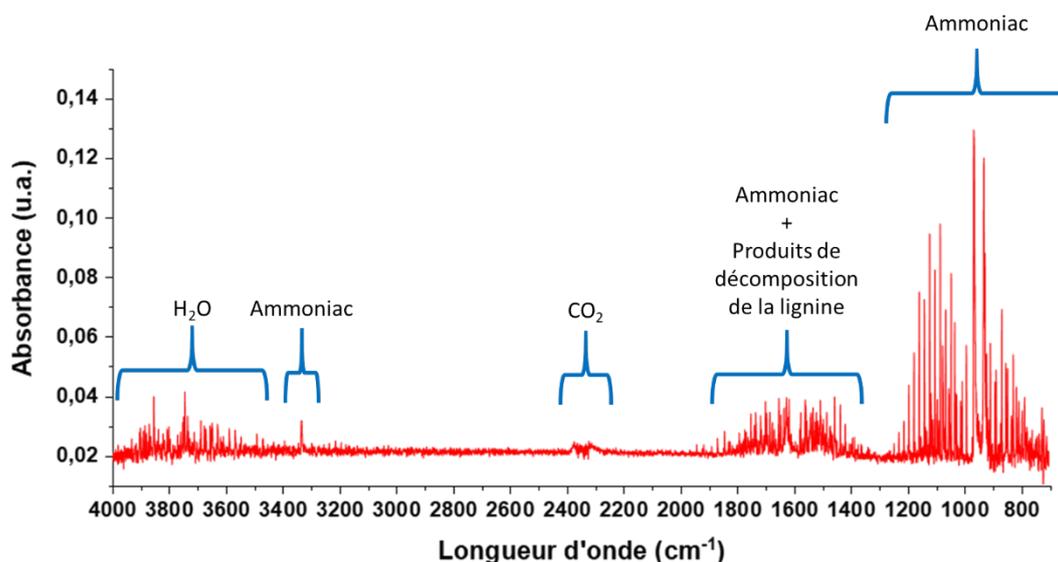


Figure 4-7 : Spectre IR des produits de dégradations gazeux du mélange de charges APP/Lig/HNT

L'analyse thermogravimétrique des biocomposites est présentée en Figure 4-8 et les valeurs dans le Tableau 4-4. Tous les biocomposites se dégradent en une seule étape liée à la dégradation du PLA, majoritaire dans les formulations. Entre BC3 et BC10 (systèmes PLA/APP/LIG sans ou avec HNT), la température T_{on-set} est augmentée avec l'incorporation d'HNT de 323 à 328 °C. Le profil de la perte de masse reste identique. Cependant, la masse de résidu est augmentée de 3,4 %m pour BC10. De plus, la masse théorique de résidu est de 7,25 %m pour BC10 or la masse mesurée à 900 °C est de 16,46 %m. Pour BC3, le ratio $\frac{Masse\ expérimentale}{Masse\ théorique}$ est de 1,95 et il est de 2,27 pour BC10. Cette augmentation est probablement liée à un renforcement du résidu. Dans ce cas, l'hydrolyse du PLA provoquée par la libération d'eau émanant de l'HNT ou par la présence de groupe Al-OH ou Si-OH (acide de Bronsted ou réaction directe avec la liaison ester du PLA) n'est pas observée contrairement aux études menés sur le PBS [96,136,137]. La quantité d'HNT incorporée ne semble pas suffisante pour causer une hydrolyse qui va dégrader la stabilité thermique du PLA.

Dans le cas de BC13 (PLA/McAPP/Lig), la T_{max} est diminuée. Cela est peut-être lié à une hydrolyse du PLA lors de la mise en œuvre, les HNT pouvant en être la cause malgré leur faible quantité. La masse de résidu théorique est de 14,41 %m pour ce dernier. La masse expérimentale est de 15,09 %m ce qui est très légèrement supérieur à la masse théorique.

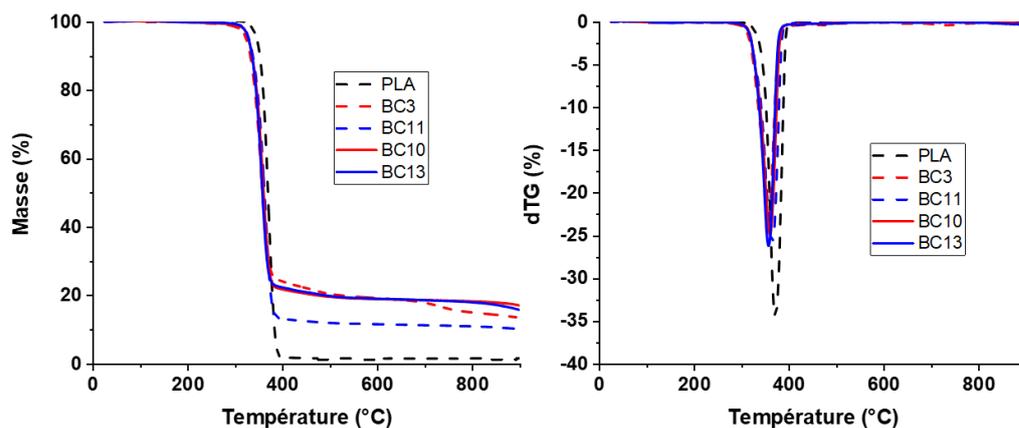


Figure 4-8 : Courbes ATG des biocomposites BC3, BC10, BC11 et BC13

Tableau 4-4 : Données des ATG des biocomposites BC3, BC10, BC11 et BC13

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	dTG minimale	Résidu expérimental A 900 °C	Résidu théorique A 900 °C
	°C	°C	%/min	%m	%m
PLA	346	371	-34,42	1,41	-
BC3 (APP/Lig)	323	361	-23,54	13,06	6,69
BC10(APP/Lig/HNT)	328	360	-24,94	16,46	7,25
BC11 (McAPP/Lig)	329	362	-25,78	9,69	9,13
BC13(McAPP/Lig/HNT)	328	356	-26,26	15,09	14,41

Les spectres IR des produits de dégradation obtenus par ATG couplée (Figure 4-9) ne montrent aucune différence dans les produits de dégradation des biocomposites BC3 (PLA/APP/Lig), BC10 (PLA/APP/Lig/HNT) et BC13 (PLA/McAPP/Lig/HNT) hormis les absorbances mesurées ce qui ne correspond pas à une différence significative entre les spectres.

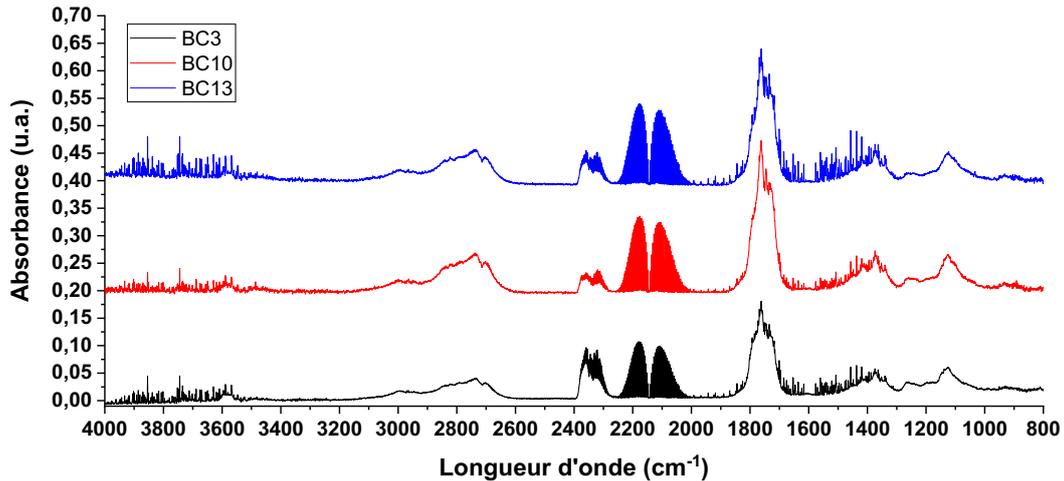


Figure 4-9 : Spectre IR des produits de dégradations gazeux de BC3, BC10 et BC13 au pic de dTG

En conclusion de la contribution des HNT, leur analyse thermogravimétrique montre que les HNT perdent exclusivement de l'eau en deux étapes avec une première perte d'eau adsorbée et une deuxième perte d'eau de structure. Les spectres IR couplés avec l'ATG montrent que dans le cas des mélanges de charges, la contribution principale est l'ammoniac issu de la décomposition de l'APP. Elle est également secondée par la décomposition de la lignine. Aucune différence significative n'est visible entre l'ATG de BC10 et celle de BC3. Cela signifie donc que la stabilité thermique du biocomposite n'est ni améliorée ni dégradée par l'ajout d'HNT. Cependant, un effet catalytique des HNT peut affecter les interactions avec les autres constituants. De plus, les HNT peuvent consommer de l'APP pour former des aluminophosphates. Cette consommation d'APP en réduirait la quantité disponible pour former des structures carbonées présentes dans le résidu final. Pour autant, les nanotubes sont à même de participer au renfort du résidu pour le rendre plus résistant, à l'état initial, ou bien sous forme d'aluminophosphates. Enfin, la faible quantité d'HNT dans le biocomposites (1 %m) rend peu probable l'hydrolyse du PLA conduisant à une perte importante de stabilité thermique.

3.3. Effet des phyllosilicates sur le comportement au feu des biocomposites

Cette section concerne le comportement au feu de biocomposites PLA/APP/Lig renforcés par des HNT ou de la sépiolite. Dans un premier temps, leurs comportements sont tout d'abord comparés. Dans un deuxième temps, la substitution de l'APP par le McAPP sera étudiée dans le cas d'ajout d'HNT. Dans un troisième temps, le comportement au feu d'éprouvettes imprimées en 3D par FFF contenant les formulations PLA/APP/Lig/HNT et PLA/McAPP/Lig/HNT sera comparé au comportement au feu d'éprouvettes injectées.

3.3.1. Comparaison du comportement au feu de biocomposites PLA/APP/Lig/HNT et PLA/APP/Lig/S9

La Figure 4-10 et le Tableau 4-5 présentent les courbes et les résultats obtenus par cône calorimètre pour les biocomposites BC3 (PLA/APP/Lig), BC10 (PLA/APP/Lig/HNT), BC15 (PLA/APP/Lig/S9). Pour rappel, le PLA affiche un pHRR de 499 ± 15 kW/m² tandis que BC3 a un pHRR de 195 ± 7 kW/m². L'ajout de 1 %m d'HNT ou de sépiolite permet de réduire ce pHRR à des valeurs de 170 ± 11 kW/m² et de 135 ± 3 kW/m² respectivement. La composition BC10 (PLA/APP/Lig/HNT), montre une amélioration du comportement au feu par rapport à BC3 (PLA/APP/Lig) avec notamment la réduction de l'énergie totale libérée (THR = $38,9 \pm 2,8$ MJ/m²) et la réduction du MARHE (60 ± 5 kW/m²). La composition BC15 montre une amélioration du comportement au feu encore plus significative avec un THR de $26,9 \pm 4,2$ MJ/m², un MARHE de 41 ± 3 kW/m² et un TTI de 59 ± 2 s.

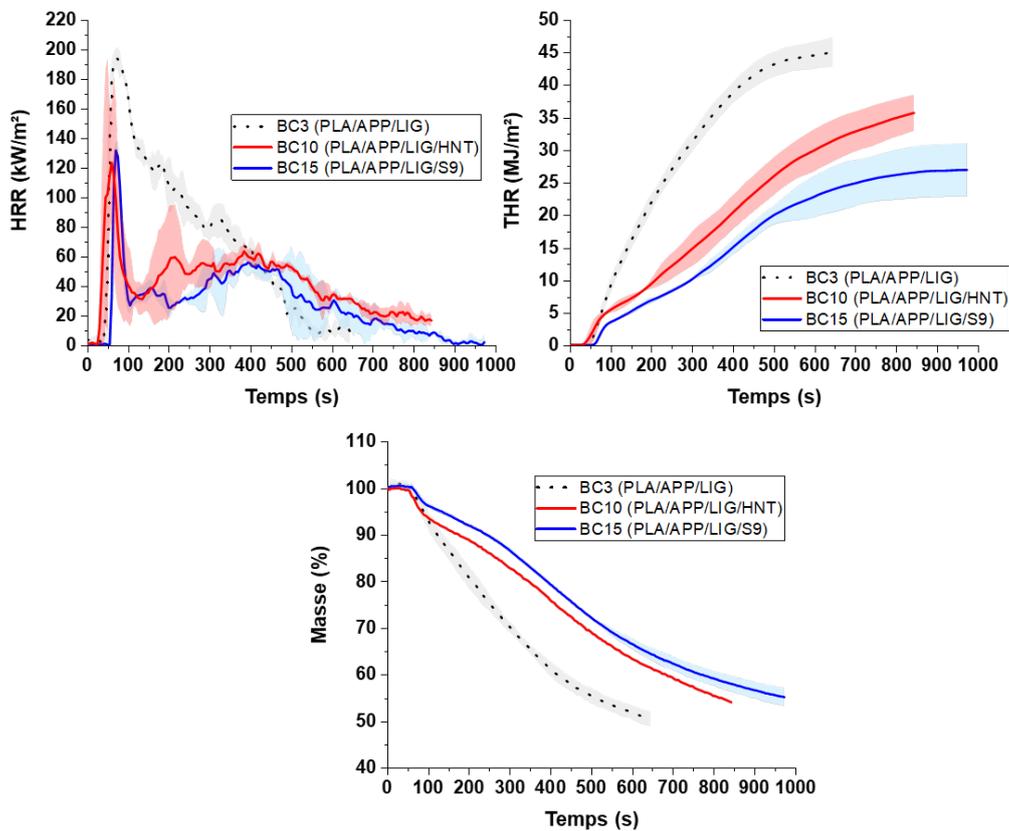


Figure 4-10 : Courbes d'essai au cône calorimètre de BC3, BC10, BC15

Tableau 4-5 : Courbes d'essai au cône calorimètre de BC3, BC10, BC15

Echantillons	TTI s	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	MARHE kW/m ²	Résidu %m
PLA	54 ± 2	499 ± 15	96,8 ± 0,9	300 ± 4	0,7 ± 0,7
BC3 (PLA/APP/Lig)	48 ± 7	195 ± 7	45,3 ± 2,5	110 ± 7	50,4 ± 1,6
BC10 (PLA/APP/Lig/HNT)	40 ± 12	170 ± 11	38,9 ± 2,8	60 ± 5	49,6 ± 6,8
BC15 (PLA/ APP/Lig/S9)	59 ± 2	135 ± 3	26,9 ± 4,2	41 ± 3	54,1 ± 1,6

Dans le cas de l'halloysite, les nanotubes sont à même de renforcer la structure carbonée formée durant la réaction en feu. Les nanotubes peuvent ainsi agir comme des renforts mécaniques dans la structure intumescente. Ce phénomène de renforcement mécanique est connu pour les composites [136]. Ils peuvent ainsi participer également à la formation d'une barrière thermique inorganique ce qui permet de limiter la diffusion d'oxygène de la phase gazeuse vers la phase condensée et les produits de dégradation volatiles de la phase condensée vers la phase gazeuse [130,288]. Cependant, la quantité d'halloysite est faible ce qui limite la formation d'une couche inorganique à faible taux de dégradation [287,288]. La diminution du THR avec BC10 pourrait être attribuée à la dilution des gaz grâce aux molécules d'eau émises par les nanotubes [130,136,287,288]. Cependant, le taux d'incorporation est très faible (1 %m) et il en faudrait une quantité élevée pour avoir un réel effet de dilution; cet effet est observable pour des taux proches de 16 %m (dans du PA12) [288]. Néanmoins, la réduction du MARHE et l'amélioration globale du comportement au feu sont liées au renforcement du char par les nanotubes d'halloysite [288]. Pour Stoclet *et al.* [136] l'halloysite peut exercer des effets catalytiques pouvant favoriser la formation du char. L'halloysite pourrait en fait agir par des mécanismes additionnels ou concurrentiels vis-à-vis des autres interactions améliorant la réaction au feu et promouvant la formation de char. La diminution du TTI peut traduire la présence de l'effet catalytique. L'autre effet principalement apporté par les HNT est le renforcement mécanique du char comme établi dans le PLA [137,282]. Les deux effets sont visibles en Figure 4-11 : le char de BC10 affiche un pic d'hauteur de 3,5 cm, il est plus expansé que le char de BC3 (2,9 cm) ce qui signifie que la promotion du char est plus importante (effet catalytique). Il semble plus cohésif avec une forme plus régulière et l'absence de fissuration (effet de renforcement).

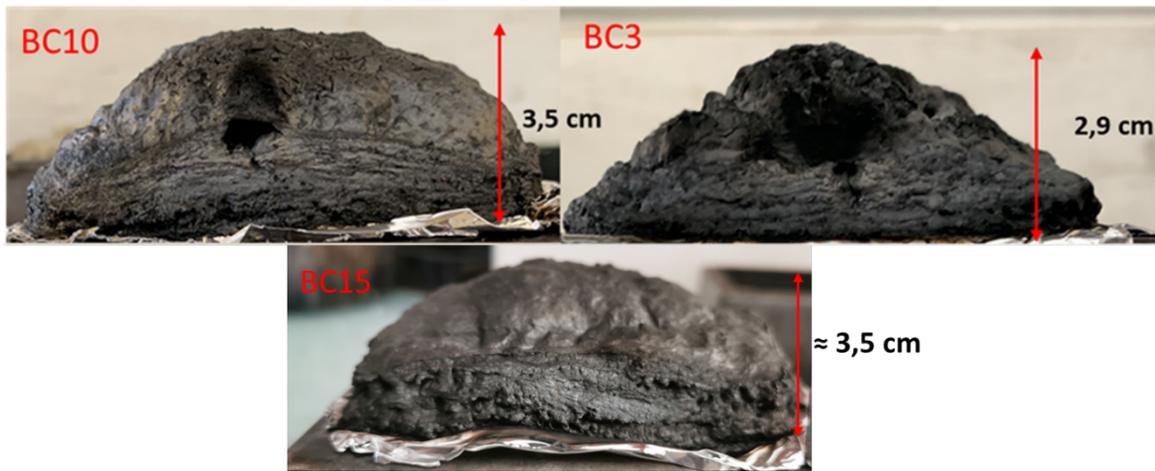


Figure 4-11 : Photographies des chars de BC3, BC10 et BC15

Pour confirmer la formation d'aluminophosphates qui donne au char de meilleures propriétés structurales et une meilleure stabilité thermique [130], la Figure 4-12 présente les diffractogrammes de l'halloysite et du char de BC10 (après essai au cône calorimètre). Comme l'ont rapporté Dumazert *et al.* [96], l'halloysite réagit avec l'APP afin de former des phosphates métalliques tels que $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$. La formation de ce type de composé permet de considérer qu'il y a renforcement du char par l'halloysite mais non sous forme du minéral initial. L'halloysite n'est d'ailleurs plus visible sur le diffractogramme de BC10 du fait de l'interaction avec l'APP.

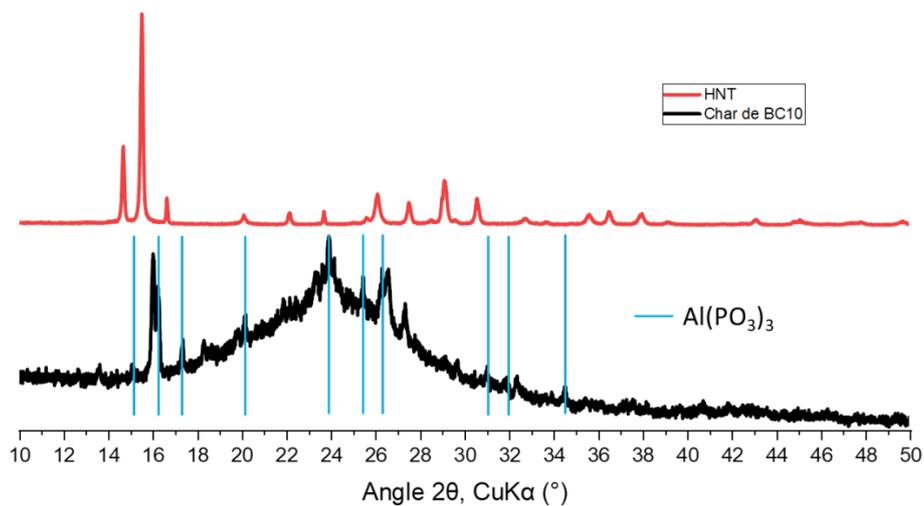


Figure 4-12 : Diffractogramme du char de BC10

La sépiolite ajoutée dans le biocomposite PLA/APP/Lig apporte une amélioration significative du comportement au feu. Le cas de la combinaison APP/S9 a été détaillé Chapitre 3 Partie A section 3.2 page 156. Dans le cas de BC15 (PLA/APP/Lig/S9), la sépiolite apporte un renforcement du char en agissant en tant que renfort et elle participe à la formation d'une structure inorganique en réagissant

avec l'APP. La sépiolite favorise également l'intumescence (Figure 4-11) du système PLA/APP/Lig. Elle apparaît se comporter identiquement à l'halloysite avec un niveau de performance supérieur :

- La sépiolite participe via un effet catalytique à la dégradation du PLA favorisant la promotion du char.
- La sépiolite interagit avec l'APP pour former des silicophosphates et forme ainsi une barrière protectrice inorganique.
- La sépiolite renforce mécaniquement le char.

Considérons les mécanismes d'évolution de la structure de la composition PLA/APP/Lig/HNT lors de la dégradation thermique au cône calorimètre par EDX. Les cartographies sont présentées Figure 4-13. A $t = 0$ s, le phosphore correspondant à l'APP est dispersé dans la matrice polymère sous forme de fines particules et d'agglomérats. Des zones étendues d'APP reprecipité sont visibles. Les HNT sont également dispersés dans la matrice et sous forme d'agrégats visibles par des particules de différentes tailles (environ $50 \mu\text{m}$) sur les cartographies de Si et d'Al. A $t = \text{TTI} - 15$ s, des bulles sont présentes proches de la surface exposée. Il s'agit des bulles de gaz issues de la pyrolyse du biocomposite qui remontent vers la surface. Le P et le Si se concentrent autour de la surface avec des zones plus riches en teneur de ces éléments et des zones plus pauvres. A $t = \text{TTI}$, les bulles de gaz pyrolysées sont plus profondes dans la section du composite signifiant que la dégradation se fait dans une grande partie de l'échantillon. Les concentrations du P et du Si sont plus importantes à la surface exposée. Dans le cas du phosphore la concentration est liée à (i) l'ablation thermique de la surface qui diminue la quantité de carbone (qui est volatilisé), (ii) à la transformation de l'APP en acide phosphorique et qui réagit avec la lignine. La concentration en Si est liée à une migration des HNT vers la surface de la phase condensée, liée à des gradients de tension superficielle et de viscosité [287,289,290]. Cette migration de charges permet de concentrer les nanotubes à la surface de la phase condensée ce qui renforce le char en cours de formation, limite la diffusion des gaz de pyrolyse et contribue à l'interaction APP/HNT pour former une couche inorganique. A $t = \text{TTI} + 15$ s, les bulles sont plus grosses. Le char est clairement visible, il est riche en P et pauvre en Si et Al. Une couche proche de la surface est concentrée en phosphore mais ne présente plus de particules d'APP.

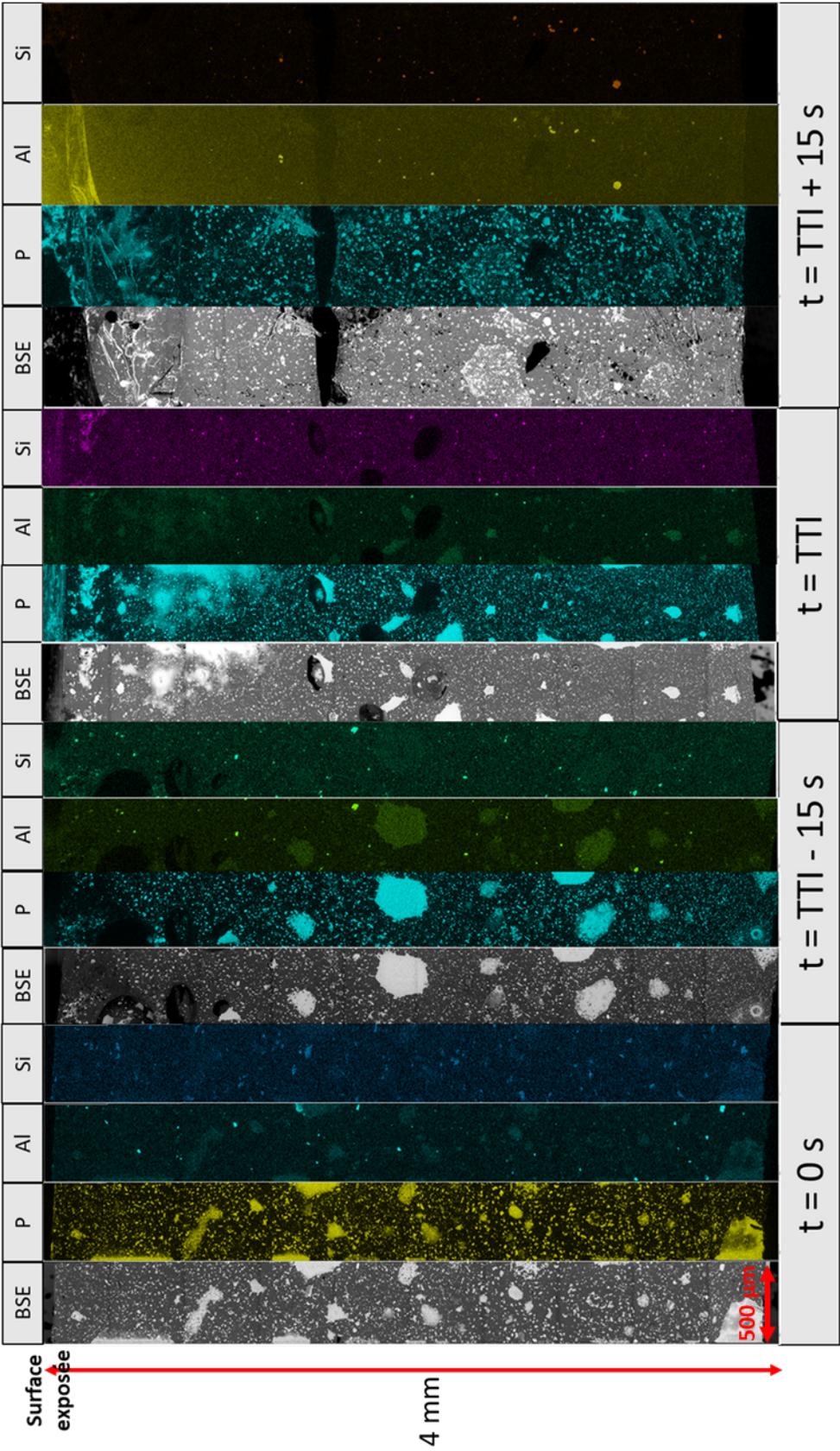


Figure 4-13 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC10

En résumé, la présence de bulles de gaz de plus en plus profondes montre que la source de chaleur impacte de plus en plus profondément le biocomposite par rapport au temps d'exposition. L'accroissement de la concentration en phosphore est un phénomène observable au fil du temps avec la formation du char. Le char est très concentré en phosphore. Lorsque le matériau se dégrade la surface se concentre également en Si signifiant la présence et la migration d'HNT [290,291]. Cela valide la participation des HNT pour le renforcement du char.

Ces compositions complexes PLA/APP/Lig/phyllsilicates manifestent une compétition entre les potentiels agents de synergie d'une part et le polymère d'autre part, pour interagir avec l'APP. Il a été montré une interaction PLA/APP (cf. Chapitre 3 Partie A section 3.1 page 152), une interaction APP/Lig (cf. Chapitre 3 Partie A section 3.3 page 162) et une interaction APP/phyllsilicates. Les interactions précédentes sont bénéfiques du fait de la forte amélioration du comportement au feu pour BC3 (PLA/APP/Lig). Les phyllsilicates apportent un effet additionnel (couche inorganique et renforcement du char) en plus d'un effet catalytique [130,292], qui permet d'accentuer l'interaction APP/Lig et par conséquent la promotion du char.

3.3.2. Effet de la substitution de l'APP par le McAPP sur les biocomposites constitués d'halloysite

La Figure 4-14 et le Tableau 4-6 présentent les courbes et les résultats obtenus par cône calorimètre pour les biocomposites BC11 et BC13 où l'APP est substitué par le McAPP.

Dans le cas de BC13 (PLA/McAPP/Lig), l'ajout d'HNT ne montre pas de synergie ou d'effet additionnel avec le McAPP et la lignine. Bien au contraire, dans la mesure où cette dernière composition sans HNT (BC11) s'avère déjà très performante car elle présente un pic de débit calorifique et un MARHE très faibles (respectivement 85 et 52 kW/m²). Le TTI de BC13 est plus court que celui de BC11, ce qui signifie qu'il y a une dégradation de la matrice polymère par hydrolyse qui est attribuable à l'ajout HNT. En conséquence, les chaînes de PLA sont plus courtes et plus faciles à décomposer. Cela produit des composés volatils combustibles qui vont favoriser l'inflammation. Enfin, la masse de résidus est de 42,3 ± 13 %m. Dans le cas de BC13 (PLA/McAPP/Lig/HNT) la compétition entre les mécanismes d'ignifugation impliquant les différents constituants est plus importante que dans le cas de PLA/APP/Lig/HNT. En effet, l'encapsulant mélamine-formaldéhyde du McAPP va également interagir avec l'APP. Cette compétition entre les mécanismes est probablement à l'origine de la dégradation du comportement au feu de BC13 par rapport à BC11. En effet, l'ajout de 1 %m d'halloysite qui peut consommer de l'APP pour former de nouveaux composés mais également

hydrolyser le PLA semble déstabiliser l'équilibre de BC11 et entraîner une émission plus importante de volatiles combustibles dès le début du processus de dégradation.

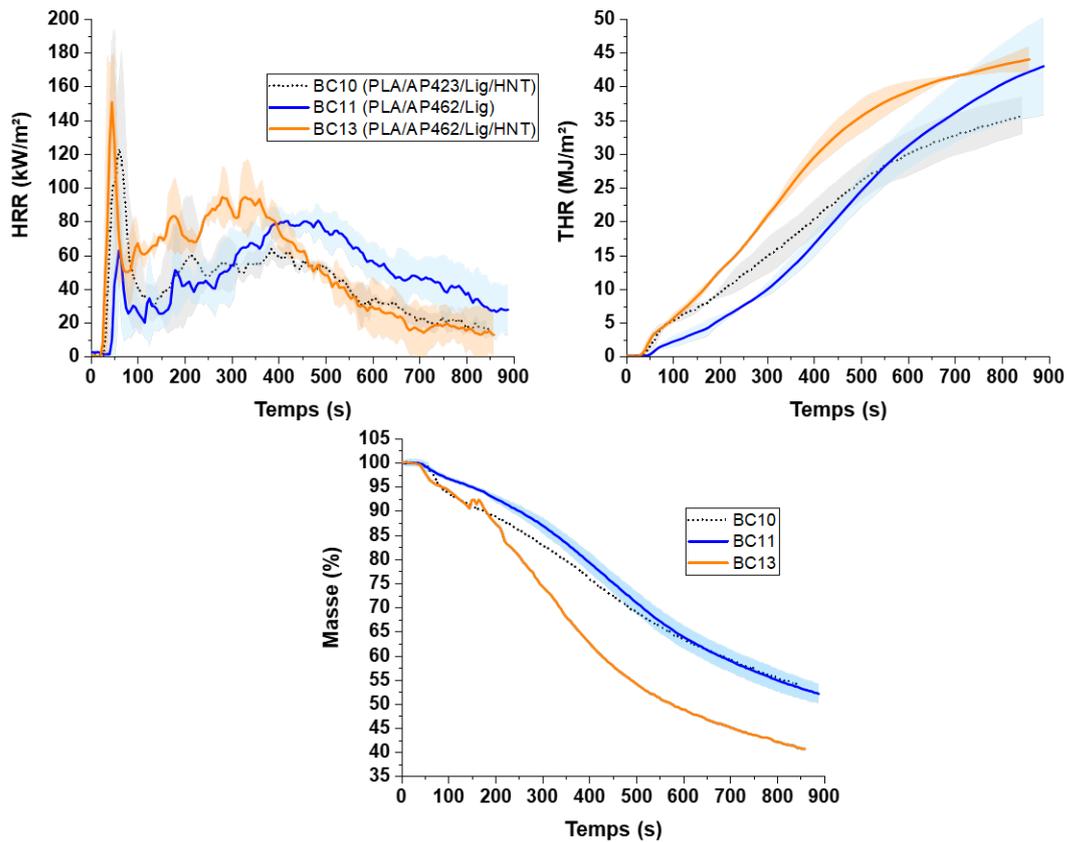


Figure 4-14 : Courbes d'essai au cône calorimètre de BC10, BC11 et BC13

Tableau 4-6 : Résultats d'essai au cône calorimètre de BC11 et BC13

Echantillons	TTI	pHRR	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	MJ/m ²	kW/m ²	%m
BC10 (PLA/APP/Lig/HNT)	40 ± 12	170 ± 11	38,9 ± 2,8	60 ± 5	49,6 ± 6,8
BC11 (PLA/McAPP/Lig)	50 ± 6	85 ± 7	45,8 ± 8,4	52 ± 6	52,0 ± 2,0
BC13 (PLA/McAPP/Lig/HNT)	32 ± 6	166 ± 7	47,3 ± 4,2	76 ± 8	42,3 ± 13

Malgré des performances globales moindres de BC13 vis-à-vis de BC11, le char est plus haut pour BC13 (3,7 cm) que pour BC11, (3,0 cm), ce qui montre que l'ajout d'halloysite participe bien au renforcement du char (Figure 4-15). D'ailleurs, il peut être noté que le débit calorifique devient plus faible en présence d'halloysite au-delà de 400s avec des THR quasiment égaux.

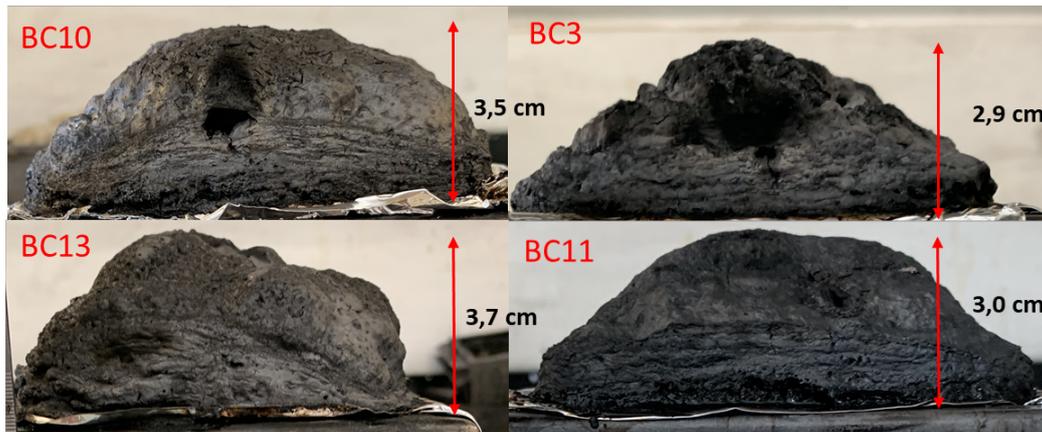


Figure 4-15 : Photographie des chars de BC3, BC10, BC11 et BC13

3.4. Fabrication par dépôt de fil fondu

Dans cette section, les deux formulations utilisant des HNT ont été également transformées par FFF. Des plaques pour des essais au cône calorimètre ont été fabriquées par FFF afin d'observer un éventuel impact du procédé de mise en forme. La Figure 4-16 et le Tableau 4-7 présentent les résultats obtenus pour les essais sur pièces imprimées comparés aux résultats obtenus sur pièces injectées. Comme vu au Chapitre 3, le TTI des objets imprimés est plus court. Cela est probablement dû à une dégradation accrue du matériau durant les différentes étapes pour fabriquer l'objet 3D et également à la présence de porosités [100,281,293] qui favorisent les transferts de matière et chaleur. La masse de résidu finale est du même ordre de grandeur pour toutes les formulations. Les pHRR des plaques FFF sont supérieurs à ceux des plaques injectées avec $212 \pm 11 \text{ kW/m}^2$ pour BC10 – 3DP (porosité d'environ 2 %) et $203 \pm 4 \text{ kW/m}^2$ pour BC13 – 3DP (porosité d'environ 3 %). Cet écart est semblable pour les plaques injectées. De plus l'augmentation de pHRR et le ratio $\frac{pHRR}{Masse\ initiale}$ des pièces 3DP (FFF) (supérieur à celui des pièces INJ) peuvent appuyer l'hypothèse de la dégradation du matériau suite aux différentes étapes de procédé pour la FFF. En effet, plus les chaînes sont courtes plus elles vont se décomposer rapidement [107]. BC13 – 3DP présente un THR et une masse de résidu plus avantageuse que BC13 – INJ, cependant le pHRR est fortement augmenté alors même que la masse est plus faible en raison d'une porosité plus importante (d'environ 3 %).

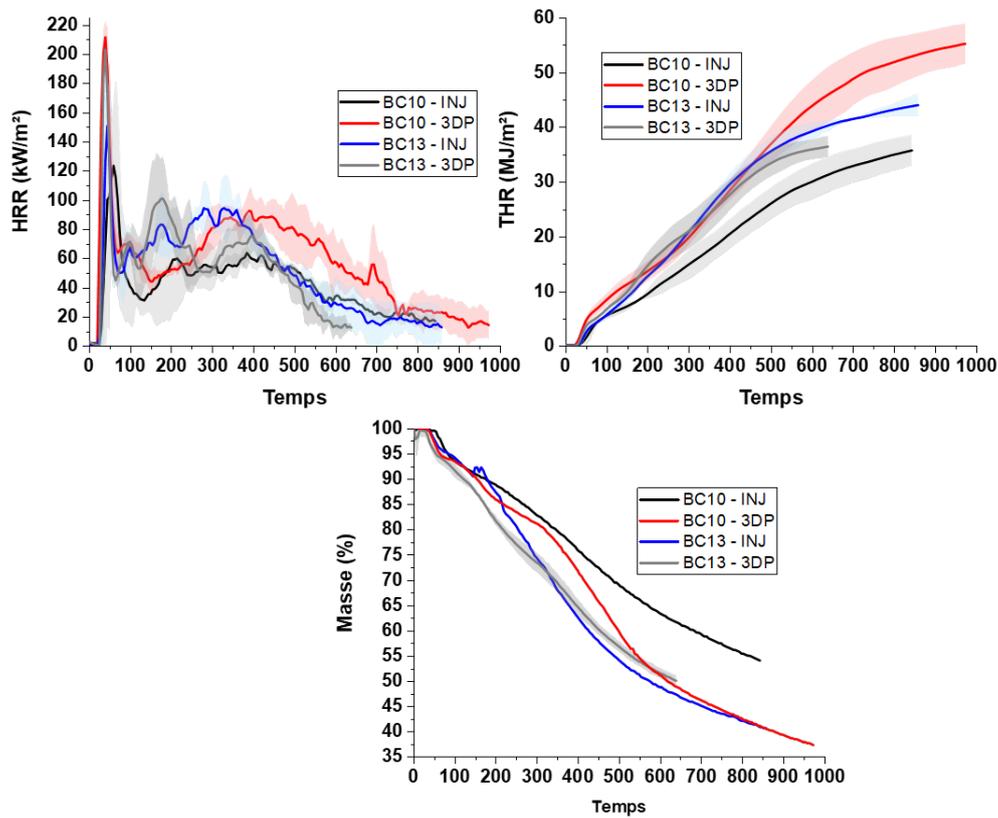


Figure 4-16 : Courbe d'essai au cône calorimètre de pièces injectées et imprimées 3D

Tableau 4-7 : Résultats d'essai au cône calorimètre de pièces injectées et imprimées 3D

Echantillons	TTI	pHRR	pHRR/masse initiale	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	kW/m ² /g	MJ/m ²	kW/m ²	%m
BC10 - INJ	40 ± 12	170 ± 11	3,17 ± 0,27	38,9 ± 2,8	60 ± 5	49,6 ± 6,8
BC10 - 3DP	25 ± 3	212 ± 11	3,91 ± 0,21	56,8 ± 4,3	95 ± 15	23,74
BC13 - INJ	32 ± 6	166 ± 7	3,01 ± 0,12	47,3 ± 4,2	76 ± 8	42,3 ± 13
BC13 - 3DP	28 ± 2	203 ± 4	4,06 ± 0,04	37,0 ± 1,7	77 ± 8	48,2 ± 1,7

La Figure 4-17 montre la hauteur des chars pour les formulations injectées et imprimées. La différence de hauteur est visible, les plaques imprimées donnent une hauteur de char plus faible que les pièces injectées. Le procédé affecte l'intumescence lors de la réaction au feu. Cela est visible avec les valeurs de MARHE (Tableau 4-7) : les valeurs de MARHE des objets imprimés sont plus élevées, sauf dans le cas de BC13 où les valeurs sont presque identiques.

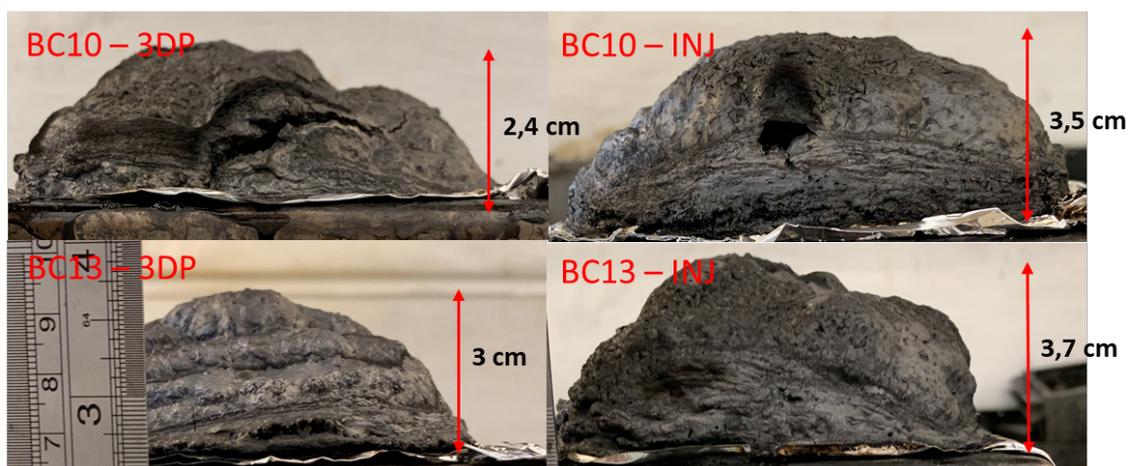


Figure 4-17 : Photographies des chars après des essais au cône calorimètre des BC imprimés et injectés

En conclusion de cette section, les nanotubes d'hallloysite permettent de renforcer le char en réagissant avec l'APP (acide polyphosphorique). Cette interaction conduit à la formation d'une structure inorganique qui agit comme barrière protectrice. De plus les nanotubes renforcent mécaniquement le char. Cependant, les HNT ont un effet néfaste sur la stabilité thermique du fait de la libération de vapeur d'eau qui entraîne une hydrolyse du PLA. L'effet bénéfique des HNT sur la réaction au feu s'avère supérieur pour les systèmes intumescents non basés sur le système McAPP. La fabrication additive exerce un impact défavorable sur le comportement au feu qui est moins avantageux pour les pièces imprimées. L'intumescence est également affectée par le procédé de FFF.

4. Effets de l'ajout des LDH

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) font l'objet d'une étude spécifique dans cette section. Dans un premier temps, les LDH seront caractérisés. Dans un second temps, l'effet de l'incorporation de 1 % de LDH dans la matrice PLA sera étudié. Enfin dans un troisième temps, l'effet des LDH sur la stabilité thermique et le comportement au feu des biocomposites sera étudié avec notamment l'impact du procédé de mise en forme (injection vs FFF).

4.1. Caractérisation des LDHs

La Figure 4-18 montre des micrographies obtenues par MEB du LDH12. La structure est identique pour tous les LDH, seule la longueur de la chaîne carbonée de la molécule l'amino(methylphosphonate)₂ diffère (Tableau 4-1, page 205). Les feuillettes sont sous forme de tactoïdes (empilement ordonné de feuillettes) ou d'agrégats (empilement non ordonné). A plus fort grossissement (Figure 4-18C et Figure 4-18D) il est possible de distinguer les feuillettes nanométriques.

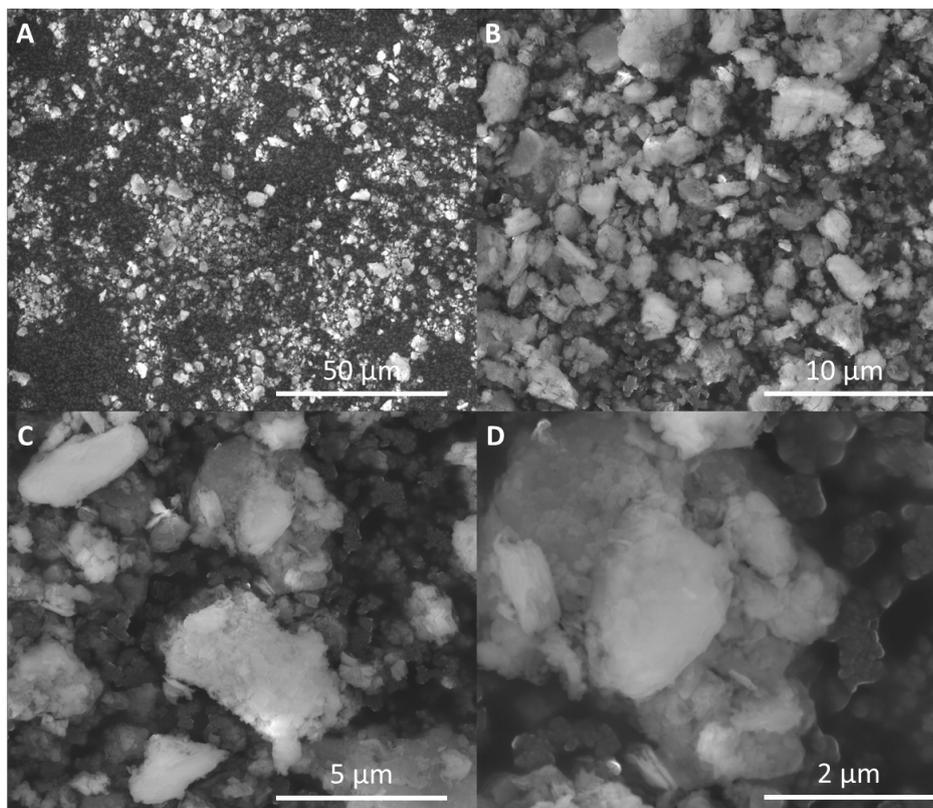


Figure 4-18 : Micrographie du LDH12, Grossissements : A) 2000x, B) 10000x, C) 20000x et D) 50000x

Le Tableau 4-8 rassemble les résultats des analyses élémentaires par EDX des différents LDH. Cette analyse permet d'avoir la teneur en phosphore. Il est observé que plus la chaîne de l'amino(methylphosphonate)₂ est longue, moins le LDH contiendra de phosphore (P) et d'oxygène (O). Cela est relié au fait qu'il est plus simple de fonctionnaliser les LDH (par échange d'ions) avec des chaînes courtes que des chaînes longues. La teneur en carbone suit l'augmentation du nombre de carbone par type de LDH avec une quantité très faible pour le LDH3 et une quantité élevée pour le LDH18. La teneur en Zn est largement supérieure à la teneur d'Al. Les quantités de Zn et Al sont du même ordre de grandeur pour tous les LDH sauf pour le LDH6 qui possède une quantité de $12,8 \pm 0,2$ %m d'Al ce qui est approximativement le double des autres LDH. Le LDH3 possède $36,1 \pm 0,5$ %m de Zn ce qui est supérieur aux autres LDH. La teneur en P est comprise entre 5 et 7 %m. Dans le cas de LDH18, la quantité de P est faible voire quasi-nulle. Ce LDH est d'après le fournisseur difficile à synthétiser ce qui explique le faible taux de P.

Tableau 4-8 : Résultats d'analyse EDX des LDH

Type de LDH	Eléments (%m)				
	O	Zn	Al	C	P
LDH3	41,0 ± 0,3	36,1 ± 0,5	8,2 ± 0,1	7,9 ± 0,2	6,8 ± 0,1
LDH6	38,4 ± 0,2	32,6 ± 0,4	12,8 ± 0,2	10,4 ± 0,7	5,8 ± 0,1
LDH12	38,0 ± 0,5	30,2 ± 0,4	6,9 ± 0,1	19,7 ± 0,6	5,2 ± 0,1
LDH18	29,0 ± 0,2	30,0 ± 0,8	6,2 ± 0,2	34,0 ± 0,9	0,7 ± 0,6

La Figure 4-19 présente les diffractogrammes des LDH. Le premier pic détecté correspond à l'espace interfoliaire qui peut être calculé avec la relation de Bragg. Plus la molécule phosphorée a une chaîne carbonée courte, plus l'espace interfoliaire sera faible. LDH6 présente un pic supplémentaire (à $2\theta = 3,5^\circ$) qui n'est pas présent sur la documentation technique de Prolabin-Tefarm; pour le LDH6 le calcul est basé sur le diffractogramme de la documentation technique). Les LDH3 et LDH6 ont un espace interfoliaire d'environ 14 Å. Réciproquement, plus la chaîne sera longue plus l'espace entre les feuillets sera important, LDH12 et LDH18 présentent un espace interfoliaire d'environ 30 Å [283].

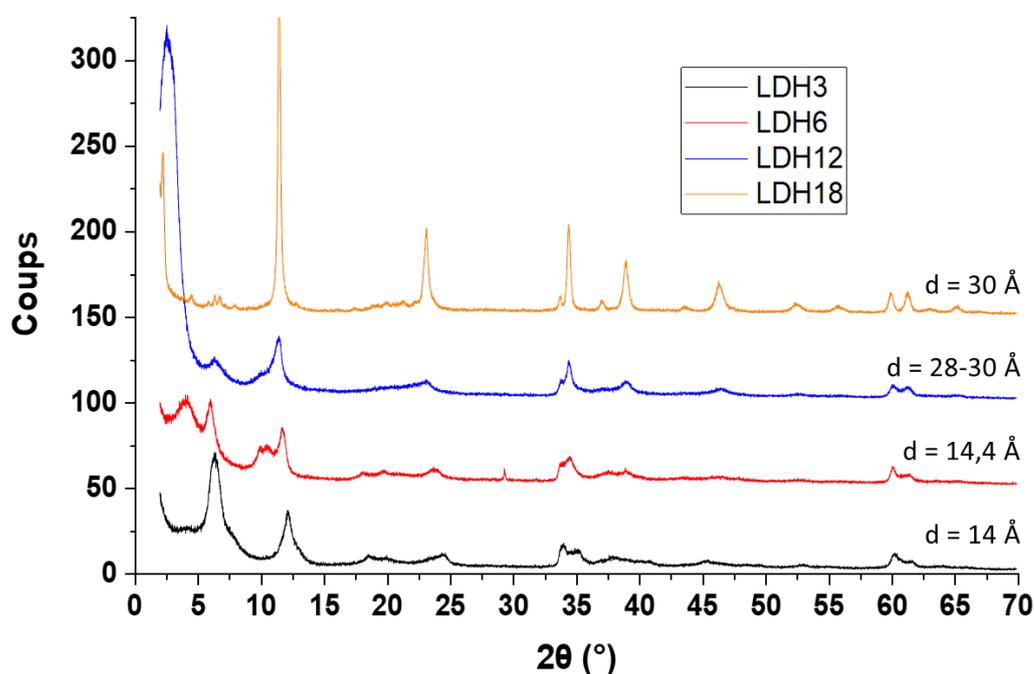


Figure 4-19 : Diffractogrammes des LDH

La Figure 4-20 représente l'organisation des chaînes organiques sur les feuillets ZnAl des LDH. Les différentes étapes sont explicitées. Une interaction électrostatique coulombienne conduit à des chaînes interpénétrées sur 50 % des sites (pouvant accueillir l' amino methylphosphonate) occupés. Il

est compréhensible sur la Figure 4-20 que plus la molécule ajoutée entre les feuillets est longue plus la distance entre les feuillets sera grande et réciproquement.

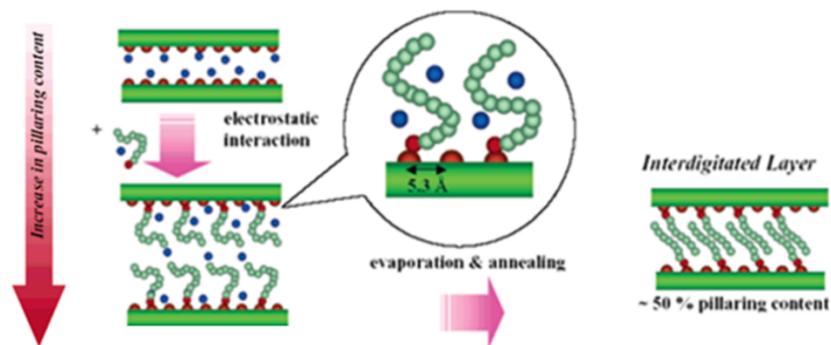


Figure 4-20 : Schéma représentant l'ajout de chaînes d'aminométhylphosphonates entre les feuillets des LDH par échange d'ions (Source : Prolabim & Tefarm)

La Figure 4-21 et le Tableau 4-9 montrent respectivement les courbes d'ATG et dTG des LDH et les résultats principaux issus de l'ATG. L'analyse thermogravimétrique des LDH montre que malgré la même structure de feuillet, la présence des différents amine-biphosphonates apporte des différences de stabilité thermique. D'après la documentation technique de Prolabim & Tefarm, les LDH perdent de l'eau (autour de 100 °C), les hydroxydes se décomposent et l'acide phosphonique libéré ensuite lors de la décomposition thermique se décompose à son tour. D'après le fournisseur, les LDH contiennent plus de 10 %m d'acide phosphonique mais la quantité n'est pas la même suivant le LDH.

Plus la longueur de la chaîne carbonée augmente et plus la température de début de dégradation (T_{on-set}) croît. La température du maximum de dégradation augmente de la même manière. L'écart entre la T_{max} de LDH6 et de LDH12 est très faible. Le LDH18 se démarque avec une perte de masse importante (masse résiduelle de 43,7 %m) et de ce fait une forme de courbe très différente au-delà de 250°C. De plus, ses températures de T_{on-set} (166 °C) et T_{max} (262 °C) sont largement supérieures aux autres LDH. Un grand espace interfoliaire est à même de faciliter la libération des composés volatils issus de la dégradation thermique des molécules organiques qui y sont localisées. Les chemins de dégradation (courbes ATG) et les dTG sont différents pour chaque LDH. La quantité d'eau perdue à 100 °C n'est pas identique pour chaque LDH, ce qui laisse supposer que les LDH à chaîne courte sont plus hydrophiles.

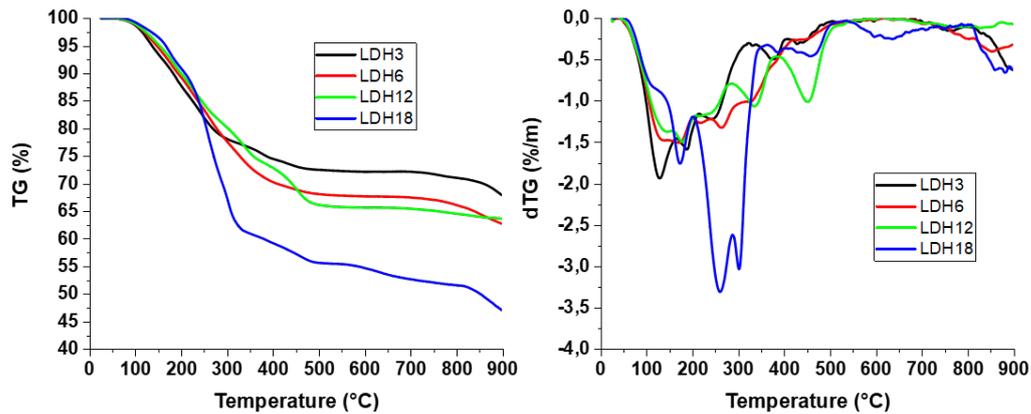


Figure 4-21 : Courbe TG et dTG des LDH

Tableau 4-9 : Résultats d'ATG des LDH

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	Résidu expérimental
	°C	°C	A 900 °C %m
LDH3	136	128	67,1
LDH6	147	174	62,3
LDH12	153	179	63,5
LDH18	166	262	43,7

4.2. Incorporation des LDH dans les biocomposites

4.2.1. Caractérisation des constituants

Les LDH sont incorporés à hauteur de 1 %m dans les biocomposites. Afin d'évaluer l'impact des LDH sur la stabilité thermique et la formation de résidus des biocomposites, les mélanges des différents constituants mis en œuvre dans ces mélanges sont étudiés dans cette section.

La Figure 4-22 et le Tableau 4-10 présentent les courbes et les résultats obtenus par ATG sur les différents mélanges. Le mélange de constituants de BC3 (APP et Lignine) servira aussi de référence afin d'évaluer l'impact des LDH.

La température de début de dégradation est plus basse avec l'incorporation des LDH. En observant les courbes de dTG, il est visible que les différents mélanges se dégradent principalement entre 350 et 360 °C. Cette dégradation est liée à l'association APP/LIG. Les LDH n'affectent pas la réaction APP/Lig et ne semblent pas promouvoir favorablement la formation de résidu. Le LDH6 présente seul une perte de masse additionnelle vers 760 °C.

Ces systèmes multicomposants sont également potentiellement des foyers de compétition pour réagir avec l'APP au détriment de la lignine. D'après Zhao *et al.* [148], les LDH peuvent interagir avec l'APP et former de nouveaux composés. Ces réactions pourraient limiter la quantité d'APP pour la formation du résidu avec la lignine. Or, les thermogrammes sont quasi-identiques, ce qui montre que les LDH ont un impact faible sur l'interaction APP/Lignine. Il est supposé que les LDH, en se décomposant, libèrent de l'acide phosphonique (également utilisé comme source d'acide dans des systèmes intumescents [38,294]) qui peut participer à la formation du char. Une quantité suffisante d'APP demeure donc disponible pour interagir avec la lignine et ne pas affecter la stabilité du système. Cependant, les feuillets n'apportent pas ou très peu de résistance au résidu du fait que dans le mélange de constituants (en poudres) les feuillets ne peuvent être exfoliés et par conséquent ne peuvent pas renforcer le résidu.

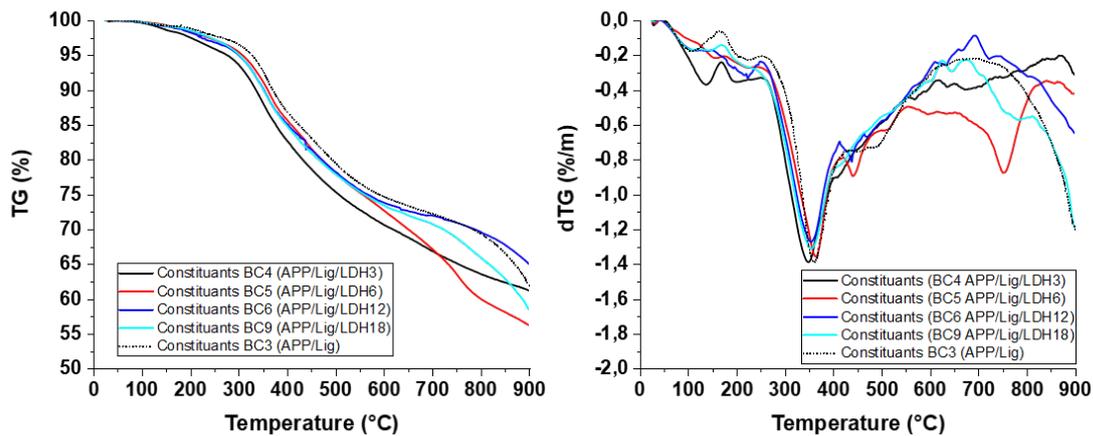


Figure 4-22 : Courbes d'ATG et dTG des charges utilisées dans les biocomposites BC3, BC4, BC5, BC6 et BC9

Tableau 4-10 : Résultats d'ATG et dTG des charges utilisées dans les biocomposites BC3, BC4, BC5 et BC9

Échantillons	T_{on-set}	T_{max}	Résidu expérimental	Résidu théorique
	°C	°C	A 900 °C %m	A 900 °C %m
Constituants BC3 (APP/Lig)	326	363	60,1	27,8
Constituants BC4 (APP/Lig/LDH3)	277	351	60,8	29,7
Constituants BC5 (APP/Lig/LDH6)	309	364	55,6	29,5
Constituants BC6 (APP/Lig/LDH12)	301	354	63,9	29,5
Constituants BC9 (APP/Lig/LDH18)	302	354	56,9	28,2

4.2.2. Caractérisation des biocomposites

4.2.2.1. Stabilité thermique des biocomposites

Les analyses thermogravimétriques des biocomposites utilisant les LDH sont présentées en Figure 4-23 et dans le Tableau 4-11. La température de première dégradation n'est globalement pas impactée par l'ajout de LDH. Les courbes d'ATG montrent que les biocomposites se décomposent en une seule étape liée à la décomposition du PLA (composé majoritaire). La dTG maximale des biocomposites incorporant les LDH est plus faible que celle du PLA, ce qui est directement relié à la masse résiduelle qui augmente. Le système APP/Lig produit la plus grande quantité de char. La masse résiduelle expérimentale évolue de manière contrastée en fonction des LDH. Tous sauf le LDH12 tendent à faire augmenter notablement le résidu. L'accroissement de masse résiduelle tend à confirmer que l'ajout de LDH permet de renforcer le résidu en améliorant sa résistance mécanique à l'ablation thermique. En effet, les LDH peuvent être dispersés et même exfoliés dans les biocomposites, générant un effet barrière vis-à-vis de la décomposition thermique. Les LDH peuvent également participer à la formation d'une structure inorganique (réaction entre les oxydes métalliques des feuillettes et l'acide) [295]. Les LDH n'altèrent donc pas la formation d'un résidu solide. Il n'y a donc pas d'antagonisme des LDH vis-à-vis de l'interaction APP/Lig. Ils tendent plutôt à renforcer l'intumescence avec la libération d'acide phosphonique.

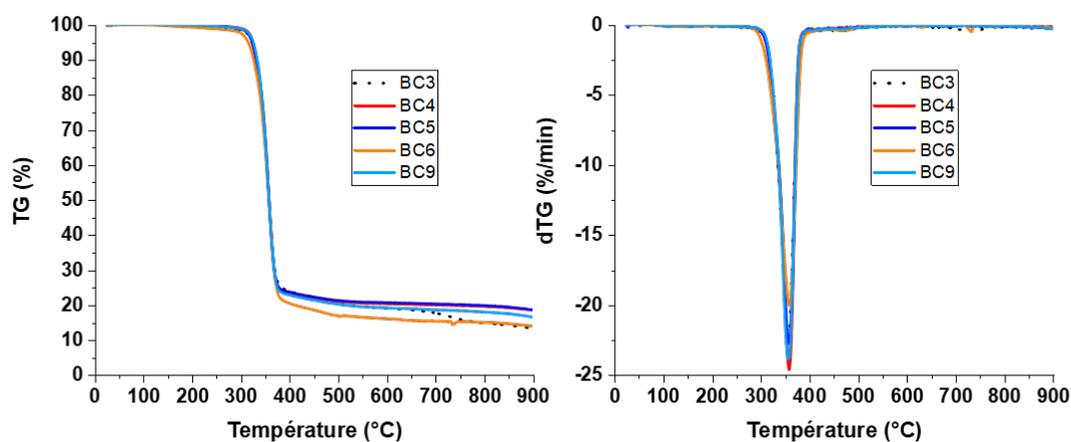


Figure 4-23 : Courbes ATG des biocomposites BC3, 4, 5, 6 et BC9

Tableau 4-11 : Résultats des ATG des biocomposites BC3 à BC9

Echantillons	T _{on-set}	T _{max}	dTG maximale	Résidu expérimental A 900 °C	Résidu théorique A 900 °C
	°C	°C	%/min	%m	%m
PLA	346	371	-34,42	1,41	-
BC3 (PLA/APP/Lig)	323	361	-23,54	13,06	6,69
BC4 (PLA/APP/Lig/LDH3)	325	359	-24,6	18,30	7,34
BC5 (PLA/APP/Lig/LDH6)	323	358	-22,7	18,26	7,30
BC6 (PLA/APP/Lig/LDH12)	315	359	-20,0	13,72	7,31
BC9 (PLA/APP/Lig/LDH18)	326	358	-23,8	16,05	7,11

4.2.2.2. Comportement au feu des biocomposites

La réaction au feu des biocomposites est présentée en Figure 4-24 et les valeurs dans le Tableau 4-12. Les courbes de débit calorifique sont représentées sans écart-type afin de ne pas altérer la lecture du graphe. Néanmoins les courbes avec les écart-types sont présentes en Annexe D. Les valeurs moyennes des masses de résidu à la fin de l'essai sont autour de 50 %m pour les différents biocomposites.

Globalement, les courbes de débit calorifique montrent que le TTI est raccourci par l'ajout de LDH sauf dans le cas du LDH12 où le TTI est très légèrement augmenté vis-à-vis du matériau de référence (BC3) pour lequel le TTI est de 48 ± 7 s, ce qui est assez proche de celui du PLA. La formulation BC4 montre un TTI de 32 ± 10 s, cette formulation s'enflamme plus rapidement. Le pHRR de BC4 est identique à celui de BC3 (sans LDH), ce qui montre que le LDH3 n'a aucun impact sur la formation du char. Cependant, le THR de BC4 est plus faible ainsi que le MARHE, en comparaison de BC3, ce qui peut indiquer que le char est plus cohésif et plus dense. Il isole la phase condensée imbrûlée, ce qui se traduit par la diminution rapide du HRR. L'apparition d'un deuxième pic de débit calorifique sur la courbe de HRR contraste la diminution de THR et de MARHE. Ce pic montre que le char n'a pas résisté à la pression des gaz de pyrolyse emprisonnés et à la chaleur du cône radiant. Le temps qui sépare les deux pics est d'environ 350 s.

Dans le cas de BC5, le biocomposite possède le TTI le plus court (25 ± 2 s) qui a été mesuré pour la série des biocomposites utilisant des LDH. Le pHRR ne présente pas une diminution significative par rapport à BC3 et BC4 avec une valeur de 193 ± 3 kW/m². Le THR reste identique que dans le cas de l'utilisation du LDH6. Cependant, le MARHE est de 96 ± 3 kW/m² ce qui est légèrement plus élevé que celui de BC4. D'après l'analyse des résultats, l'usage du LDH6 n'apporte pas d'amélioration supplémentaire sur la réaction au feu par rapport au LDH3. L'étude de la courbe de HRR de BC5 montre comme dans le cas de BC4 une forte réduction du HRR, qui démarre après que le pic de débit

calorifique soit atteint. Cela traduit une formation et une croissance de char rapide. Un deuxième pic est visible ce qui indique que le char n'a pas assez solide et cohésif pour résister aux contraintes qui lui sont appliquées durant la réaction au feu.

La formulation BC6 utilisant le LDH12 présente un TTI proche de celui du PLA avec 52 ± 6 s. Le pic de débit calorifique est plus faible avec une valeur de 189 ± 8 kW/m². A l'observation de la courbe (courbe orange), il y a absence d'un deuxième pic marqué, mais plutôt une légère ré-augmentation du HRR après une valeur minimale vers 250 s. L'effet du LDH12 est bénéfique car le char semble plus cohésif. Le phosphonate contenu dans le LDH12 semble plus performant que les phosphonates de LDH3 et LDH6 en dépit d'un taux de phosphore moindre. Cela peut cependant s'expliquer par la présence d'une plus grande quantité de carbone qui peut participer à l'intumescence.

La formulation BC9 possède un TTI de 35 ± 6 s qui est une valeur intermédiaire. Le pic de HRR est de 176 ± 5 kW/m² ce qui est le pHRR le plus bas après celui de BC6. Les valeurs de THR et de MARHE sont très proches des valeurs de BC6. En observant les courbes, un deuxième pic est légèrement visible bien qu'il soit beaucoup plus petit que ceux de BC4 et BC6.

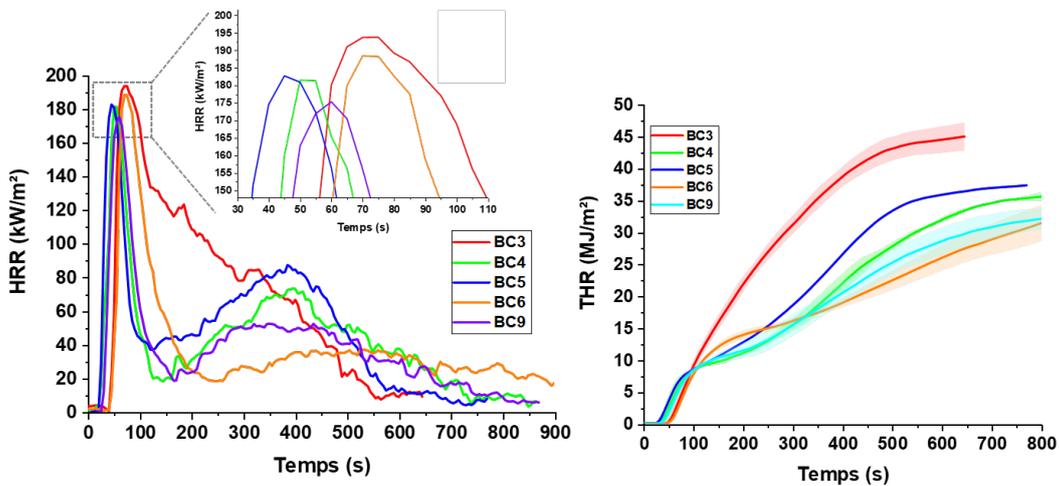


Figure 4-24 : Courbes d'essais au cône calorimètre des biocomposites BC3 à BC9

Tableau 4-12 : Résultats d'essais au cône calorimètre des biocomposites BC3 à BC9

Echantillons	TTI	pHRR 1	pHRR 2	Temps pHRR 1	THR	MARHE
	s	kW/m ²	kW/m ²	s	MJ/m ²	kW/m ²
PLA	54 ± 2	499 ± 15	-	228 ± 10	96,8 ± 0,9	300 ± 4
BC3 (PLA/APP/Lig)	48 ± 7	195 ± 7	-	77 ± 8	45,3 ± 2,5	110 ± 7
BC4 (PLA/APP/Lig/LDH3)	32 ± 10	195 ± 6	75	56 ± 11	37,0 ± 2,4	91 ± 11
BC5 (PLA/APP/Lig/LDH6)	25 ± 2	183 ± 3	87	45 ± 1	37,7 ± 4,7	96 ± 3
BC6 (PLA/APP/Lig/LDH12)	52 ± 6	189 ± 8	37	75 ± 5	43,9 ± 10,4	84 ± 9
BC9 (PLA/APP/Lig/LDH18)	35 ± 6	176 ± 5	52	61 ± 5	34,4 ± 3,5	86 ± 7

Le temps pour atteindre le pHRR1 de chaque formulation montre un décalage de la position du pic. Les formulations BC3 et BC6 ont un temps équivalent. Alors que BC4, BC5 et BC9 ont des temps plus faibles, ce qui signifie que le pic de débit calorifique est atteint plus rapidement.

La cartographie MEB/EDX sur BC6 (PLA/APP/Lig/LDH12) à différents temps d'exposition au cône calorimètre (cf. Figure 4-25) montre comment se déroule la formation de char lors de la réaction au feu. A $t = 0$ s, le phosphore (P) ainsi que le zinc (Zn) sont dispersés dans la matrice. L'échantillon à $t = \text{TTI} - 15$ s présente une cavité attribuée à la formation de bulles au niveau de la surface exposée. Le matériau présent dans cette cavité est riche en phosphore par rapport au reste du matériau. A $t = \text{TTI}$, une croûte commence à se former avec une plus grande concentration de P et de Zn et une zone plus pauvre en éléments est présente juste en dessous de cette croûte pouvant traduire une potentielle migration de charge et une ablation thermique de la matrice. Des cavités formées par la formation de bulles de gaz issues de la pyrolyse sont également visibles. De plus, l'APP se décompose ce qui est montré par des agglomérats de phosphore sous la surface exposée. L'APP se transforme en acide phosphorique et en ultraphosphate. A $t = \text{TTI} + 15$ s, le char est clairement visible avec également des bulles dans la partie inférieure de l'échantillon. Le char est riche en P et Zn ainsi que la zone de biocomposite située sous le char. Cette zone est peut-être le lieu d'une réaction entre les différents éléments pour former du char. Enfin, sur l'ensemble de la surface étudiée, les particules contenant du phosphore sont plus volumineuses que dans les autres échantillons, cela est sûrement lié au fait que l'APP se décompose. Cette cartographie permet de suivre la formation de char et la localisation d'éléments. Cette expérimentation, confirme également le fait que les LDH sont bien présents dans le char ce qui participe au renforcement de celui-ci. Il est aussi visible que les LDH sont situés dans les zones riches en P (pour $t = \text{TTI} + 15$ s), cela traduit un renforcement du char par les feuillets de LDH et le fait que les LDH libèrent de l'acide phosphorique.

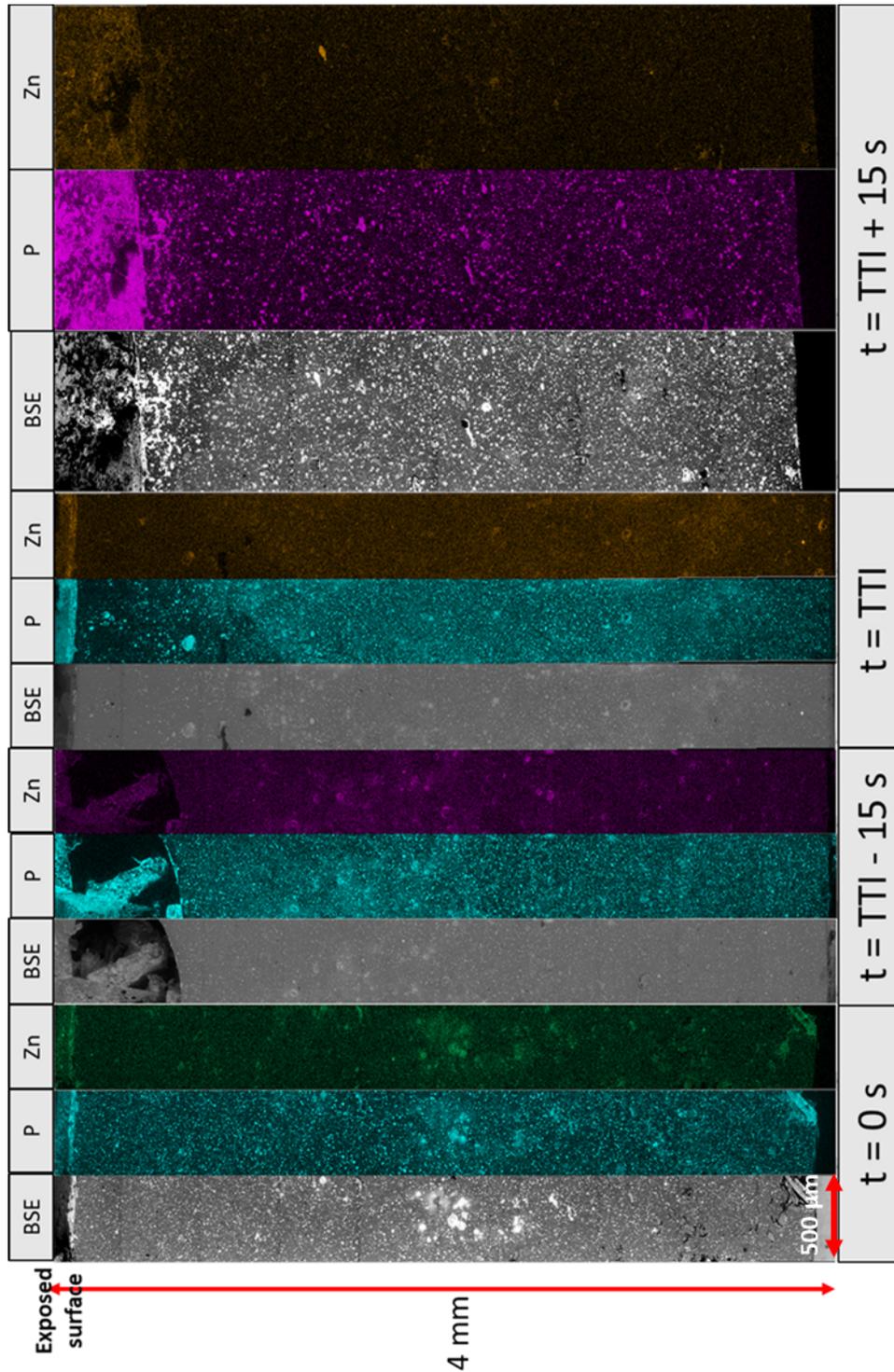


Figure 4-25 : Cartographies EDX à différents temps d'exposition au cône de BC6

La Figure 4-26 présente les chars des différentes formulations contenant des LDH après les essais au cône calorimètre. Les hauteurs des différents chars sont autour de 3 cm. BC4 (LDH3) et BC6 (LDH12) ont des hauteurs de 3 cm. BC5 (LDH6) possède le char le plus haut avec 3,4 cm et le char de BC9 (LDH18) est le moins volumineux (2,7 cm). Le char semble plus cohésif avec l'ajout de LDH d'après l'observation visuelle (absence de fissuration).

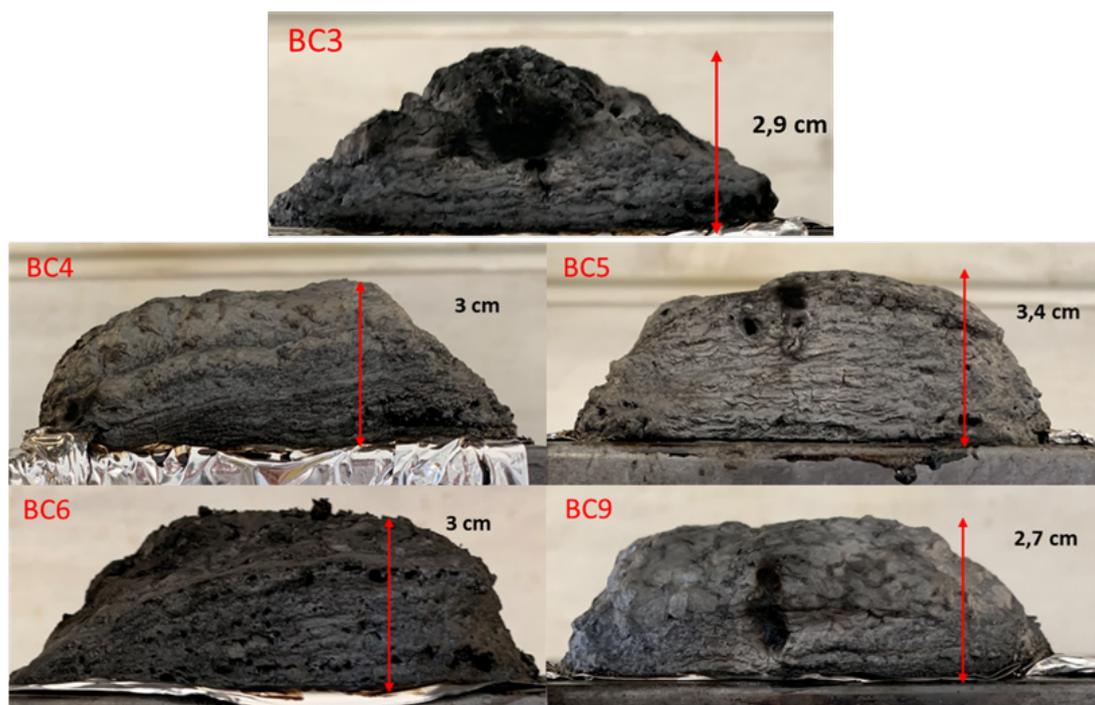


Figure 4-26 : Photographie des chars de BC3, BC4, BC6 et BC9

Les analyses par diffraction des rayons X des chars issus de ces biocomposites ne montrent aucune structure cristalline formée. Cependant, les analyses MEB/EDX de certaines compositions montrent que le char contient du P, du Zn et du Al (Tableau 4-13). La concentration en phosphore est autour de 20 %m. La masse théorique de P est calculée en utilisant une loi des mélanges d'après les proportions de chaque constituants, une valeur de 31 % de P pour l'APP et les masses de P des LDH suivant leur analyse EDX (cf. Tableau 4-8 page 227). La masse théorique est autour de 5,3 %m et le bilan du phosphore montre que le résidu est plus riche de phosphore. Le fait que la quantité de phosphore est plus élevée dans le char est due à l'ablation du carbone qui s'échappe en phase gazeuse. Tandis que le Zn est présent à hauteur de 1 à 1,5 %m et l'Al est faiblement présent (environ 0,4 %m). Cette analyse montre que le char est issu d'une interaction APP/Lignine, la présence de Na indique la présence de produits issus de la lignine. Ce char est renforcé par les LDH du fait de la présence de Zn et d'Al. En raison d'une faible quantité de P détectée pour le LDH18, de la difficulté d'approvisionnement (difficulté de fabrication par le fournisseur), le LDH18 n'est pas étudié pour les résultats de MEB/EDX des chars.

Tableau 4-13 : Résultats d'analyse MEB/EDX sur les chars de BC4, BC5 et BC6

Eléments	BC4 (LDH3) %m	BC5 (LDH6) %m	BC6 (LDH12) %m
C	44,8 ± 0,2	34,9 ± 0,3	36,5 ± 0,3
O	34,6 ± 0,2	40,3 ± 0,3	39,5 ± 0,2
P	18,4 ± 0,1	21,8 ± 0,1	21,0 ± 0,1
Zn	1,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Al	0,4 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0
Na	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Bilan du phosphore			
Taux de P initial/masse initiale	0,1	0,1	0,1
Taux de P final/masse finale	0,7	0,8	1,1

4.2.3. Etude de l'état de dispersion des LDH dans le PLA

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'ignifugation des LDH, une étude sur l'état de dispersion des LDH dans la matrice polymère a été effectuée. Elle se focalise principalement sur le LDH12 du fait de son comportement au feu le plus intéressant.

Une observation par AFM (Figure 4-27) a permis de visualiser l'exfoliation du LDH12 dans la matrice. Les observations à divers endroits de l'échantillon confirment la présence de feuillets. Un contraste de phase est visible (le caractère sombre est associé à la particule dans les images de phase indique à priori une rigidité supérieure par rapport à la matrice) ainsi qu'une différence de niveau en topographie. La taille des objets observés est comprise entre 0,4 et 1 µm ce qui correspond à la taille latérale d'un feuillet de LDH. Les courbes de topographie représentant le profil tracé dans l'image correspondante montrent que l'objet observé présente une épaisseur d'environ 5 nm. Le LDH n'est pas arraché lors de la coupe malgré la présence parfois d'espaces entre la charge et la matrice

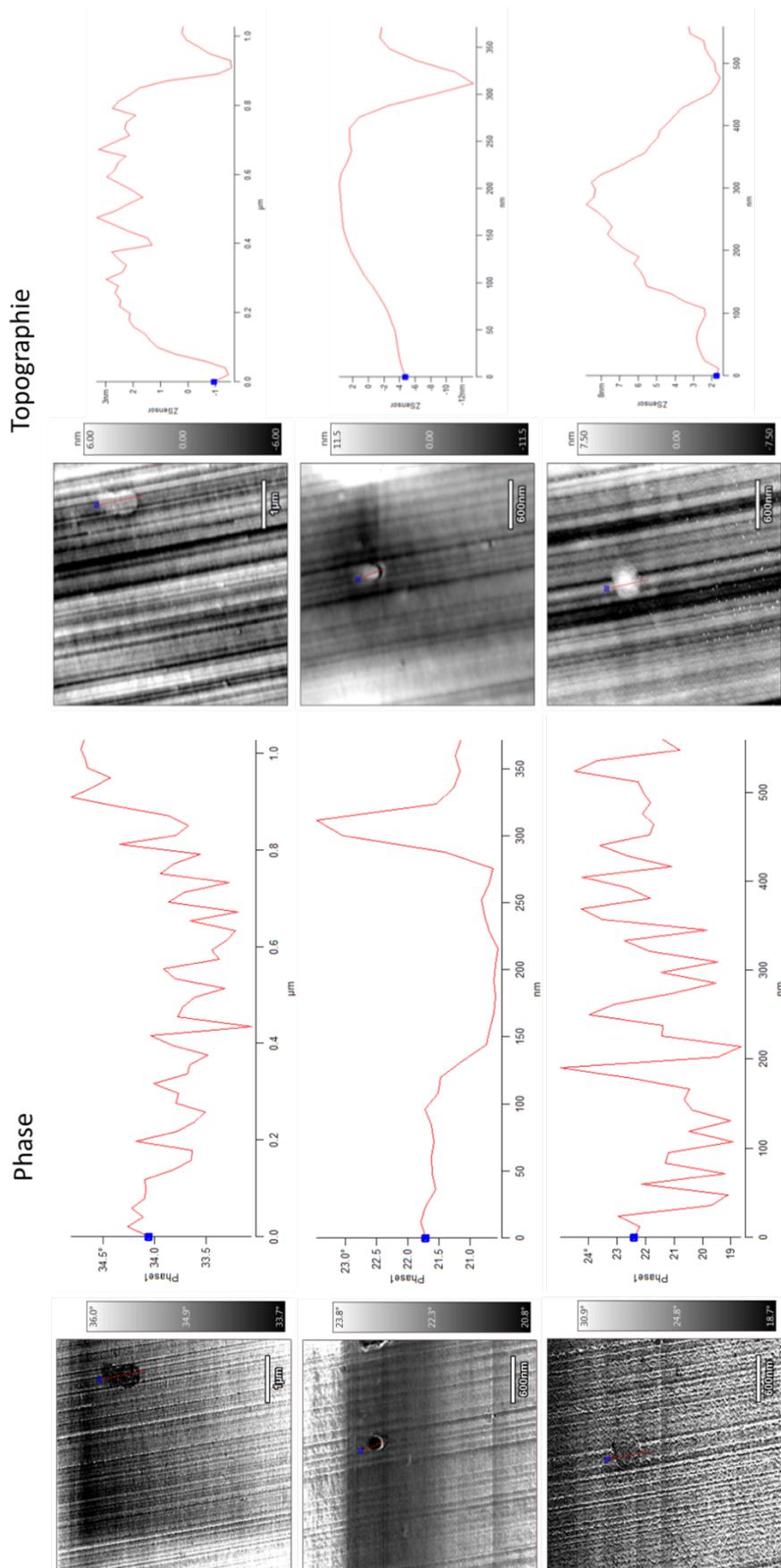


Figure 4-27 : Observation AFM de feuillets de LDH dans le PLA

Conjointement à l'AFM, la surface (correspondant à la surface basale d'une pyramide) étudiée en AFM a été observée par MEB avec une analyse EDX (Figure 4-28). La présence de particules volumineuses (quelques microns) indique que le LDH12 n'est pas totalement exfolié en raison de la présence d'agrégats et de tactoïdes. L'analyse EDX permet de détecter de l'aluminium, du zinc et du phosphore qui sont des éléments présents dans les LDH. La détection des différents éléments sur l'ensemble de la surface permet de confirmer que des LDH (feuilletés ou petits agglomérats) sont également dispersés dans la masse.

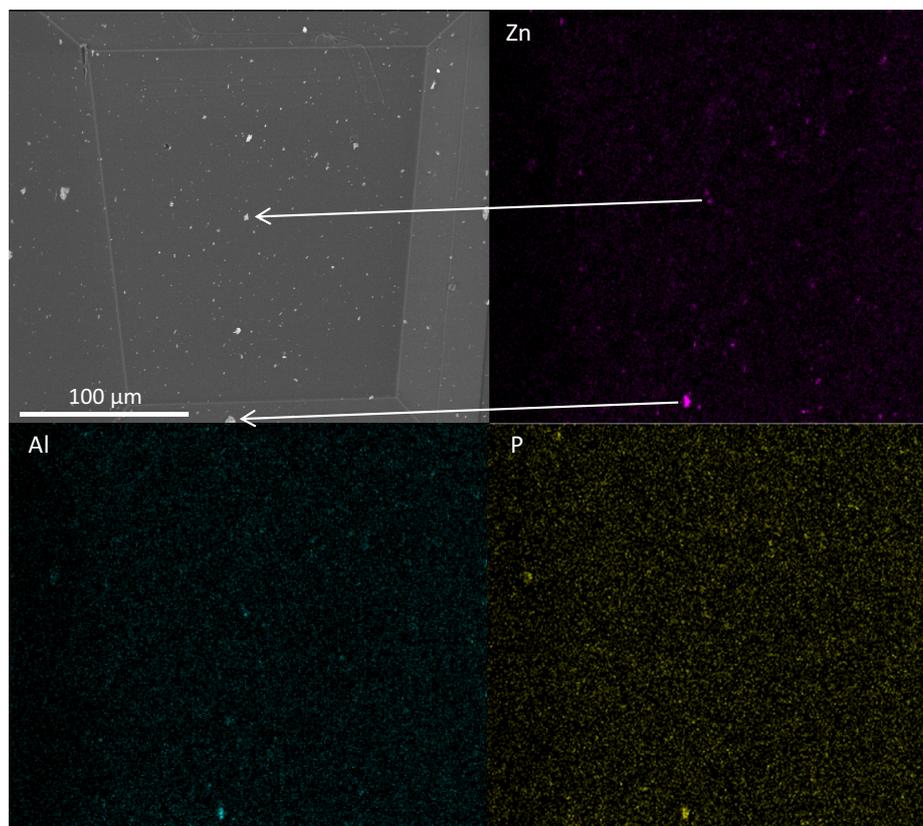


Figure 4-28 : Observation MEB (951x) de la pyramide et analyse EDX de PLA/LDH12

Enfin il est nécessaire de comprendre comment les LDH et le PLA interagissent durant la mise en œuvre. En effet, la problématique est de déterminer une éventuelle intercalation du PLA dans les LDH. Des analyses DRX sur des échantillons PLA/LDH permettent de répondre à cette question avec notamment le décalage du pic représentant la distance interfoliaire sur le diffractogramme. La Figure 4-29 représente les différents diffractogrammes obtenus pour les formulations PLA/LDH (99/1 %m). Les diffractogrammes des biocomposites conservent la bosse « amorphe » du PLA et son pic représentant la fraction cristalline du PLA. Seule, la formulation PLA/LDH12 montre un pic correspondant au LDH12 à un angle 2θ d'environ $2,5^\circ$ qui est le même angle présent dans le diffractogramme du LDH12 (Figure 4-19). Une désorganisation de la structure des LDH dans les autres cas est notable. Les LDH sont donc probablement exfoliés (pic non visible en DRX) mais également

présents sous la forme de micro-agrégats (Figure 4-28) issus d'une floculation des feuillettes [145]. Il peut être considéré qu'une grande distance interfoliaire comme dans le cas de LDH12 et LDH18 serait plus favorable à une intercalation de chaînes de PLA.

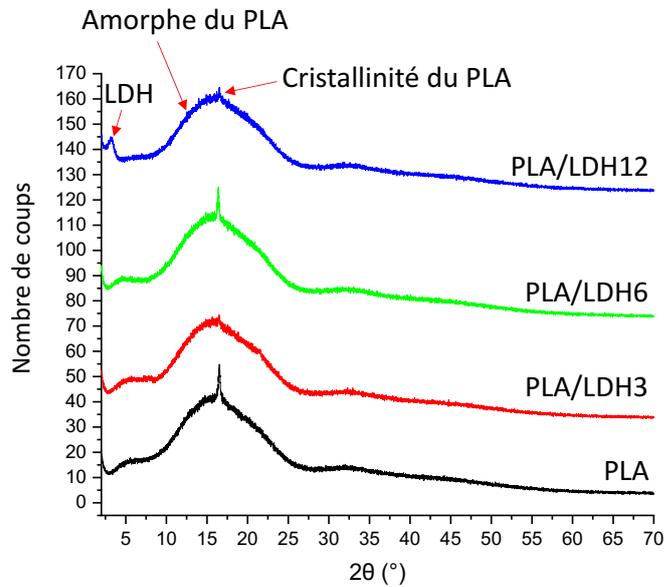


Figure 4-29 : Diffractogrammes des biocomposites PLA/LDH

Les LDH, notamment de type LDH12 seraient dispersés dans la matrice polymère comme le propose la Figure 4-30A d'après les clichés AFM et l'analyse EDX. La Figure 4-30B quant à elle représente les phosphonates incorporés dans LDH12. La figure est combinée de la représentation des phosphonates dans le LDH (Figure 4-1) et de la Figure 4-30A. Enfin, la Figure 4-30C représente comment le phosphonate est supposé localisé dans le LDH et son interaction avec les chaînes de PLA. En effet, les phosphonates possèdent plusieurs sites hydroxyles qui interagissent probablement avec les feuillettes par interaction électrostatique. La partie qui est donc en contact avec le PLA est le bout de chaîne comportant un groupement terminal $-CH_3$ qui interagit avec le PLA par interactions de Van der Waals entre constituants apolaires. Cela peut expliquer le fait que les LDH ne s'arrachent pas du PLA lors de la coupe à l'ultra-cryomicrotome. L'intercalation peut donc être favorisée. Les sites hydroxyles qui ne sont pas utilisés pour le maintien du phosphonate sur le feuillet pourraient cependant interagir avec le PLA et causer une hydrolyse en coupant la chaîne de PLA au niveau de la liaison ester.

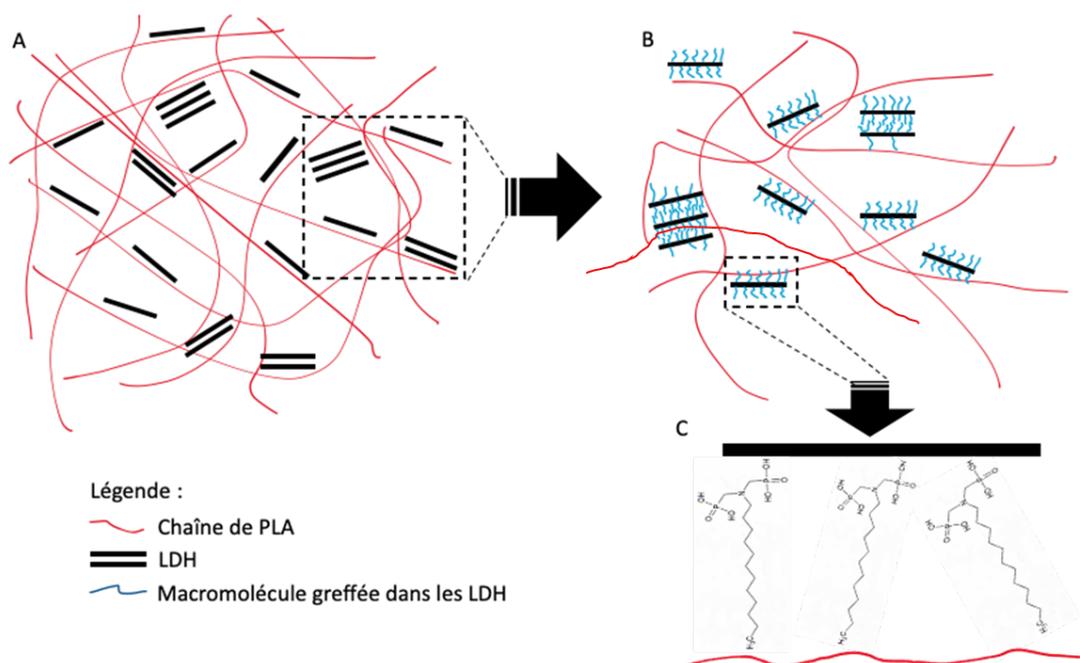


Figure 4-30 : Représentation de LDH dans le PLA, cas du LDH12

4.2.3.1. Mécanisme réactionnel des LDH

Les différentes caractérisations sur la stabilité thermique et le comportement au feu des biocomposites utilisant des LDH ainsi que sur l'incorporation des LDH dans le PLA nous permettent de détailler leur mécanisme d'action vis-à-vis de la réaction au feu.

Dans le cas de LDH3, LDH6 et LDH18, la réduction du TTI peut être liée à une coupure de chaînes du PLA. Cette coupure de chaînes serait due à des processus hydrolytiques créés soit par les ions amino bisphosphonate possédant des sites hydroxyles, les ions OH^- ($\text{Al}^+(\text{OH}^-)$ et $\text{Si}^+(\text{OH}^-)$) [145] des LDH ou bien la déhydroxylation et libération d'eau des couches d'hydroxydes des LDH [149].

Le niveau du pHRR est lié à la formation du char qui est favorisé par l'ajout de LDH. En se décomposant les macromolécules présentes dans les LDH vont libérer de l'acide phosphonique et des composés carbonés. Cet acide est également utilisé comme source d'acide dans les systèmes intumescents [38,294]. La fonction amine est également susceptible de se décomposer pour former du NH_3 (agent de gonflement dans les systèmes retardateurs de flamme intumescents). Nous avons considéré que plus l'espace interfoliaire est grand, plus il est facile d'exfolier les LDH ou d'intercaler du PLA lors de la mise en forme des biocomposites. Une nanostructure résulte de ces deux processus (exfoliation et intercalation). C'est le cas pour LDH12 et LDH18 qui présentent la meilleure réduction de pHRR. Pour les LDH3 et LDH6, l'espace interfoliaire est plus faible ce qui limite l'intercalation des chaînes de PLA et limite l'exfoliation des LDH.

Les LDH ne semblent pas créer d'antagonisme notable avec les mécanismes d'ignifugation impliquant les autres constituants : lignine, et APP. Leur contribution sur la cohésion du char est principalement caractérisée par la valeur du MARHE, la présence d'un second pic de HRR ou encore l'absence de fissures sur des photographies du char à la fin des essais au cône calorimètre. Une meilleure cohésion du char est attribuée à différents mécanismes [130]:

- Les feuillettes agissent comme renforts mécaniques. S'ils n'ont pas réagi avec l'acide polyphosphorique de l'APP pour former une couche inorganique, ils peuvent être incorporés dans la structure charbonnée, voire migrer vers la surface comme il a été montré pour d'autres nanoparticules ([289–291]) et agir comme renforts. La dispersion des feuillettes ou même l'intercalation est fondamentale afin d'avoir une distribution homogène des LDH qui pourront renforcer l'ensemble de la structure intumescence comme d'autres nanoparticules. Les feuillettes peuvent également limiter la diffusion des gaz de pyrolyse issus de la phase condensée vers la phase gazeuse et celle de l'oxygène vers le matériau [103,145].
- Les LDH peuvent réagir avec l'APP et former des composés phosphorés métalliques sous l'effet des acides phosphorés, ce qui apporte une meilleure résistance à l'oxydation. La diffusion de l'oxygène dans la phase condensée est limitée. Cette structure agit avec un effet barrière [145], des analyses DRX ne permettent pas de confirmer cela du fait de la faible quantité de LDH.
- Les LDH peuvent également catalyser l'hydrolyse du PLA et favoriser la formation de char [80,296].

4.2.4. Effet du taux d'incorporation des LDH

Une étude complémentaire sur les LDH a été effectuée afin de déterminer si la quantité de 1 %m est optimale pour les biocomposites précédents utilisant des LDH. Pour cela, l'étude est réalisée sur le LDH12 qui s'est avéré être le plus performant et avec deux autres taux de LDH12 : 0,5 %m et 2 %m. Le taux de charge global est resté le même 21 %m et le ratio APP : LIG (17/3) de 5,67 : 1 a été maintenu. La Figure 4-31 et le Tableau 4-14 présentent les courbes et les résultats des ATG sur les mélanges de constituants utilisés dans les biocomposites BC6 (1 %m), BC7 (2 %m) et BC8 (0,5 %m). L'analyse des constituants de BC6 est présentée dans la section 4.2.1. Les constituants de BC8 possèdent les températures T_{on-set} (306 °C) et la T_{max} (356 °C) les plus basses. Le résidu à 900 °C est le plus faible pour les différents taux de LDH12 avec une masse résiduelle de 52,6 %. Lorsque cette valeur est comparée à la valeur théorique (28,7 %m) une interaction entre les différents constituants est toujours clairement notable. Puisque la valeur de masse résiduelle du mélange APP/Lig (BC3) présentée dans le Tableau 4-10 est de 65,1 % pour ce taux spécifiquement, il semble donc qu'une

concurrence entre les différents mécanismes impliquant les constituants du biocomposite se manifeste et conduit à la limitation de la formation de structure carbonée dans le résidu.

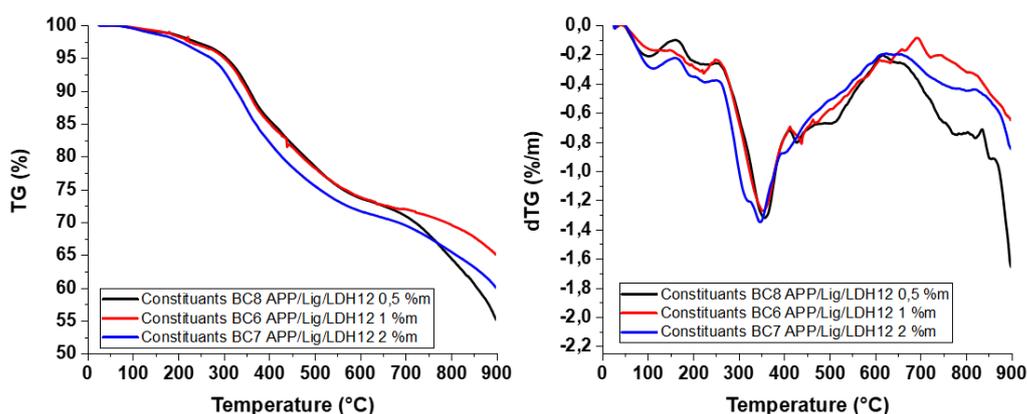


Figure 4-31 : Courbes ATG des constituants utilisés dans BC6, BC7, BC8

Les courbes ATG montrent qu'il n'y a pas de différences entre les mélanges de charges entre 30 °C et 800 °C. Cependant, les stabilités thermiques des mélanges diffèrent à haute température. Les charges de BC8 présentent une forte perte de masse à partir de 850 °C. Les constituants de BC6 (1%_m de LDH12) montrent la meilleure stabilité à haute température. Les constituants de BC7 (2 %_m de LDH12) présentent par contre une T_{on-set} (272 °C) plus faible. Une quantité plus élevée de LDH peut éventuellement favoriser la formation de composés phosphorés métalliques aux dépens de structures carbonées constituées par réaction de l'APP et de la lignine.

Tableau 4-14 : Résultats des ATG des charges utilisées dans BC6, BC7, BC8

Échantillons	T_{on-set}	T_{max}	Résidu expérimental	Résidu théorique
	°C	°C	A 900 °C % _m	A 900 °C % _m
Constituants BC8 (0,5 % _m LDH)	306	356	52,6	28,7
Constituants BC6 (1 % _m LDH)	301	354	63,9	29,5
Constituants BC7 (2 % _m LDH)	272	347	58,8	31,3

Les biocomposites ont également fait l'objet d'une ATG sous azote dont les courbes sont présentées en la Figure 4-32 et les valeurs correspondantes dans le Tableau 4-15. Les dégradations des biocomposites se font toutes en une seule étape (PLA). Cette dégradation est centrée sur la température de 360 °C qui correspond aux T_{max} des biocomposites. BC6 et BC7 ont la même T_{on-set} de 315 °C alors que BC8 a une T_{on-set} de 325 °C, ce qui peut mettre en évidence un effet barrière exercé par les LDH à très faible taux. Par ailleurs, il y a toujours une interaction entre les processus de

décomposition des constituants et de la matrice puisque la masse résiduelle théorique est comprise entre 7 et 8 %m suivant la formulation, or les masses expérimentales sont largement supérieures.

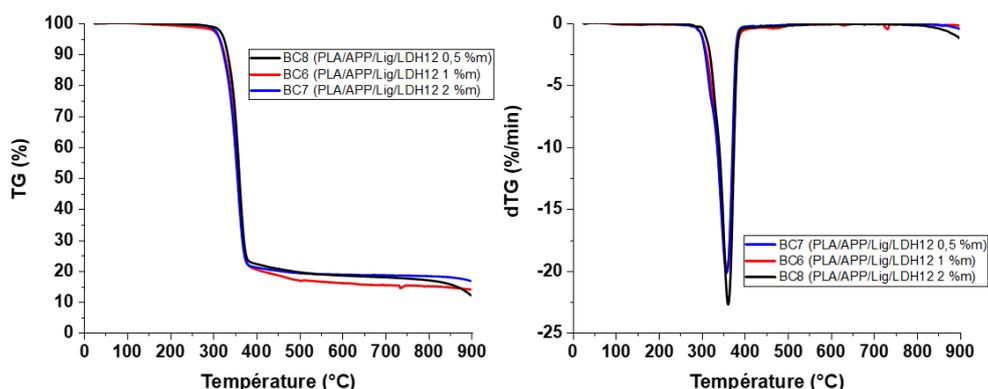


Figure 4-32 : Courbes ATG des formulations BC6, BC7, BC8

Dans le cas de BC8, la quantité de résidu est la plus faible. Une faible quantité de LDH peut conduire à une meilleure dispersion / exfoliation des feuillets dans la matrice et de ce fait une réactivité plus importante avec l'APP afin de former de nouveaux composés inorganiques aux dépens de structures formées à partir de la lignine, de l'APP et du polymère, générant la formation considérable de résidu carboné. Des taux plus élevés de LDH conduisent à plus d'agrégation et une moindre réactivité des LDH pour former de nouvelles structures. En conséquence l'interaction PLA/APP/lignine est plus marquée et la quantité de résidu s'accroît au lieu d'alimenter la phase gazeuse en produits de dégradation de la lignine.

Tableau 4-15 : Résultats des ATG des formulations BC6, BC10, BC11

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	dTG minimale	Résidu expérimental A 900 °C	Résidu théorique A 900 °C
	°C	°C	%/min	%m	%m
BC8 (0,5 %m LDH12)	325	362	-22,7	10,32	7,13
BC6 (1 %m LDH12)	315	359	-20,0	13,72	7,31
BC7 (2 %m LDH12)	315	358	-20,2	16,10	7,68

La Figure 4-33 et le Tableau 4-16 présentent les courbes et les résultats obtenus lors d'essais par cône calorimètre sur les biocomposites BC6, BC7 et BC8. La formulation BC8 montre un TTI de 37 ± 5 s alors que BC7 montre un TTI de 33 ± 7 s. Ces deux TTI sont quasi-identiques en tenant compte des écart-types. La formulation BC6 montre un TTI de 52 ± 6 s ce qui est beaucoup plus élevé que pour

les autres formulations. Sur les courbes il est visible que les formulations BC7 et BC8 s'éteignent plus rapidement que BC6 qui continue de brûler jusqu'à environ 1600 s. Les pHRR de BC7 de BC8 sont équivalents (respectivement $164 \pm 7 \text{ kW/m}^2$ et $171 \pm 10 \text{ kW/m}^2$). BC7 présente un deuxième pic d'environ 75 kW/m^2 . BC6 présente un deuxième pic très faible environ 40 kW/m^2 . Quant à BC8, une fois le pHRR passé le débit calorifique diminue jusqu'à atteindre un palier autour de 50 kW/m^2 et qui dure environ 200 s.

Ces trois différentes concentrations de charges montrent des comportements au feu différents avec la présence d'un deuxième pic, la présence d'un palier ou bien une extinction plus longue. Les courbes de THR et de perte de masse montrent que durant les 75 premières secondes, le comportement est le même. Cette période correspond à la pyrolyse, l'inflammation, le développement du feu (passage du pic).

Enfin, la formulation BC8 possède le MARHE le plus faible et BC7 le plus élevé alors que la perte de masse la plus importante est pour BC6 et la moins importante pour BC7. Moins il y a de LDH, plus le débit calorifique est réduit et l'extinguibilité est favorisée avec une bonne conservation du résidu, contrairement au taux de référence de 1%.

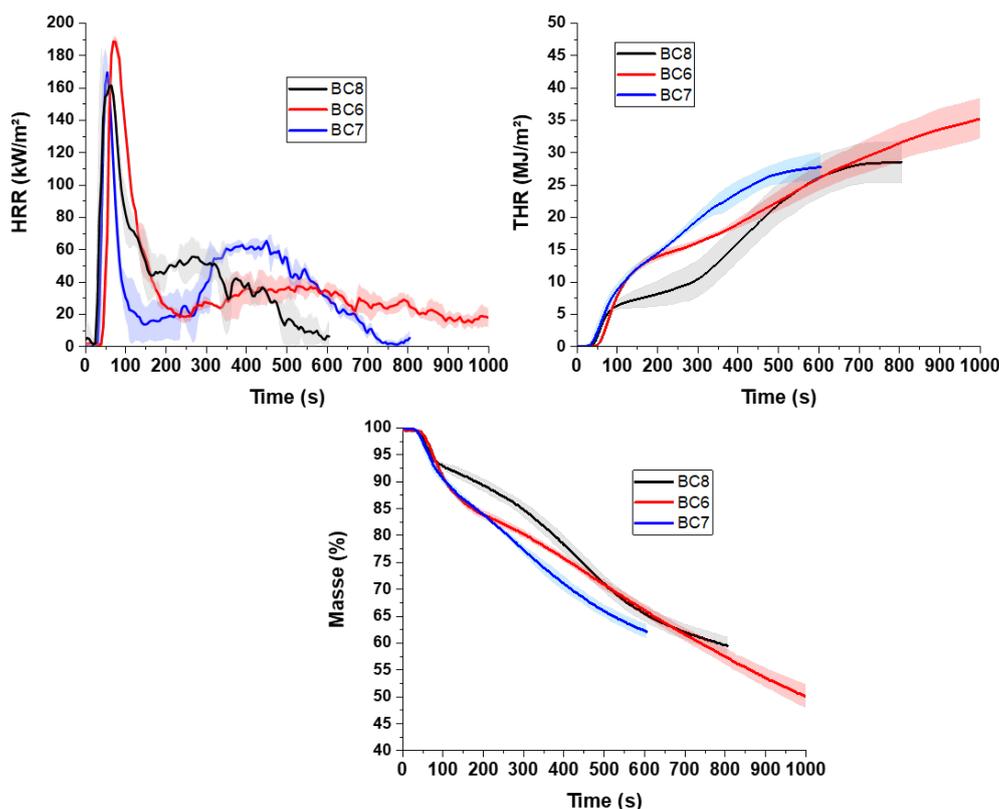


Figure 4-33 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC6, BC7 et BC8

En somme, la quantité de LDH12 dans BC8 est faible (0,5 %m) ce qui peut induire une meilleure exfoliation du LDH et une meilleure dispersion (comme expliqué précédemment). Dans le cas de BC8, le THR augmente moins rapidement, ce qui est lié à une meilleure promotion du char. Cela est dû au fait que les feuillettes, mieux dispersés peuvent générer un effet barrière, également interagir de manière plus réactive avec l'APP pour former des phosphates métalliques, et mieux renforcer mécaniquement le résidu. Dans le cas de la quantité la plus élevée de LDH (BC7), les LDH sont mal dispersés ce qui ne permet pas de renforcer suffisamment le char d'où un deuxième pic sur la courbe de HRR. Cependant, il semble se reformer à un degré de combustion plus avancé et conduit à une extinction plus rapide que dans le cas du taux de 1%. Ce dernier taux semble finalement le moins favorable (THR le plus élevé, résidu le plus faible) en raison d'une moindre dispersion/exfoliation qu'à 0.5% et une moindre capacité à former des phosphates métalliques pouvant générer un effet barrière du fait d'une quantité moindre de LDH disponibles.

Tableau 4-16 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC6, BC7 et BC8

Échantillons	TTI s	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	MARHE kW/m ²	Résidu %m
BC8	37 ± 5	171 ± 10	28,5 ± 3,3	69 ± 8	59,5 ± 1,6
BC6	52 ± 6	189 ± 8	43,9 ± 10,4	84 ± 9	49,2 ± 2,4
BC7	33 ± 7	164 ± 7	27,8 ± 2,2	89 ± 9	62,1 ± 1,3

La Figure 4-34 présente les photographies des chars de BC6 à BC8. Il s'agit des formulations permettant l'étude sur l'impact de la concentration en LDH dans le système. Il est clairement visible que les hauteurs sont équivalentes pour les 3 composites. La formulation BC6 donne une hauteur de char légèrement supérieure au deux autres. Cependant, les hauteurs des BC6 à BC8 sont comparées à la hauteur de BC3 (peu cohésif) (cf. Figure 4-15, page 223), la hauteur de char n'est pas impactée par la concentration en LDH12.

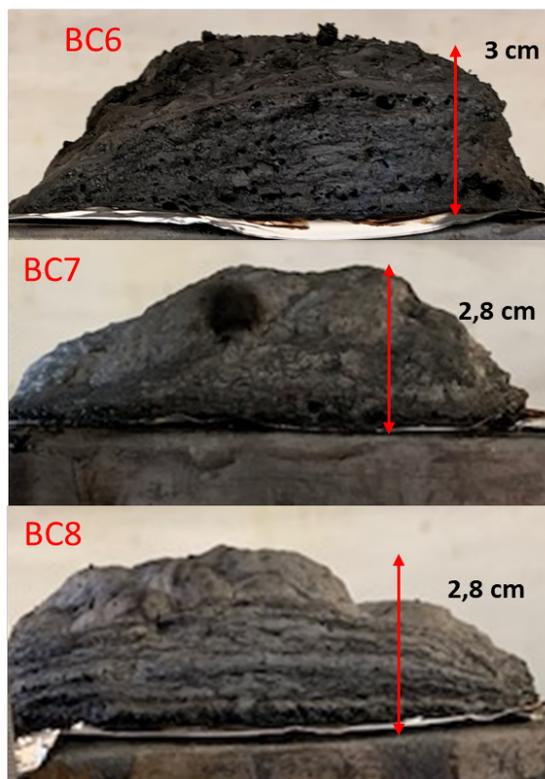


Figure 4-34 : Photographies des chars après des essais au cône calorimètre de BC6, BC7 et BC8

En conclusion de cette section, les LDH permettent d'accroître la stabilité thermique des mélanges APP/lignine sous atmosphère inerte. Les essais au cône calorimètre mettent en évidence une amélioration des valeurs de pHRR, MAHRE et THR d'une manière globale pour les compositions avec 1% LDH vis-à-vis de la composition APP/lignine de référence. Les LDH avec les chaînes aminophosphonates les plus longues semblent les plus efficaces. Une optimisation du taux d'incorporation menée avec LDH12 montre qu'un taux plus faible de 0.5% est le plus efficace en raison d'une meilleure dispersion/exfoliation des LDH qui se traduit par un meilleur effet barrière et une plus grande réactivité chimique pour former des composés renforçants du résidu.

4.3. Association des LDH avec le McAPP

Dans cette section, les LDH sont associés au système utilisant du McAPP comme RF. L'objectif est donc d'observer les effets sur le comportement de cette association au sein du système intumescent appliqué au PLA. Dans un premier temps, la stabilité thermique des constituants utilisés dans la matrice a été caractérisée par ATG.

La Figure 4-35 et le Tableau 4-17 présentent les résultats des analyses thermogravimétriques des mélanges de constituants. Dans le système McAPP/Lig, l'ajout de LDH diminue les températures T_{on-set} et T_{max} . Le résidu est nettement plus stable avec l'ajout de LDH comme en témoigne l'absence de

deuxième pic de dTG entre 550 °C et 800 °C. La masse expérimentale à 900 °C (66,9 %m) est un peu supérieure à la masse théorique (62,5 %m). Les LDH participent donc à la formation de résidu et à la stabilisation de la lignine et de l'APP lors de leur dégradation.

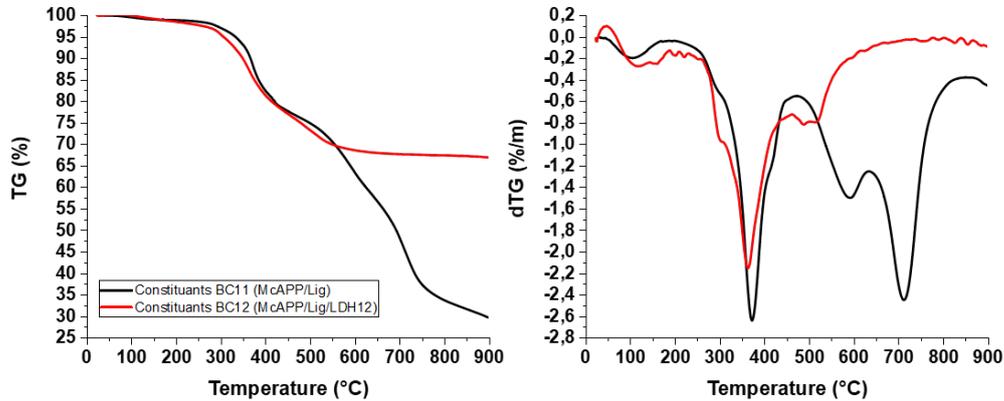


Figure 4-35 : Courbes d'ATG des constituants utilisés pour BC3, BC6, BC11 et BC12

Tableau 4-17 : Résultats d'ATG des constituants utilisés pour BC3, BC6, BC11 et BC12

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	Résidu expérimental A 900 °C	Résidu théorique A 900 °C
	°C	°C	%m	%m
Constituants BC3 (APP/Lig)	328	357	60,1	27,8
Constituants BC6 (APP/Lig/LDH12)	301	354	63,9	29,5
Constituants BC11 (McAPP/Lig)	333	373	28,9	40,0
Constituants BC12 (McAPP/Lig/LDH12)	306	363	66,9	41,1

La Figure 4-36 et le Tableau 4-18 présentent les courbes et les résultats d'ATG des biocomposites utilisant le McAPP et les LDH12. Les LDH ne semblent pas interagir spécifiquement avec le McAPP et améliorer la stabilité thermique sous azote. Les températures de première dégradation, de dégradation maximale et les masses de résidus sont identiques

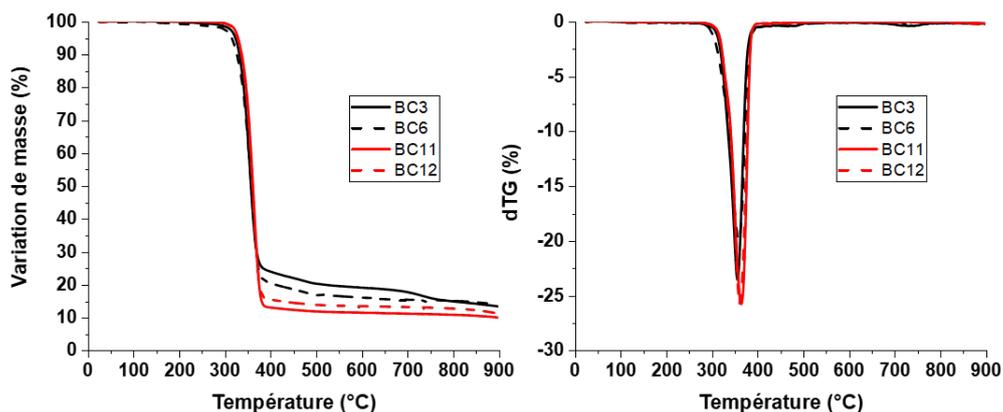


Figure 4-36 : Courbes d'ATG des biocomposites BC3, BC6, BC11 et BC12

Tableau 4-18 : Résultats d'ATG des biocomposites BC3, BC6, BC11 et BC12

Echantillons	T_{on-set}	T_{max}	dTG	Résidu	Résidu
			minimale	expérimental	théorique
	°C	°C	%/min	A 900 °C	A 900 °C
BC3	323	357	-23,5	13,06	6,69
BC6	315	359	-20,0	13,72	7,31
BC11	329	365	-25,8	9,69	9,13
BC12	328	361	-25,8	10,66	9,75

Les résultats des essais au cône calorimètre des différents biocomposites sont présentés en Figure 4-37 et dans le Tableau 4-19. L'ajout de LDH modifie le comportement au feu du biocomposite qui ici va atteindre le pHRR quelques secondes après l'ignition et avec une valeur plus élevée que pour la composition avec McAPP/lignine. Un deuxième pic est toujours présent mais il est de faible débit calorifique. La différence entre les formulations utilisant du McAPP à la place d'APP est d'abord un TTI plus court. Une interaction à un temps plus faible entre les différents constituants qui vont se décomposer plus tôt et former le char à des temps plus faibles est une des explications de ce phénomène. Les nanoparticules bien qu'elles sont destinées à améliorer la cohésion du char, ne parviennent pas à bloquer l'apparition d'un deuxième pic, cependant de faible intensité. Les LDH parviennent cependant à conduire à un THR et un MAHRE équivalent à la composition correspondante sans LDH.

Dans le cas du PLA/APP/Lig/LDH12, les feuillettes de LDH participent au renforcement du char et ne semblent pas interférer sur la formation de celui-ci. Dans le cas du PLA/McAPP/Lig/LDH12, l'augmentation du pHRR est synonyme d'une interférence dans la formation d'un char protecteur en

début de dégradation. Les LDH en sont la cause, ils interviennent visiblement ici dans les réactions de formation du char qui impliquent les différents composants du système FR : APP, encapsulant, lignine, PLA. Une hydrolyse du PLA pourrait être causée par la libération d'ions basiques susceptibles d'endommager la structure encapsulante.

Le système retardateur est ainsi déstabilisé, cependant, l'ajout de LDH permet d'améliorer la cohésion du char avec un débit calorifique moindre au-delà de 400s et un temps d'extinction plus court.

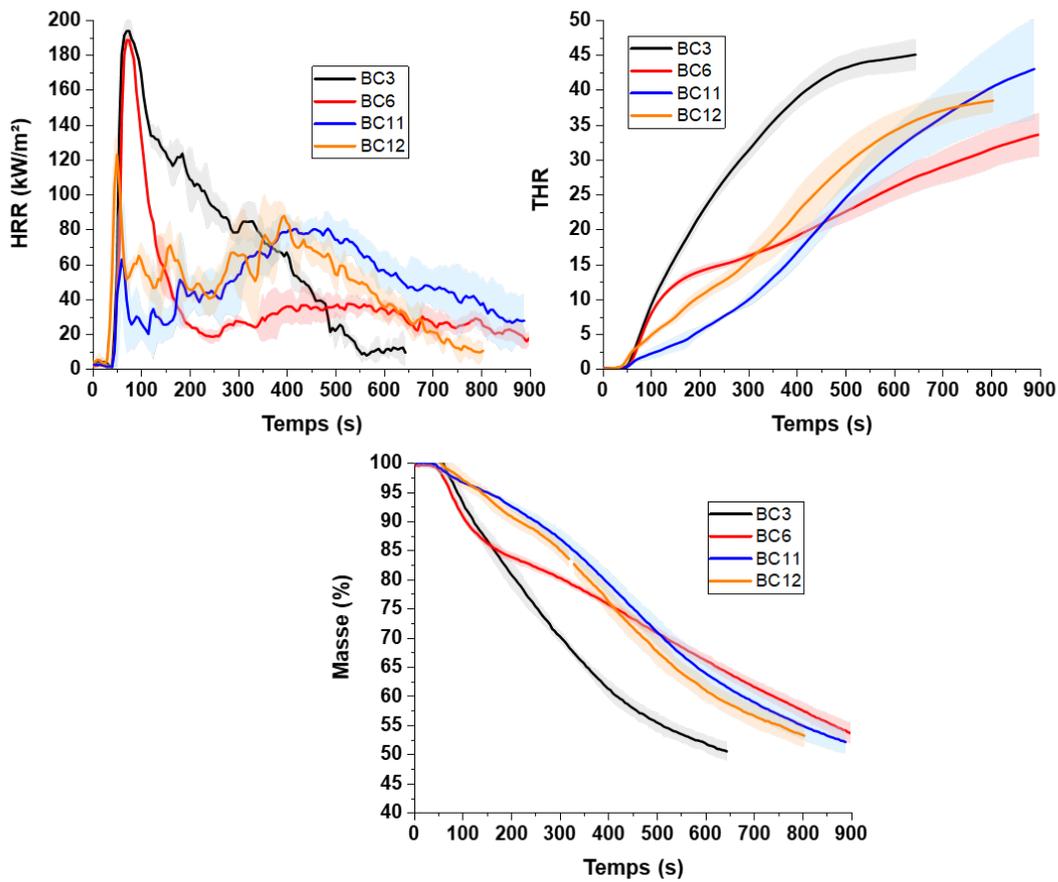


Figure 4-37 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC3, BC6, BC11 et BC12

Tableau 4-19 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC3, BC6, BC11 et BC12

Echantillons	TTI s	pHRR kW/m ²	THR MJ/m ²	MARHE kW/m ²	Residu %
PLA	54 ± 2	499 ± 15	96,8 ± 0,9	300 ± 4	0,7 ± 0,7
BC3 (PLA/APP/lig)	48 ± 7	195 ± 7	45,3 ± 2,5	110 ± 7	50,4 ± 1,6
BC6 (PLA/APP/Lig/LDH12)	52 ± 6	189 ± 8	43,9 ± 10,4	84 ± 9	49,2 ± 2,4
BC11 (PLA/McAPP/lig)	50 ± 6	85 ± 7	45,8 ± 8,4	52 ± 6	52,0 ± 2,0
BC12 (PLA/McAPP/Lig/LDH12)	37 ± 5	129 ± 10	39,9 ± 0,2	59 ± 7	45,1 ± 6,6

Enfin, l'étude du comportement au feu est complétée par l'étude des chars qui sont présentés en Figure 4-38. Le char de BC12 (PLA/McAPP/Lig/LDH12) est plus intumescent que celui de BC11. Cela est lié au renforcement du char grâce aux LDH qui emprisonnent les gaz permettant ainsi sa croissance sans fissuration.

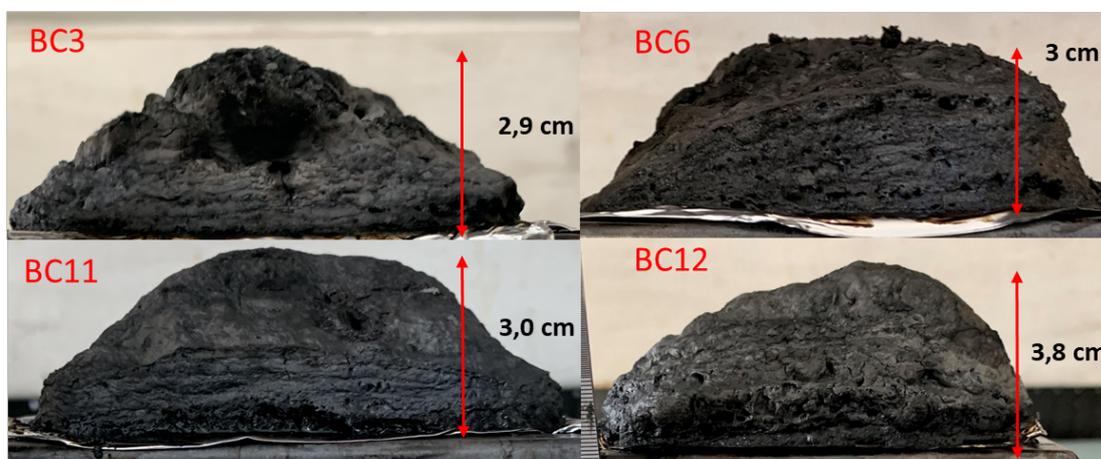


Figure 4-38 : Photographies des char formés après des essais au cône calorimètre de BC3, BC6, BC11 et BC12

En conclusion de cette section, le LDH12 permet de promouvoir le charbonnement et d'assurer un renforcement notable du char au cours de l'essai. Cependant, son incorporation déstabilise les interactions ne permettant pas de réduire considérablement le pic de débit calorifique observé en début de dégradation. Les paramètres THR et MAHRE sont cependant maintenus à un niveau similaire à la composition correspondante sans LDH et l'aptitude à l'extinguibilité est améliorée.

4.4. Fabrication additive

Dans cette section le comportement au feu des formulations BC6 et BC12 (contenant du LDH12) est caractérisé. Ces deux formulations sont mises en forme par moulage par injection et par FFF. La

Figure 4-39 et le Tableau 4-20 présentent les courbes et les résultats obtenus par essais au cône calorimètre. L'impact de la fabrication additive est de nouveau observé avec ces biocomposites. Le TTI est raccourci et le pHRR est augmenté. Comme expliqué dans le Chapitre 3 Partie B section 3.3.2, la porosité (9 % pour BC6 et 2 % pour BC12) et la dégradation du biocomposite lors de la FFF sont la cause de la dégradation du comportement au feu. Les LDH ne compensent pas l'effet négatif de la fabrication additive sur le comportement au feu.

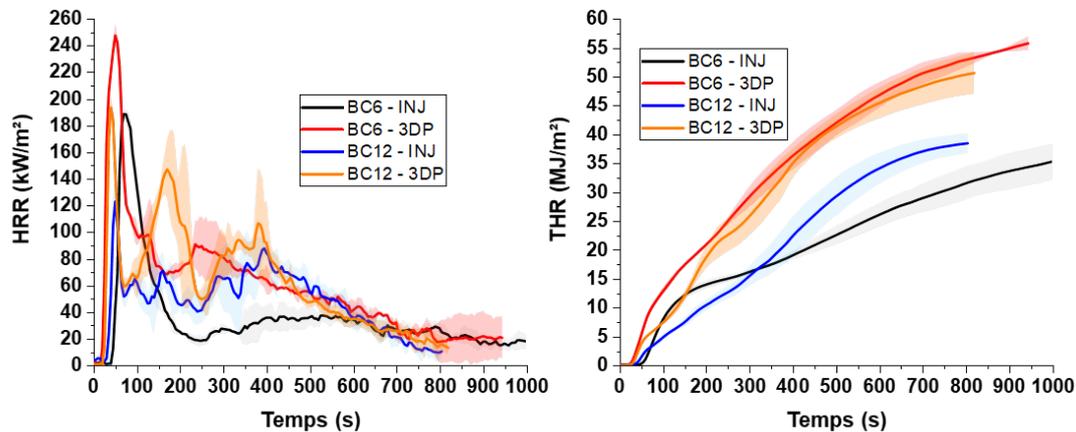


Figure 4-39 : Courbes des essais au cône calorimètre de BC6 et BC12 injecté et imprimé 3D

Tableau 4-20 : Résultats des essais au cône calorimètre de BC6 et BC12 injecté et imprimé 3D

Echantillons	TTI	pHRR	pHRR/masse initiale	THR	MARHE	Résidu
	s	kW/m ²	kW/m ² /g	MJ/m ²	kW/m ²	%
BC6 - INJ	52 ± 6	189 ± 8	3,5 ± 0,2	43,9 ± 10,4	84 ± 9	36,8 ± 15,3
BC6 - 3DP	24 ± 4	248 ± 9	5,5 ± 0,5	59,2 ± 6,0	135 ± 8	31,28
BC12 - INJ	37 ± 5	129 ± 10	2,4 ± 0,2	39,9 ± 0,2	59 ± 7	45 ± 7
BC12 - 3DP	27 ± 3	195 ± 5	3,9 ± 0,1	51,7 ± 3,6	95 ± 12	26,9 ± 2,3

La Figure 4-40 présente les photographies des chars de BC6 et BC12 mis en forme par deux procédés. Les échantillons 3DP ont une hauteur de char largement plus faible que les échantillons injectés. Les hauteurs des échantillons imprimés sont identiques (autour de 2,5 cm). Cela confirme également que dans le cas de pièces imprimées les LDH12 ne parviennent pas à suffisamment améliorer le comportement au feu (par renforcement du char ou catalyse de la réaction d'intumescence) pour compenser la dégradation du procédé de mise en forme.

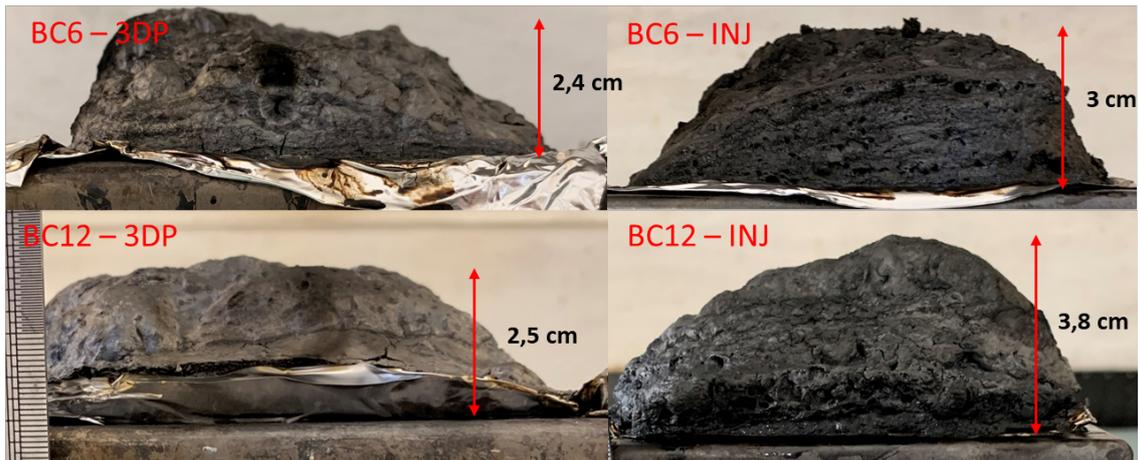


Figure 4-40 : Photographies des char formés après des essais au cône calorimètre de BC6 et BC12 injecté et imprimé 3D

La fabrication additive impacte toujours négativement le comportement au feu et ceci peut être attribué à la fois à l'influence de la porosité qui facilite le transfert de matière combustible et d'oxygène et à la dégradation thermochimique du matériau par les différents procédés plasturgiques de la chaîne de fabrication FFF.

5. Synthèse des résultats de comportement au feu des éprouvettes imprimées 3D

Dans cette section, les résultats obtenus pour les éprouvettes imprimées par FFF et caractérisées par cône calorimètre sont rassemblés et analysés (Figure 4-41). Il apparaît que :

- Les différences de pHRR entre les formulations sont minimisées par le procédé de FFF-
- L'ajout de nanoparticules n'apporte pas d'effets bénéfique pour la réduction du pHRR. ; de plus, l'ajout de nanoparticules réduit le TTI.
- Les biocomposites issus de la FFF sont poreux et à même d'être plus dégradés par les procédés plasturgiques ; ces deux paramètres semblent piloter le comportement au feu des biocomposites.

Le Tableau 4-21 présente l'ensemble des résultats des essais au cône calorimètre des formulations ayant fait l'objet d'une comparaison FFF/injection-moulage. En prenant le pHRR comme paramètre à minimiser (bon comportement au feu), un classement a été établi :

- Injection-moulage : BC11<BC12<BC13<BC10<BC6<BC3<PLA
- FFF : BC11<BC3<BC12<BC13<BC10<BC6<PLA

BC11 est la formulation possédant le pHRR le plus faible. Dans le cas de l'injection moulage, le pHRR est plus avantageux pour des formulations combinant le système McAPP/Lig avec des nanoparticules puis le système APP/Lig combiné avec des nanoparticules. Dans le cas de la FFF, ce sont les formulations les plus simples comme McAPP/Lig et APP/Lig qui sont les plus intéressantes puis celles combinant le système McAPP/Lig/nanoparticules. Le procédé de FFF diminue l'impact positif des nanoparticules. En effet, les éprouvettes de FFF sont poreuses ce qui ne permet pas la production d'une structure intumescente efficace car compacte, structure où agissent principalement les nanoparticules par des mécanismes de renforcement.

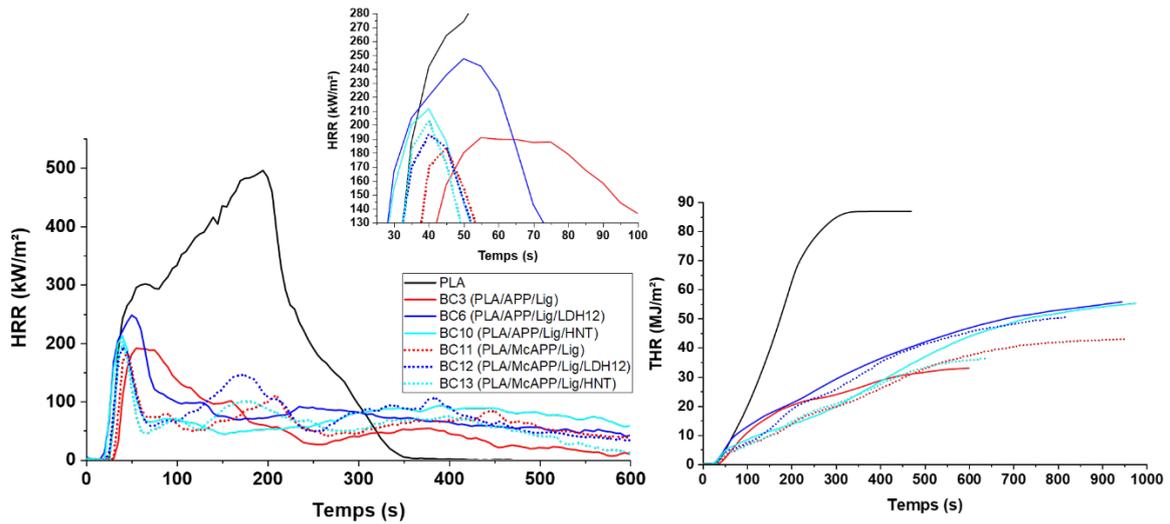


Figure 4-41 : Courbes d'essais au cône calorimètres des éprouvettes fabriquées par FFF

Tableau 4-21 : Résultats d'essais au cône calorimètres des formulations étudiées en FFF comparées à leurs valeurs pour pièces injectées. Les valeurs encadrées sont les plus faibles.

Echantillons	TTI	pHRR	pHRR/masse initiale	THR	MARHE	Résidu	
	s	kW/m ²	kW/m ² /g	MJ/m ²	kW/m ²	%	
PLA – INJ	54 ± 2	499 ± 15	10,1	96,8 ± 0,9	300 ± 4	0,7 ± 0,7	
PLA – 3D	48 ± 2	509 ± 2	10,6	86,9 ± 12,6	321 ± 4	0,5	
BC3 – INJ	APP/Lig	48 ± 7	195 ± 7	3,6	45,3 ± 2,5	110 ± 7	50,4 ± 1,6
BC3 – 3D		37 ± 3	192 ± 5	3,7	32,9 ± 0,4	110 ± 6	54,6 ± 3,7
BC11 – INJ	McAPP/Lig	50 ± 6	85 ± 7	1,6	45,8 ± 8,4	52 ± 6	52,0 ± 2,0
BC11 – 3D		32 ± 1	181 ± 2	3,5	45,4 ± 11,9	76 ± 5	38,8 ± 7,4
BC6 – INJ	APP/Lig/LDH12	52 ± 6	189 ± 8	3,5	43,9 ± 10,4	84 ± 9	36,8 ± 15,3
BC6 – 3DP		24 ± 4	248 ± 9	5,5	59,2 ± 6,0	135 ± 8	31,3
BC12 – INJ	McAPP/Lig/LDH12	37 ± 5	129 ± 10	2,4	39,9 ± 0,2	59 ± 7	45 ± 7
BC12 – 3DP		27 ± 3	195 ± 5	3,9	51,7 ± 3,6	95 ± 12	26,9 ± 2,3
BC10 – INJ	APP/Lig/HNT	40 ± 12	170 ± 11	3,2	38,9 ± 2,8	60 ± 5	49,6 ± 6,8
BC10 – 3DP		25 ± 3	212 ± 11	3,9	56,8 ± 4,3	95 ± 15	23,7
BC13 – INJ	McAPP/Lig/HNT	32 ± 6	166 ± 7	3,0	47,3 ± 4,2	76 ± 8	42,3 ± 13
BC13 – 3DP		28 ± 2	203 ± 4	4,1	37,0 ± 1,7	77 ± 8	48,2 ± 1,7

Conclusion du Chapitre 4

Les systèmes RF intumescents biosourcés avec l'ajout de nanoparticules montrent les avantages et les inconvénients de l'usage de nanoparticules pour l'amélioration d'un système intumescent. Les phyllosilicates (HNT et sépiolite) affectent la stabilité thermique du PLA en l'hydrolysant. Toutefois, ces nanoparticules permettent d'améliorer la cohésion du char en formant des structures inorganiques par réaction avec l'APP. Les nanotubes favorisent également le phénomène d'intumescence dans certaines compositions en augmentant la hauteur de char. Les phyllosilicates n'ont pas la même interaction avec les deux types d'APP. En effet, ils réagissent directement avec l'APP non encapsulé pour former une couche inorganique protectrice en consommant une partie de ce dernier qui réagit avec le PLA et la lignine pour générer du char. Par contre, les HNT dans la composition avec McAPP interagissent de manière complexe avec ce dernier et les autres constituants, créant un antagonisme vis-à-vis de l'effet positif de l'encapsulant sur la réaction au feu en début de dégradation par endommagement de ce dernier. Pour autant, les nanotubes d'halloysite participent au renforcement du char lors des phases ultérieures de la dégradation thermique.

Les LDH agissent également de la même manière que les phyllosilicates, en renforçant mécaniquement le char, en créant une couche inorganique protectrice et en favorisant l'intumescence grâce également à la libération des composés phosphorés présents dans leur structure. De plus, parmi les différents LDH étudiés, ceux qui sont les plus prometteurs présentent un espace interfoliaire important permettant une intercalation de chaînes de PLA entre les feuillets et facilitant leur exfoliation. Le taux optimal de LDH a également été étudié. Cela a permis de montrer l'intérêt d'une exfoliation à très faible concentration.

Quant au système McAPP/Lig, le char produit lors de la réaction au feu est renforcé mécaniquement par les nanoparticules, mais seulement à un certain stade de dégradation du matériau. Une déstabilisation du système FR pour lequel l'encapsulant joue un rôle majeur en début de dégradation a également lieu au début de l'inflammation, qui conduit à un accroissement du pic de débit calorifique.

Les nanoparticules présentent donc globalement une action antagoniste réduisant l'effet positif de l'encapsulant de l'APP en début de dégradation suivi par un effet positif vis-à-vis de la réaction au feu en seconde partie de dégradation, ce qui se concrétise par un renforcement du résidu et une capacité accrue d'extinguibilité.

Pour finir, un comparatif de l'influence du procédé entre la FFF et l'injection moulage a été effectué. Les matériaux issus de la FFF montrent un TTI raccourci et une ignifugation moins efficace. Cela est attribué à la porosité des pièces imprimées en 3D et à une dégradation du polymère par un

nombre accru d'étapes de transformation. Les formulations les plus efficaces en FFF sont celles utilisant les systèmes RF simples (McAPP/Lig ou APP/Lig). Les éprouvettes de FFF sont poreuses, ce qui impacte négativement la capacité à former un char compact qui pourra être renforcé par les nanoparticules.

Le chapitre suivant s'intéresse à la fabrication additive par FFF et notamment le contrôle de l'état de surface de pièces techniques fabriquées. Ce travail permet d'établir un lien entre différents paramètres du procédé et a été mené sur la formulation BC11 qui est jusqu'ici est celle qui a le meilleur comportement au feu.

Points clés du Chapitre 4 :

- Les phyllosilicates impactent négativement la stabilité thermique du biocomposite (effet d'hydrolyse du PLA).
- Les HNT et la sépiolite permettent d'améliorer le comportement au feu avec le renforcement du char (réaction avec l'APP). Ces deux constituants apportent les mêmes bénéfices pour l'ignifugation. Bien qu'ils aient un comportement identique, la sépiolite est plus efficace que l'halloysite.
- Les LDH améliorent le comportement au feu du biocomposite avec plusieurs mécanismes (formation d'une couche inorganique, renforcement du char, libération de composés phosphorés, catalyse de la formation de char)
- Plus l'espace interfoliaire des LDH est élevé plus l'exfoliation et l'intercalation avec le PLA est possible.
- L'effet de la concentration de LDH a été étudié. La quantité de LDH doit être faible afin de favoriser une nanostructuration.
- Les nanoparticules associées au McAPP agissent en deux temps : (i) Les LDH limitent la formation d'un char protecteur en début de dégradation en endommageant l'encapsulant (ii) les LDH participent au renforcement du char.
- L'impact négatif de la fabrication additive sur le comportement au feu des biocomposites n'est pas compensé par l'ajout de nanoparticules lorsque que la FFF est comparée à l'injection.

Chapitre 5 - Fabrication additive par dépôt de fil fondu : Etude de l'état de surface

Chapitre 5	- Fabrication additive par dépôt de fil fondu : Etude de l'état de surface	257
1.	Introduction	261
2.	Méthodes et appareillages.....	263
2.1.	Définition du modèle et du plan d'expérimentation	263
2.2.	Elaboration des échantillons	267
2.3.	Caractérisation de la surface.....	268
2.3.1.	Acquisition des données.....	268
2.3.2.	Traitement des données	270
3.	Analyse des résultats.....	273
3.1.	Détermination de l'état de surface	273
3.2.	Validation du modèle	274
3.2.1.	Vérification des données.....	275
3.2.2.	Interdépendance des paramètres	277
3.2.2.1.	Température et vitesse d'impression.....	277
3.2.2.2.	Température et épaisseur	280
3.2.2.3.	Epaisseur et vitesse d'impression	281
3.2.3.	Optimisation des paramètres par le plan d'expérimentation	282
4.	Conclusion.....	284
	Points clé du chapitre 5.....	284

1. Introduction

Ce chapitre est focalisé sur l'étude des biocomposites issus de la FFF et notamment sur le contrôle de l'état de surface des objets imprimés. Il est basé sur l'utilisation d'une formulation spécifique de biocomposite en FFF, sur sa caractérisation ainsi que sur la validation de son utilisation pour ce procédé. En effet, l'un des principaux inconvénients de la FFF est le manque de contrôle de l'état de surface et de son aspect. Comme expliqué dans le Chapitre 1, une étape de traitement en post-fabrication est nécessaire lorsque l'on souhaite obtenir un état de surface lisse à l'instar des pièces moulées ou usinées. Bien évidemment un état de surface rugueux (effet matifiant) peut être aussi recherché. Ces travaux se concentreront sur l'obtention d'une surface à rugosité faible.

Des travaux de la littérature étudient différents paramètres et leurs impacts sur l'état de surface (notamment sur la rugosité moyenne de la surface). Patil *et al.* [227], ont étudié l'effet de l'épaisseur de couche, de la vitesse d'impression, du pourcentage de remplissage et du type de remplissage (gyroïde, « zigzag » et triangulaire). Ils en concluent que la combinaison optimale est celle utilisant un remplissage à 70 % avec une vitesse de 100 mm/h et une épaisseur de couche de 0,2 mm. Cependant, aucun lien n'est proposé entre les caractéristiques du matériau (PLA vierge) et les paramètres du procédé. Bakrani Balani *et al.* [213], ont effectué des travaux sur l'effet de l'épaisseur de couche, la vitesse d'écoulement du matériau à travers la buse et le diamètre de la buse ainsi que leurs effets sur la forme du filament de sortie (effet « peau de requin ») qui affecte indirectement l'état de surface. Ils ont également étudié des paramètres matériaux comme le comportement rhéologique. L'optimisation des paramètres du procédé a été effectuée de manière empirique. Ces auteurs montrent que la fluidité du polymère (PLA vierge) à haute température (> 200 °C) influence directement et positivement la qualité de l'objet imprimé. La faible viscosité du matériau améliore la coalescence entre les différentes couches et le dépôt de matière est facilité par une plus grande mobilité des chaînes macromoléculaires. Une meilleure coalescence est à même d'améliorer l'état de surface. Chohan *et al.* [297], ont présenté dans un article de revue les différents paramètres pouvant affecter l'état de surface. Ces auteurs font une différence entre les techniques en amont de la fabrication (logiciel de FFF, paramètre machine) et celles positionnées après la fabrication (traitements chimiques). Dans les paramètres machines, la vitesse d'impression n'est pas prise en compte.

Mohamed *et al.* [226] ont étudié principalement l'effet de l'épaisseur de couche, de la distance entre les filaments (« air gap »), de l'épaisseur du filament déposé (« raster width ») et de l'angle d'impression (« raster angle », Figure 5-1) sur la qualité de la pièce. Ils montrent que l'usage d'un plan d'expérimentation peut être utile pour l'optimisation du procédé de FFF afin de maximiser les propriétés mécaniques des objets imprimés.

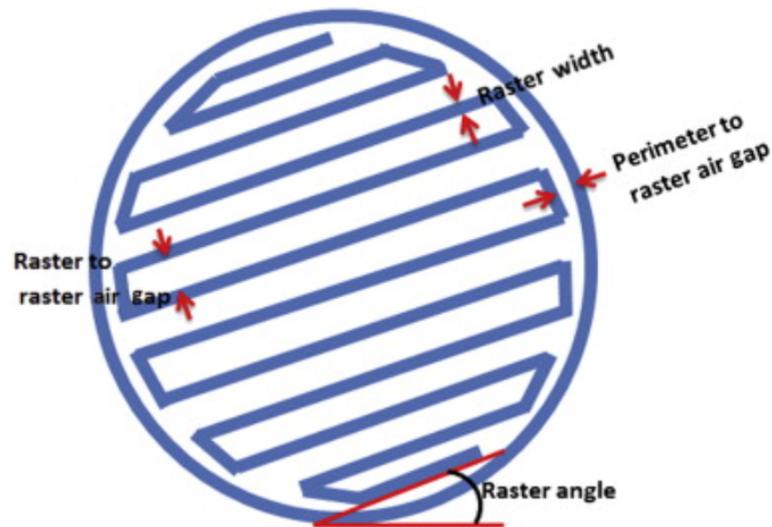


Figure 5-1 : Schématisation des paramètres d'impressions sur une couche [298]

Dans la littérature, aucune étude montre réellement l'impact de la combinaison température d'impression, de la vitesse d'impression et de l'épaisseur de couche sur l'état de surface et par conséquent sur l'aspect de la pièce imprimée.

Ce chapitre vise à étudier l'impact de différents paramètres dits « machines » (cf. Chapitre 1 section 4.3.1 page 81) sur l'état de surface de pièces modèles. Pour cela, la mise en place d'un plan d'expériences type RSM (Response Surface Methodology) a été menée pour explorer les relations entre les paramètres affectant l'état de surface final en vue de l'optimiser. La validité de ce plan a ensuite été vérifiée avec des mesures d'états de surface par microscopie confocale. Ces résultats d'analyse ont permis d'établir le modèle empirique linéaire de second ordre du plan d'expériences RSM et ainsi avoir les différentes possibilités de combinaisons de paramètres afin de contrôler les états de surface suivant l'aspect désiré (aspect « lisse » ou « mat »). Ce travail se consacre uniquement à l'obtention d'une surface lisse.

Ce chapitre s'articule autour d'une section relative aux méthodes et à l'appareillage utilisé, une section abordant le plan d'expérimentation et la caractérisation des surfaces des échantillons réalisés.

2. Méthodes et appareillages

2.1. Définition du modèle et du plan d'expérimentation

Afin de pouvoir caractériser l'influence de différents paramètres de procédé sur l'état de surface d'un objet imprimé par dépôt de fil fondu, une méthodologie est mise en place afin de réduire la quantité d'expériences qui peut s'avérer élevée. Une méthodologie de surface de réponse (RSM) a été appliquée afin d'optimiser la fabrication d'échantillons et de pouvoir déterminer les liens entre les différents paramètres et l'état de surface.

Le plan d'expériences RSM se présente sous la forme matricielle et consiste en une stratégie d'optimisation des facteurs d'entrée et de sortie basée sur des modèles empiriques linéaires ou non linéaires, polynomiaux de degré 2 (quadratique) ou supérieur. Au moyen d'une conception et d'une analyse appropriée des expériences, le RSM cherche à relier une réponse à un certain nombre de variables d'entrée qui l'influencent pour cartographier une surface de réponse puis pour déterminer au sein de la surface de réponse, les extremums absolus.

Le plan d'expériences retenu est un plan quadratique [299] à 3 paramètres (où X_1 se réfère à la température, X_2 à la vitesse d'impression, X_3 à l'épaisseur de couche) et 17 expériences (Tableau 5-1). Le Tableau 5-1 représente la matrice d'expériences et la variation des paramètres dans le domaine [-1 ; 0 ; 1]. La valeur -1 représente le niveau le plus bas, la valeur 0 représente la valeur centrale et 1 représente le niveau maximal du paramètre étudié. Il a été généré avec le logiciel NemrodW Recherche 2015®. Parmi les 17 expériences, 11 composent le plan d'expériences, 2 expériences représentent les points de répétabilité et 4 expériences représentent les points de test. Ces points permettent de vérifier si le plan d'expériences est significatif, c'est-à-dire si le modèle empirique postulé rend bien compte du phénomène observé. Ils sont donc indépendants de la nature et de la position des points expérimentaux.

Tableau 5-1 : Matrice d'expériences

N° Expérience	X ₁	X ₂	X ₃
1	0,0000	0,0000	1,0000
2	0,0000	0,0000	-1,0000
3	-0,6325	-0,6325	0,4472
4	0,6325	-0,6325	0,4472
5	-0,6325	0,6325	0,4472
6	0,6325	0,6325	0,4472
7	-0,8944	0,0000	-0,4472
8	0,8944	0,0000	-0,4472
9	0,0000	-0,8944	-0,4472
10	0,0000	0,8944	-0,4472
11	0,0000	0,0000	0,0000
12	0,0000	0,0000	0,0000
13	0,0000	0,0000	0,0000
14*	-0,4083	-0,2357	-0,1667
15*	0,4083	-0,2357	-0,1667
16*	0,0000	0,4714	-0,1667
17*	0,0000	0,0000	0,5000

* = Points de test

Le Tableau 5-2 présente le domaine expérimental du plan d'expériences. Les paramètres étudiés sont la **température**, la **vitesse d'impression** et l'**épaisseur de la couche déposée**. La température varie entre 180 °C et 220 °C et est centrée sur 200 °C. La vitesse d'impression varie entre 10 mm/s et 60 mm/s et est centrée sur 35 mm/s. L'épaisseur de couche varie entre 0,05 mm et 0,3 mm avec une valeur centrale de 0,175 mm.

Tableau 5-2 : Domaine expérimental

Variable	Facteur	Unité	Centre	Pas de variation
X ₁	Température	°C	200	20
X ₂	Vitesse	mm/s	35	25
X ₃	Epaisseur	mm	0,175	0,125

Tableau 5-3 : Plan d'expérimentation

N° Expérience	Randomisation	Température [°C]	Vitesse [mm/s]	Épaisseur [mm]
1	2	200	35	0,300
2	3	200	35	0,050
3	10	187	19	0,231
4	9	213	19	0,231
5	11	187	51	0,231
6	6	213	51	0,231
7	4	182	35	0,119
8	7	218	35	0,119
9	13	200	13	0,119
10	14	200	57	0,119
11	15	200	35	0,175
12	16	200	35	0,175
13	1	200	35	0,175
14*	5	192	29	0,154
15*	17	208	29	0,154
16*	12	200	47	0,154
17*	8	200	35	0,237

* = Points de test

Le Tableau 5-3 présente le plan d'expérimentation (i.e., les données non codées directement utilisables par un opérateur) avec les différents paramètres pour les 17 échantillons. Comme énoncé, les échantillons de 1 à 11 permettent d'évaluer les différents impacts des paramètres. Les échantillons 12 et 13 sont les expériences permettant d'évaluer la répétabilité du plan d'expérimentation. Enfin, les échantillons de 14 à 17 permettent de vérifier l'écart-type des expériences en partant du principe

que toutes les expériences suivent une même loi normale d'incertitude des mesures. Les échantillons sont randomisés (c.à.d. fabriqués dans un ordre aléatoire).

La réponse (Y) attendue est la rugosité moyenne (S_a : Rugosité moyenne arithmétique de la surface selon la norme ISO 25178) étendue à la surface. La rugosité moyenne, généralement indiquée avec R_a et équivalent à l'écart moyen arithmétique d'un profil, est en 1D. Dans le cas de l'utilisation du microscope confocal, S_a est une extension 2D du R_a . Dans cette étude, deux S_a (Y_1 et Y_2) ont été utilisées comme réponse au plan d'expérimentation. La spécificité des différents S_a est expliquée en section 2.3.2 page 270.

2.2. Elaboration des échantillons

La formulation biocomposite utilisée est le BC11 (PLA/McAPP/Lig, 80/17/3 %m) qui montre les meilleures performances de réaction au feu (pHRR et MARHE faibles, cf. Chapitre 4). Dans le Chapitre 3 il a été montré que la lignine commence à se décomposer à des températures en dessous de 175 °C et que le biocomposite commence à se décomposer autour de 329 °C (sous N_2). Les échantillons sont mis en forme via la fabrication par fil fondu avec une machine A4v3 de 3ntr (Oleggio, Italie). Le système de déplacement du filament est en configuration « bowden » (cf. Chapitre 1). Le filament est étuvé à 60 °C pendant une nuit puis stocké dans une armoire dessiccante X2B-400 de W-Tech (Saint-Jean-de-Soudain, France) à température ambiante. Au moment de la fabrication des pièces, la bobine est installée dans une unité de séchage Vento réglée à 60 °C. La Figure 5-2 représente les différents équipements utilisés lors de la fabrication des éprouvettes. Les éprouvettes sont sous forme de cube de 2 cm de côté. Le cube est imprimé suivant les différents paramètres d'impression déterminés par le plan d'expérimentation. Le remplissage du cube est de 30 %. La structure de remplissage est rectiligne et orientée en $-45^\circ/+45^\circ$. La première couche déposée sur le plateau de construction est remplie à 100 %. Les autres couches sont quant à elles remplies à 30 %. La surface supérieure (dernière surface imprimée) est constituée de plusieurs couches pleines (ç.à.d. le taux de remplissage est de 100 % pour ces dernières couches) de telle sorte que leur épaisseur totale est au plus proche de 1 mm. Cette épaisseur permet à la surface finale de ne pas être affectée par le motif de remplissage. Pour cette raison, le nombre de couches pleines dépend de l'épaisseur de couche choisie.

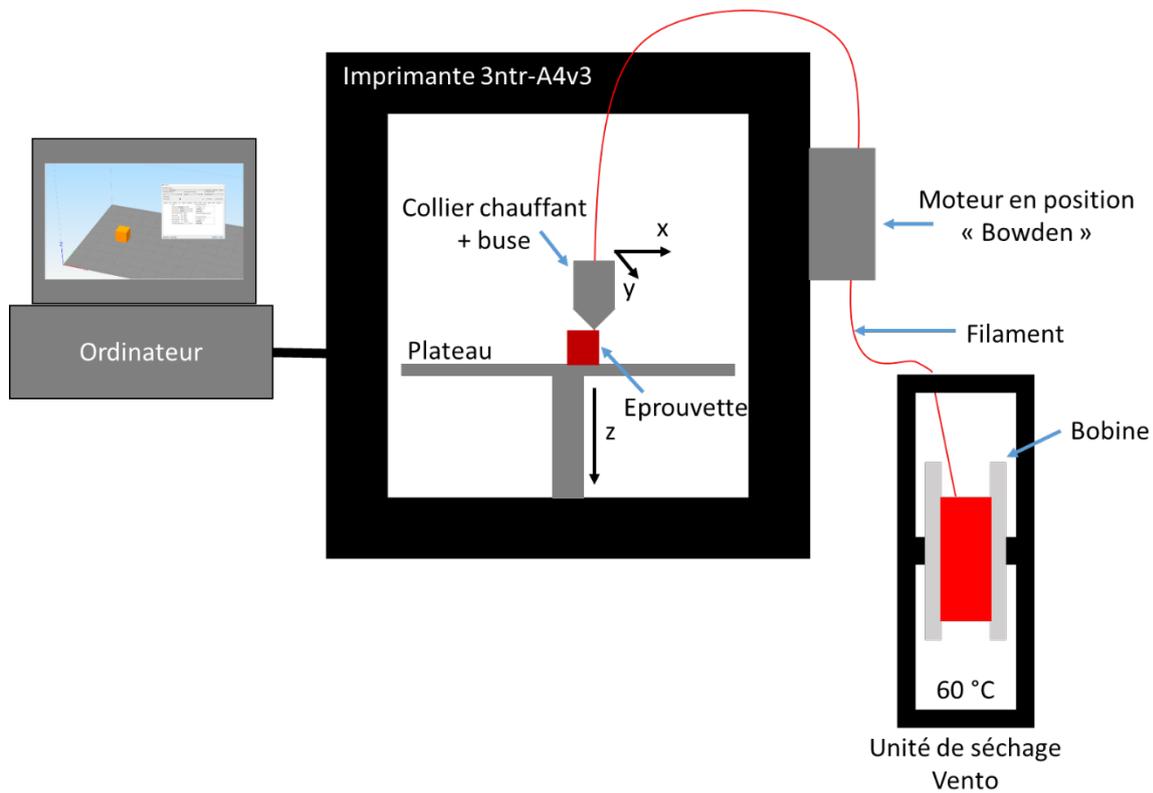


Figure 5-2 : Représentation de l'ensemble des équipements utilisés pour la fabrication des éprouvettes par FFF

Pour l'étude du comportement rhéologique, des échantillons ont été mis en œuvre sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Pour cela, une mini-presse à injecter de Zamak Mercator (Skawina, Pologne) a été utilisée. La température du fourreau a été réglée à 200 °C, le moule à 65 °C, et la pression appliquée sur le piston lors de l'injection a été fixée à 5 bars. Le temps de séjour de la matière dans le fourreau est de 2 min et le temps de maintien de 10 s.

2.3. Caractérisation de la surface

2.3.1. Acquisition des données

L'état de surface est caractérisé via des mesures au microscope confocal de la marque Stil équipé d'un capteur CCS Prima et d'un crayon optique OP1000. La table de déplacement est de la marque Micromesure. Le système de mesure est représenté dans la Figure 5-3. La table de déplacement permet de déplacer l'échantillon en X et en Y (c.à.d. dans le plan de la surface caractérisée). La hauteur du crayon optique est réglée suivant l'axe Z.

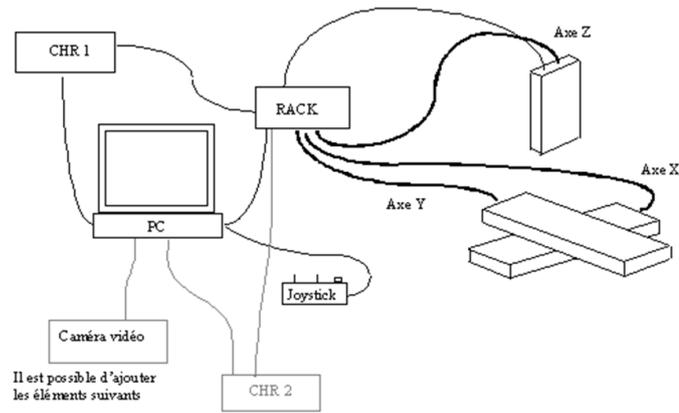


Figure 5-3 : Schéma de montage du système de mesure par microscopie confocale

Le crayon optique décompose la lumière blanche de la source. À chaque longueur d'onde est attribuée une altitude, c'est le chromatisme axial. En balayant la surface d'étude avec la lumière décomposée, le détecteur enregistre différentes longueurs d'onde qu'il pourra attribuer à différentes altitudes. Cela permet de reconstruire la topographie de la surface (Figure 5-4).

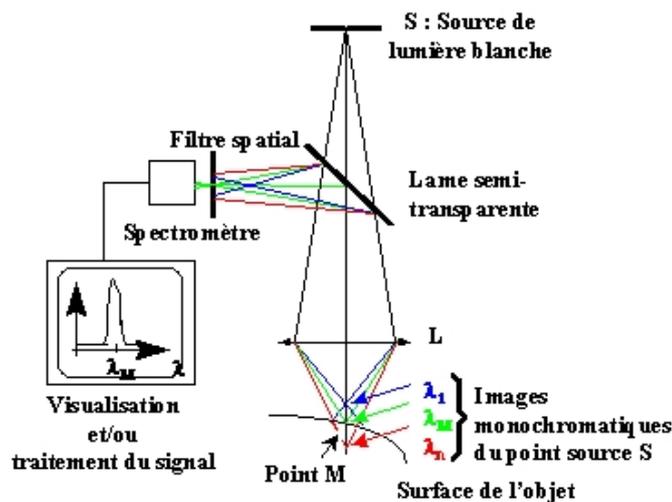


Figure 5-4 : Principe de la microscopie confocale

Le crayon optique permet de balayer une surface de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ avec une variation d'altitude de 1 mm. Le pas de mesure est de $5 \mu\text{m}$, c'est-à-dire que la mesure d'altitude par le crayon optique est effectuée tous les $5 \mu\text{m}$ et une fréquence de mesure de 200 Hz. Pour démarrer la mesure, l'échantillon est positionné sur la table de mesure avec la surface à étudier face au crayon optique. La hauteur du crayon optique est réglée pour être située au centre de sa gamme de mesure (c.à.d. à une altitude de $500 \mu\text{m}$). L'intensité lumineuse captée par le crayon optique doit être comprise entre 10 et 60 % d'intensité lumineuse. Pour cela la hauteur du crayon optique par rapport à l'échantillon peut varier. La durée d'acquisition d'une surface de 16 mm^2 avec un pas de $5 \mu\text{m}$ est d'environ une heure. En raison

du nombre d'échantillons, du temps d'acquisition et de la gamme de mesure (du crayon optique), une seule acquisition a été effectuée par échantillon. Cependant pour quelques éprouvettes, les caractérisations ont été répliquées afin d'évaluer l'écart-type de mesure donné par le microscope confocal.

2.3.2. Traitement des données

Les données acquises par microscopie confocale doivent être traitées afin de supprimer des artefacts de mesure et d'éventuelles dérives de l'appareil. La Figure 5-5 présente la surface « brute » acquise par le microscope confocal. Il est nécessaire de traiter cette surface pour en extraire les résultats permettant l'utilisation du plan d'expérimentation. Le logiciel utilisé est celui de traitement de données topographiques MountainsMap Scanning Topography v7.4.

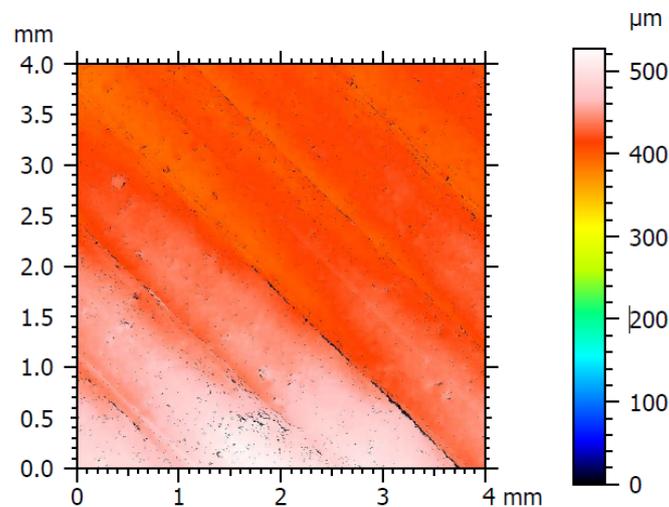


Figure 5-5 : Etat de surface "brute" par microscopie confocale sur l'éprouvette n°2

Grâce au logiciel, le plan moyen de la surface est redressé (Figure 5-6) par la méthode des moindres carrés afin de supprimer des effets de pente issus de la table de déplacement ou encore de l'impression et de quantifier plus pertinemment la topographie.

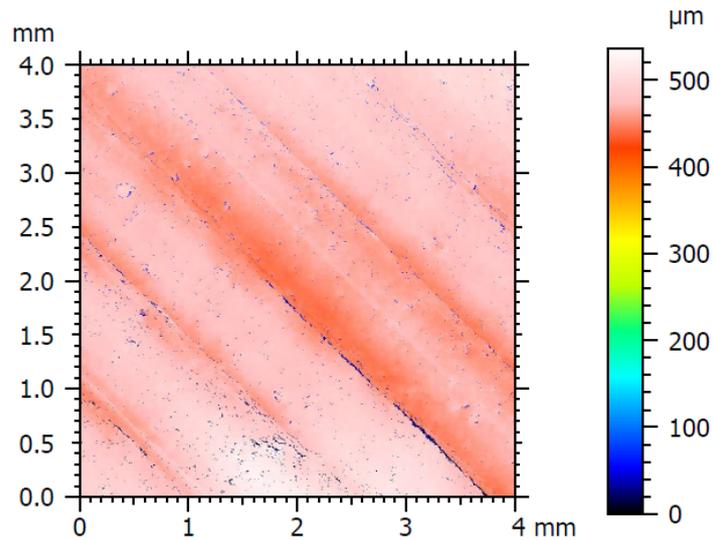


Figure 5-6 : Résultat du redressement de la surface obtenue par microscopie confocale

L'échelle d'altitude sera ajustée par rapport au plan moyen (Figure 5-8). La surface redressée en Figure 8 permet maintenant d'avoir une meilleure visualisation de l'aspect de surface. Des données moyennes sur l'état de surface global peuvent être extraites. La Figure 5-8 permet également d'observer deux caractéristiques de l'état de surface primaire : l'ondulation et la rugosité [300]. Ces deux caractéristiques sont schématisées en Figure 5-7.



Figure 5-7 : Illustration de l'ondulation et de la rugosité

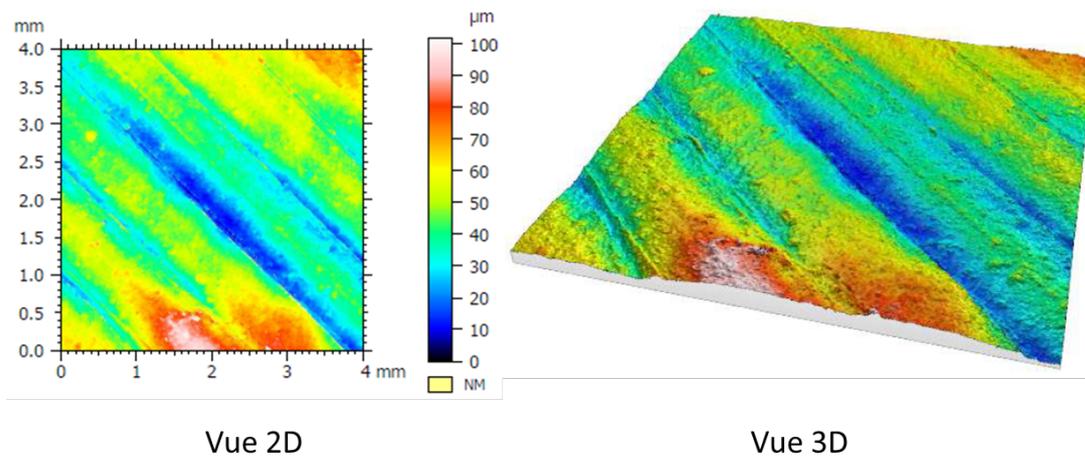


Figure 5-8 : Surface en vue 2D et 3D

Dans le cas de la FFF, l'aspect de surface est principalement lié à l'ondulation qui correspond à chaque filament déposé. La rugosité est quant à elle liée aux charges (McAPP et lignine) qui peuvent être détectées sur la surface. Il est donc nécessaire de séparer l'ondulation et la rugosité. Afin de les séparer, un filtre est utilisé. Ce filtre est caractérisé par une longueur d'onde de coupure normalisée λ_c (« cut-off »). Les longueurs d'onde de coupures utilisées sont $\lambda_{c1} = 0,25$ mm et $\lambda_{c2} = 0,8$ mm afin de vérifier laquelle permet la meilleure étude de l'ondulation et de la rugosité. Les images de surface obtenues après filtrage présentent séparément l'ondulation et la rugosité (Figure 5-9). L'ondulation représente la topographie issue des filaments déposés (leur forme est reconnaissable) et la rugosité sous forme de modifications topographiques ponctuelles est plus liée aux constituants. Les données telles que le S_a sont ensuite extraites de ces surfaces filtrées et incorporées dans le plan d'expérimentation. Dans le cadre de ces travaux, l'aspect de surface a été évalué uniquement à partir des cartographies d'ondulation (cf. Figure 5-9) pour les deux longueurs d'ondes de coupure.

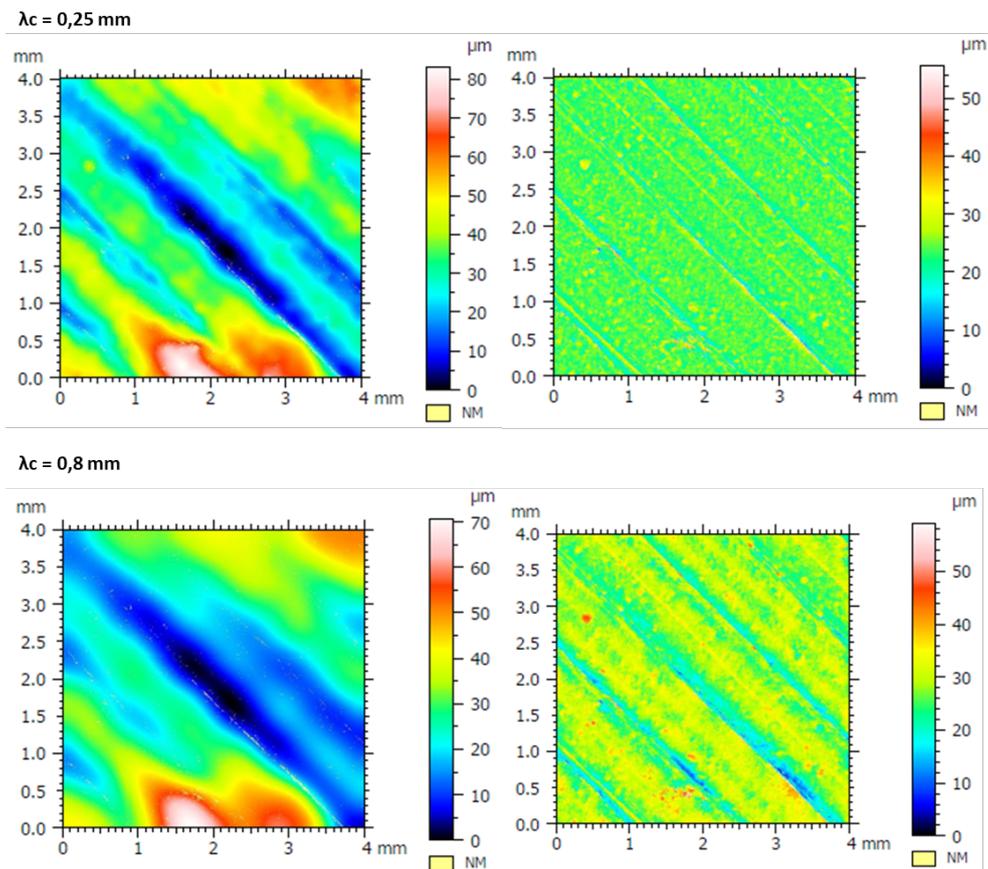


Figure 5-9 : Surfaces après le filtrage suivant la longueur d'onde λ_c . A gauche : Ondulation, A droite : Rugosité

Les caractérisations de surface ont été effectuées sur les faces latérales et supérieures des éprouvettes. Les faces sont représentées dans la Figure 5-10.

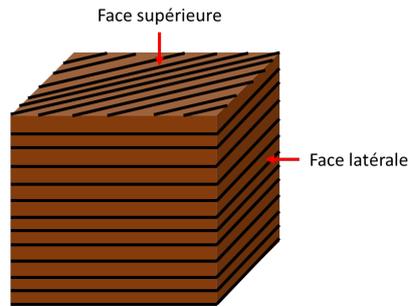


Figure 5-10 : Schématisation d'une éprouvette et faces caractérisée par microscopie confocale

3. Analyse des résultats

3.1. Détermination de l'état de surface

La caractérisation des surfaces latérales ne permet pas l'utilisation du plan d'expérimentation. En effet, des variations d'amplitudes dépassant la gamme de mesure du crayon optique (d'1 mm) ont été observées. Par conséquent, une partie non négligeable des surfaces analysées demeure sans donnée d'altitude, ce qui ne permet donc pas de reconstruire la topographie telle qu'elle est réellement (Figure 5-11). De plus, cet état de surface favorise la diffusion de la lumière émise par le crayon optique. Cela diminue l'intensité lumineuse reçue qui est en dessous du seuil de mesure (10 %). Des faces latérales de plusieurs éprouvettes n'ont donc pas pu être caractérisées du fait que l'ondulation était trop grande par rapport à la gamme du capteur.

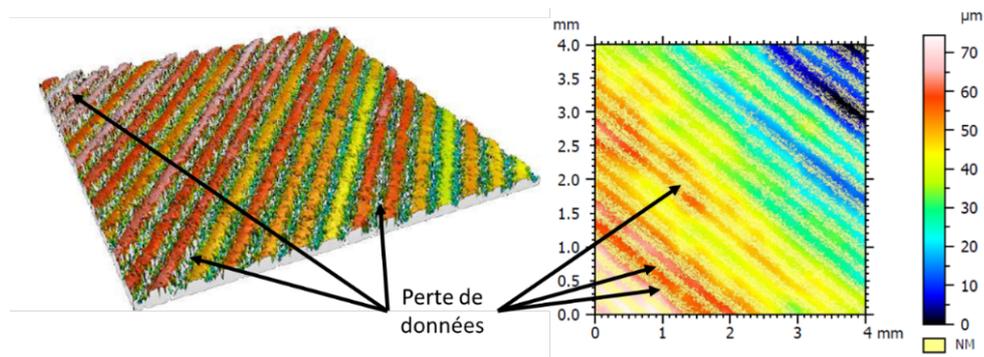


Figure 5-11 : Illustration de la perte d'information sur une face latérale (éprouvette 6)

La caractérisation des faces supérieures a été effectuée sur l'ensemble des échantillons. Les résultats issus de l'analyse de l'ondulation suivant les deux fréquences de coupures (λ_c) sont présentés dans le Tableau 5-4. Les données de la rugosité moyenne (S_a) obtenues seront introduites dans le plan d'expérimentation afin de déterminer les impacts des différents paramètres d'impression sur l'état de surface

Tableau 5-4 : Rugosité moyenne S_a des éprouvettes suivant les longueurs d'ondes de coupure

Éprouvettes	Température [°C]	Vitesse [mm/s]	Épaisseur [mm]	$\lambda_c = 0,8 \text{ mm}$	$\lambda_c = 0,25 \text{ mm}$
				S_{a8}	S_a
				[μm]	[μm]
1	200	35	0,3	5,7	5,22
2	200	35	0,05	9,93	11,1
3	187	19	0,231	9,9	13,1
4	213	19	0,231	16,67	24,33
5	187	51	0,231	13,6	15,7
6*	213	51	0,231	7,69	8,93
7	182	35	0,119	4,82	6,12
8	218	35	0,119	6,67	11,25
9	200	13	0,119	3,75	4,61
10	200	57	0,119	4,66	5,31
11 rep	200	35	0,175	4,33	5,16
12 rep	200	35	0,175	4,47	5,6
13 rep	200	35	0,175	3,58	4,21
14**	192	29	0,154	7,92	8,26
15**	208	29	0,154	6,31	7,11
16**	200	47	0,154	9,25	10,8
17**	200	35	0,237	9,27	10,8

* 5 mesures répétées dans les conditions de l'expérience 6

** Points tests

3.2. Validation du modèle

Les données recueillies lors de la caractérisation de surface sont implémentées en tant que réponses dans la matrice d'expériences. Il s'agira dans un premier temps de valider les données obtenues et de confirmer que cette matrice est valide. Dans un deuxième temps, les différentes interdépendances entre les paramètres seront étudiées. Enfin, les paramètres seront optimisés afin d'obtenir l'état de surface souhaité. Dans le cas de ce travail, l'objectif est de diminuer la rugosité issue du dépôt de fil fondu afin de se rapprocher au plus près d'une surface « lisse ».

3.2.1. Vérification des données

Dans ces travaux, le plan d'expérimentation est conçu avec pour objectif la minimisation d'une caractéristique de l'état de surface des pièces : la rugosité S_a . Pour répondre aux critères du plan d'expérimentation, les valeurs de réponse ont donc été multipliées par un facteur -1 (les valeurs deviennent négatives). Cela permet donc de maximiser la réponse et d'utiliser l'outil plan d'expérimentation.

Ces résultats nous permettent de déterminer les coefficients du modèle (cf. Equation 20) qui permet de déterminer la réponse Y . Le coefficient de détermination de la réponse R^2 de Y_1 est de 0,948 et de 0,963 pour Y_2 . Cela signifie que les coefficients déterminés par le modèle sont fiables par rapport aux réponses mesurées. Ces coefficients permettent de calculer les réponses théoriques (Figure 5-12). Les réponses calculées sont comparées avec les réponses expérimentales afin de vérifier la validité du modèle. Si l'écart entre les réponses expérimentales et les réponses théoriques est trop élevé, il peut y avoir une erreur sur le modèle et le plan d'expérimentation. Les éprouvettes n°1 et n°2 ont des réponses calculées différentes des réponses expérimentales comme le montre le Tableau 5-5. Seules ces deux éprouvettes présentent une valeur significativement différente. Une répétabilité des mesures sur ces éprouvettes confirme les premières valeurs mesurées. La modélisation de la réponse (réponse théorique) permet d'avoir une idée de la valeur expérimentale. Un biais est donc présent entre les résultats de ces deux éprouvettes. Il est donc décidé de remplacer leurs valeurs expérimentales par leurs valeurs calculées afin de pouvoir déterminer les coefficients du modèle du plan d'expérimentation (Tableau 5-6).

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_3 + b_{1-1} \cdot X_1^2 + b_{2-2} \cdot X_2^2 + b_{3-3} \cdot X_3^2 + b_{1-2} \cdot (X_1 \cdot X_2) + b_{1-3} \cdot (X_1 \cdot X_3) + b_{2-3} \cdot (X_2 \cdot X_3) \quad \text{Equation 20}$$

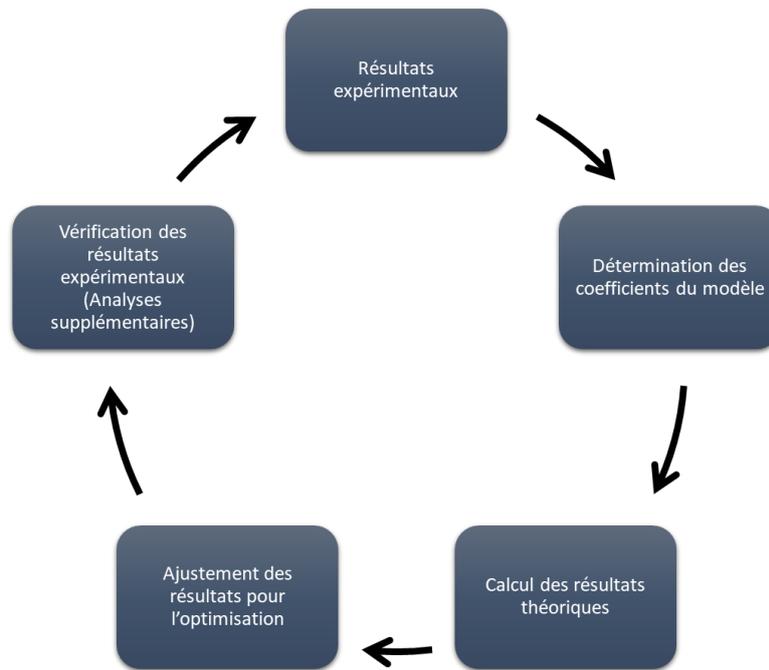


Figure 5-12 : Processus d'ajustement du plan d'expérimentation

Tableau 5-5 : Réponses calculées et expérimentales des éprouvettes 1 et 2

Eprouvettes	Y_{1exp}	Y_{1calc}	Y_{2exp}	Y_{2calc}
1	-5,70	-11,00	-5,22	-13,00
2	-9,93	-2,50	-11,10	-2,00

Le Tableau 5-6 présente les différentes valeurs expérimentales et calculées pour les deux réponses ($Y_1 = S_a$ pour $\lambda_c = 0,8$ mm et $Y_2 = S_a$ pour $\lambda_c = 0,25$ mm).

Tableau 5-6 : Valeurs expérimentales et calculées des réponses Y_1 et Y_2 et coefficients pour chaque réponse

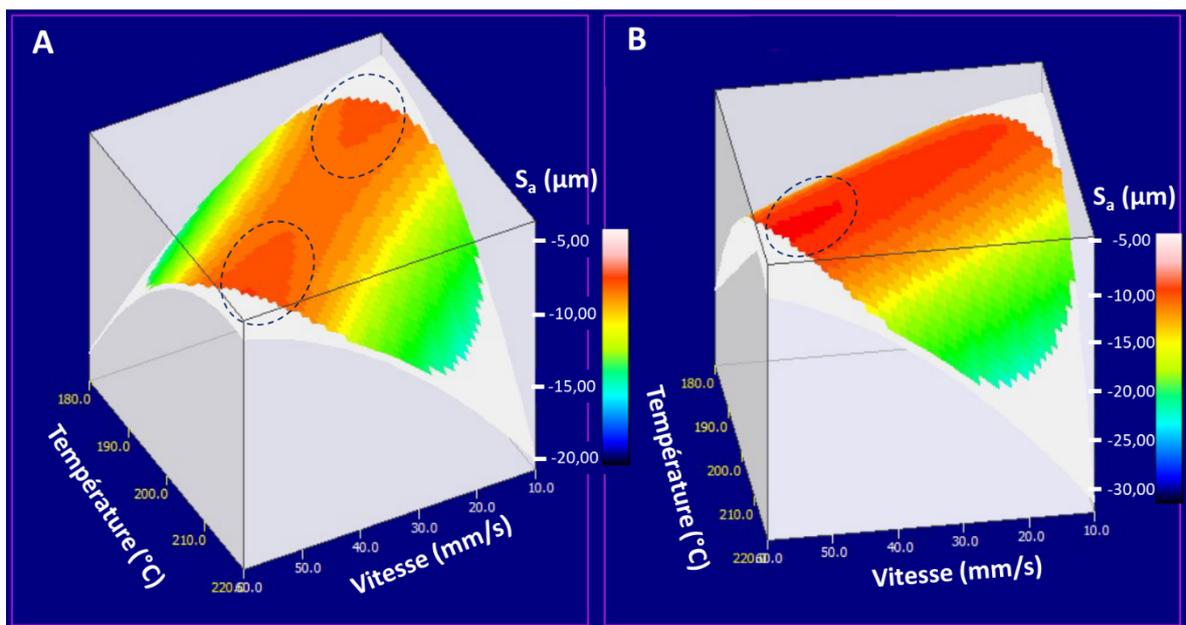
Eprouvettes	Y_{1exp}	Y_{1calc}	Y_{2exp}	Y_{2calc}	Nom	Coefficient pour Y_1	Coefficient pour Y_2
1	-11,00	-12,58	-13,00	-14,87	b_0	-4,126	-4,99
2	-2,50	-0,92	-2,00	-0,13	b_1	-0,687	-2,315
3	-9,90	-9,02	-13,10	-12,05	b_2	0,789	2,334
4	-16,67	-15,79	-24,33	-23,28	b_3	-5,834	-7,374
5	-13,60	-12,72	-15,70	-14,65	b_{1-1}	-5,736	-9,424
6	-7,69	-6,81	-8,93	-7,88	b_{2-2}	-3,811	-4,768
7	-4,82	-5,71	-6,12	-7,17	b_{3-3}	-2,623	-2,51
8	-6,67	-7,56	-11,25	-12,30	b_{1-2}	7,924	11,248
9	-3,75	-4,64	-4,61	-5,66	b_{1-3}	0,776	1,235
10	-4,66	-5,55	-5,31	-6,36	b_{2-3}	2,902	6,094
11	-4,33	-4,13	-5,16	-4,99			
12	-4,47	-4,13	-5,60	-4,99			
13	-3,58	-4,13	-4,21	-4,99			

Le plan d'expérimentation est validé lorsque la variance des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées est inférieure à 5 %. Elle est dans le cas présent inférieure à 0,01 % pour les deux réponses Y_1 et Y_2 . Le modèle est donc fiable. Il peut donc être utilisé pour comprendre le lien entre les différents paramètres et les réponses obtenus en termes de rugosité de surface.

3.2.2. Interdépendance des paramètres

3.2.2.1. Température et vitesse d'impression

L'interdépendance entre la température et la vitesse d'impression est étudiée dans cette section. La Figure 5-13 représente, pour les deux longueurs d'onde de coupure, la rugosité S_a en fonction de la température et de la vitesse d'impression. Il apparaît que plus la température est élevée, plus la vitesse doit être élevée pour minimiser la rugosité indépendamment de l'épaisseur de couche. Dans le cas de Y_1 (Figure 5-13A), deux zones où la rugosité est faible se remarquent. Elles montrent que dans le cas de la réponse Y_1 , la rugosité est faible si la température et la vitesse sont également faibles ou également élevées. Dans le cas de la réponse Y_2 (Figure 5-13B), la rugosité est la plus faible pour une température et une vitesse toutes deux élevées (zone rouge sur la Figure 5-13). En conséquence, une topographie avec une ondulation minimisée peut être conservée si la vitesse est réduite dans les mêmes proportions que la température.



○ = S_a la plus faible

Figure 5-13 : Variation de S_a de Y_1 (A) et de Y_2 (B), en fonction de la température et de la vitesse

Les expériences n°4 ($X_1 = 213\text{ °C}$, $X_2 = 19\text{ mm/s}$ et $X_3 = 0,231\text{ mm}$) et N°6 ($X_1 = 213\text{ °C}$, $X_2 = 51\text{ mm/s}$ et $X_3 = 0,231\text{ mm}$) représentent bien ce phénomène (Figure 5-14). L'état de surface de l'éprouvette n°4 est très rugueux avec la présence de trous. Il est difficile de localiser les filaments qui ne sont pas facilement reconnaissables. Cela conduit à un aspect de surface mat (plus grande diffusion de la lumière). Tandis que pour l'expérience n°6, l'état de surface est beaucoup moins « irrégulier », les filaments sont distinguables. De plus, l'ondulation issue des filaments et la rugosité, à plus petite échelle, issue des charges est parfaitement visible pour cette surface.

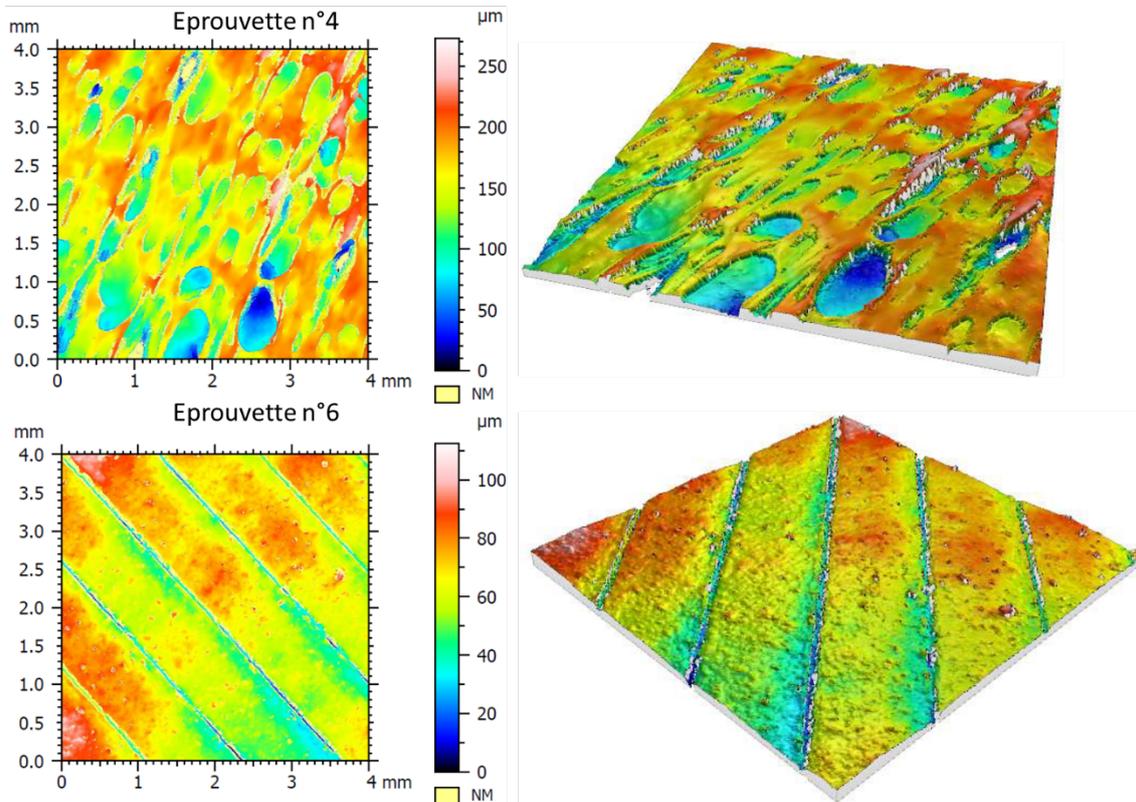


Figure 5-14 : Vues 2D et vues 3D des états de surfaces (sans filtrage) des éprouvettes n°4 (19 mm/s) et n°6 (51 mm/s) fabriquées à 213 °C avec des couches de 0,231 mm

Plus la température d'impression est élevée, plus le polymère chargé est fluide. Étant donné que la vitesse d'impression est liée à la vitesse d'acheminement du filament à la buse, si la vitesse d'impression est lente (éprouvette n°4), le temps de séjour du matériau dans la zone de liquéfaction est important. Un vieillissement thermique peut donc se produire ou encore la décomposition de certains constituants comme la lignine. De plus si la vitesse est trop lente le matériau va subir un vieillissement thermique plus important.

La Figure 5-15 présente les surfaces (sans filtrage afin de visualiser l'ensemble de l'aspect de surface) des éprouvettes n°7 et n°8. Ces deux expériences ont été réalisées à la même vitesse de 35 mm/s et une épaisseur de 0,119 mm mais une température différente, avec 182 °C pour

l'éprouvette n°7 et 218 °C pour l'éprouvette n°8. La rugosité de l'éprouvette 7 est beaucoup plus faible de celle de l'éprouvette n°8. Des défauts (trous) sont visibles sur les filaments (éprouvettes n°8), ce qui peut signifier un vieillissement ou la décomposition des constituants dus à une température trop élevée. De plus, la vitesse n'est pas au niveau maximal ce qui montre bien que si la température est élevée alors la vitesse doit l'être également afin de limiter le temps de séjour dans la zone chauffée.

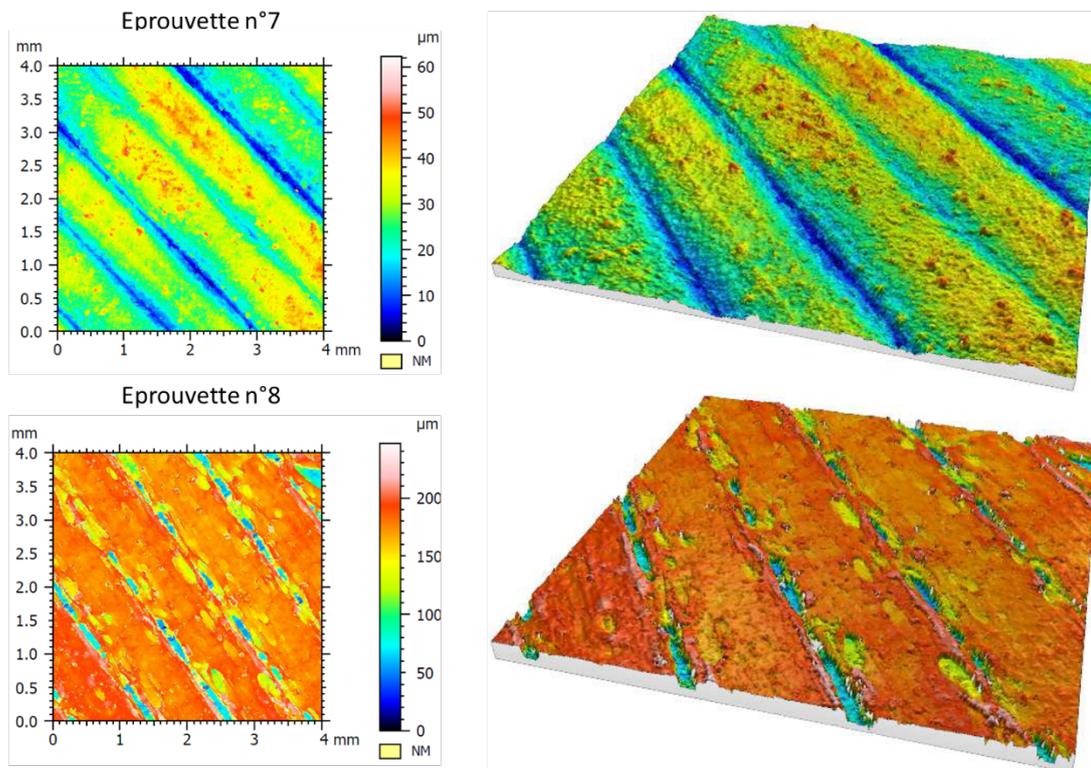


Figure 5-15 : Vues 2D et vues 3D des états de surfaces (sans filtrage) des éprouvettes n°7 (182 °C) et n°8 (218 °C) fabriquées à 35 mm/s avec des couches de 0,119 mm

L'impact de la variation de température sur la rugosité semble en définitive prédominant par rapport à celui de la vitesse. Cela est illustré par la Figure 5-16 et les résultats dans le Tableau 5-4. On peut en effet noter le cas des expériences n°9 et n°10, pour lesquelles la température est fixée à 200 °C et l'épaisseur à 0,119 mm mais la vitesse est différente. Le cas est similaire à la Figure 5-14 si ce n'est que la température et l'épaisseur de couches sont plus faibles. La comparaison avec la Figure 5-16 illustre le fait que l'influence de la température est plus grande que celle de la vitesse d'impression. En effet, lorsque la vitesse varie à température élevée, l'état de surface est fortement impacté. Tandis que lorsque la température est plus basse, la variation de vitesse a un impact très limité sur l'état de surface.

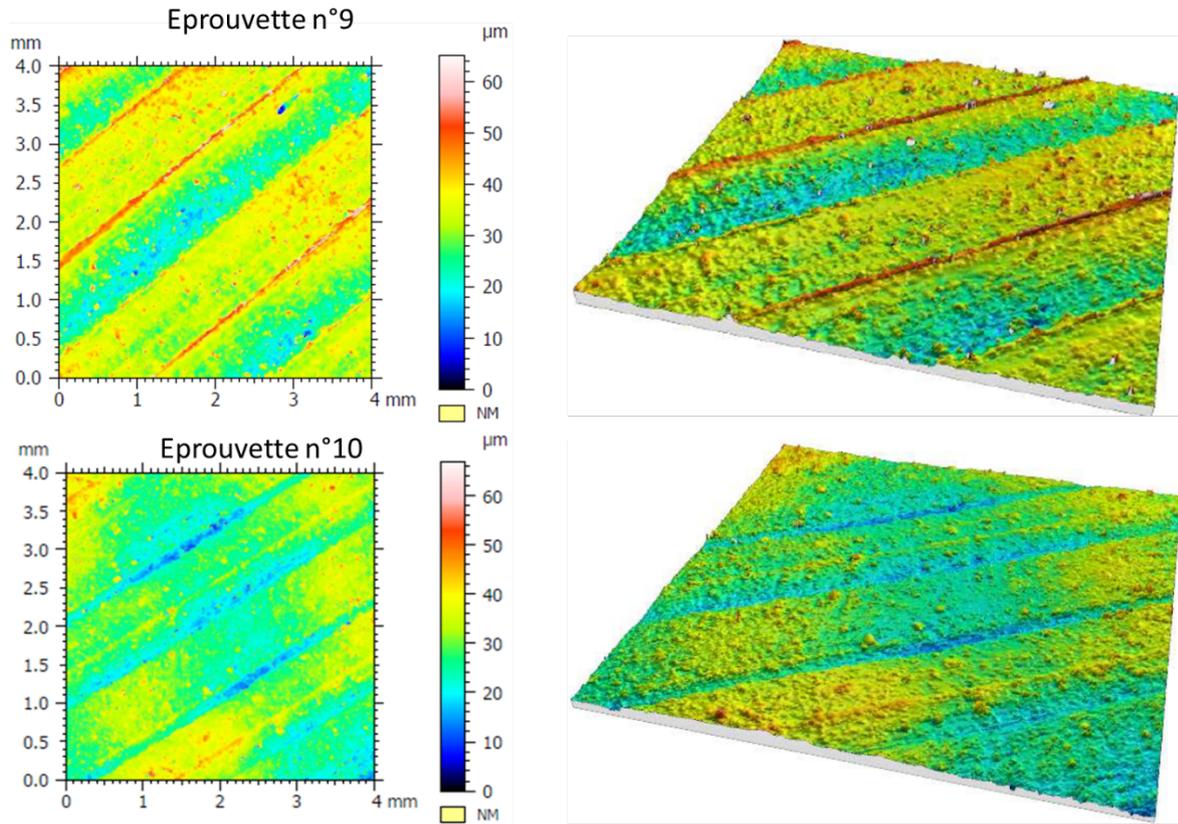
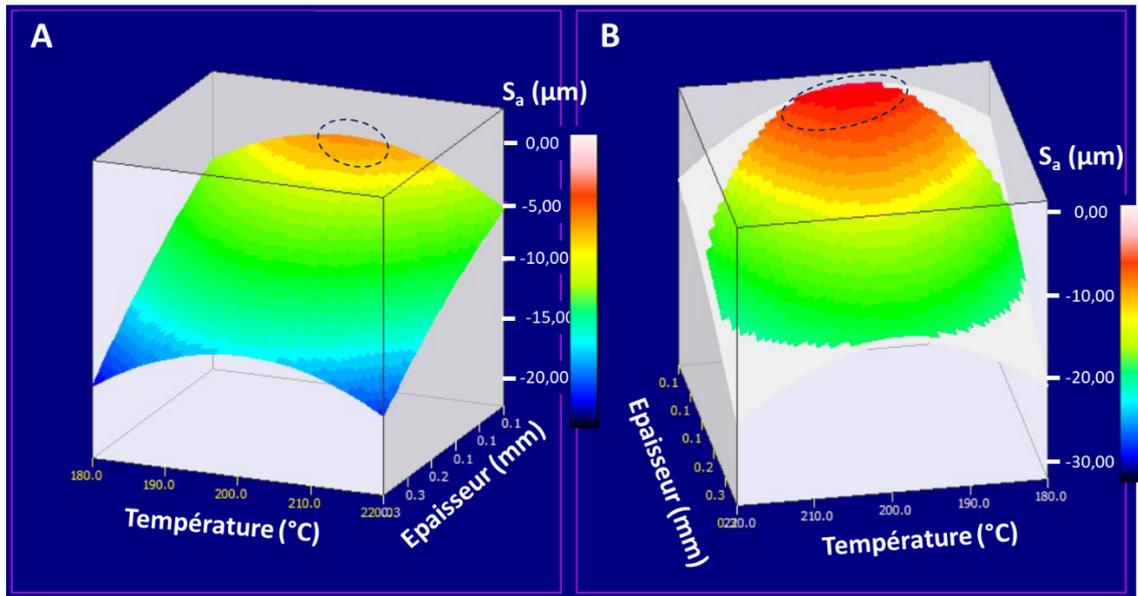


Figure 5-16 : Vues 2D et vues 3D des états de surfaces (sans filtrage) des éprouvettes n°9 (13 mm/s) et n°10 (57 mm/s) fabriquées à 200 °C avec des couches de 0,119 mm

3.2.2.2. Température et épaisseur

Dans cette section, l'interdépendance entre la température et l'épaisseur est étudiée. La Figure 5-17 montre sans surprise, que, quelle que soit la longueur d'onde de coupure (réponses Y_1 et Y_2), la rugosité est plus faible pour les couches de faible épaisseur. Elle montre aussi que la valeur de la température doit se situer proche du milieu de la gamme (200 °C) pour minimiser la rugosité. Dans le cas de Y_2 (Figure 5-17B), le même constat est effectué avec cependant une plus grande liberté sur l'intervalle de température à utiliser du fait du plus grand intervalle de température disponible pour conserver une topographie avec une ondulation minimisée.

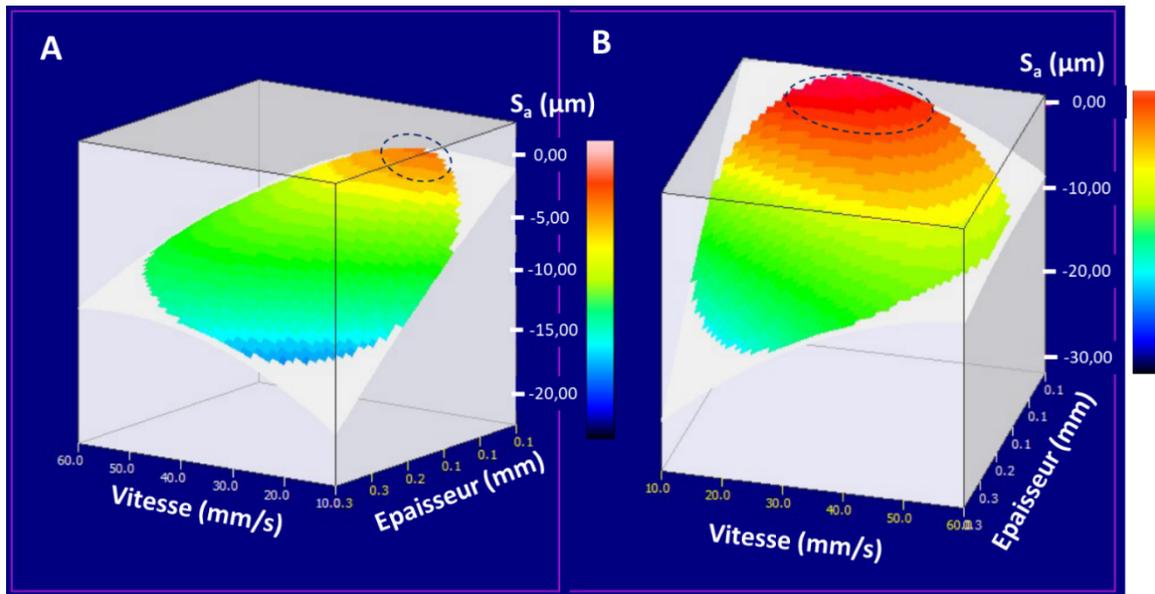


○ = S_a la plus faible

Figure 5-17 : Variation de S_a de Y_1 (A) et de Y_2 (B), en fonction de la température et de l'épaisseur

3.2.2.3. Epaisseur et vitesse d'impression

Dans cette section, l'interdépendance entre la vitesse et l'épaisseur est étudiée. Comme pour la Figure 5-17, la Figure 5-18 montre que, quelle que soit la longueur d'onde de coupure (réponses Y_1 et Y_2), la rugosité est plus faible pour les couches d'épaisseur modérée. La valeur de la vitesse doit se situer dans la moitié de gamme où la vitesse est la plus faible (entre 20 et 40 mm/s) afin de minimiser la rugosité.



○ = S_a la plus faible

Figure 5-18 : Variation de S_a de Y_1 (A) et de Y_2 (B), en fonction de la vitesse et de l'épaisseur

En conclusion de cette section sur l'interdépendance des différents paramètres, il est montré que dans les cas où l'épaisseur est impliquée, celle-ci doit être modérée pour réduire la rugosité. Concernant l'interdépendance température/vitesse, il est montré que ces deux paramètres sont fortement liés. Plus la température est élevée plus la vitesse doit être élevée et réciproquement pour une même épaisseur.

3.2.3. Optimisation des paramètres par le plan d'expérimentation

Le logiciel de plan d'expérimentation NemrodW permet de calculer des paramètres optimisés suivant la réponse attendue. Les cibles à atteindre sont : $S_{a1} = 2,50 \mu\text{m}$ et $S_{a2} = 2,00 \mu\text{m}$ car ce sont des niveaux de rugosité très faible. Ces cibles sont atteignables par le modèle. La Figure 5-19 montre les cibles à atteindre et la désirabilité des réponses.

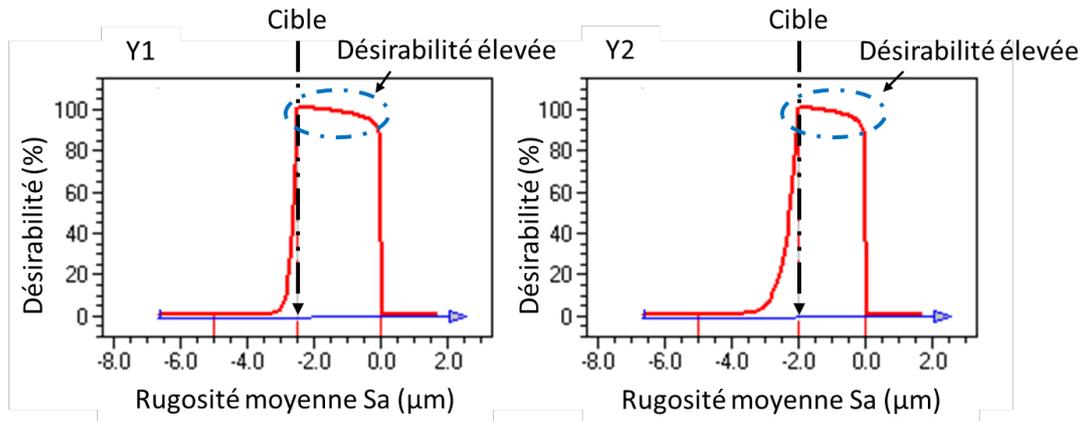


Figure 5-19 : Représentation des cibles de rugosité avec le critère de désirabilité

Le Tableau 5-7 présente les résultats de dix calculs d'optimisation des paramètres d'impression pour atteindre la cible. Les paramètres optimaux sont donc une température de 194 ± 5 °C, une vitesse d'impression de 29 ± 5 mm/s et une épaisseur de couche de $0,092 \pm 0,010$ mm. Cette optimisation permet de déterminer pour une valeur de rugosité (ou un aspect de surface à atteindre) les paramètres optimaux à utiliser pour la fabrication.

Tableau 5-7 : Résultats de calculs d'optimisation de l'état de surface

Calculs d'optimisation	Température	Vitesse	Épaisseur	S _{a1}	S _{a2}
	[°C]	[mm/s]	[mm]	[µm]	[µm]
1	198	21	0,101	2,47	2,00
2	196	35	0,09	2,48	2,00
3	191	35	0,072	2,5	2,00
4	197	24	0,107	2,5	2,00
5	188	28	0,098	2,5	1,98
6	196	35	0,091	2,5	1,99
7	188	31	0,086	2,5	1,97
8	188	30	0,088	2,5	1,99
9	199	21	0,099	2,46	2,00
10	201	27	0,089	2,34	2,00
Moyenne	194 ± 5	29 ± 5	0,092 ± 0,010	2,48 ± 0,05	1,99 ± 0,01

Ces résultats sur l'optimisation des paramètres d'impression pour minimiser la rugosité sont en accord avec l'analyse des interdépendances des différents paramètres vu précédemment en section 3.2.2 à la page 277. La température et la vitesse sont modérées et l'épaisseur est minimale.

4. Conclusion

En conclusion de ce chapitre 5, le plan d'expérience permet d'étudier différents paramètres de fabrication tout en minimisant le nombre d'expériences à réaliser. Le plan d'expérimentation est hybride et a été validé par les résultats de rugosité obtenus par microscopie confocale. Cette dernière technique permet de caractériser avec une résolution élevée la topographie d'une surface plane. Les analyses ont mis en évidence deux caractéristiques topologiques différentes : l'ondulation (liée à la périodicité des filaments déposés) et la rugosité (liée principalement à la présence des charges en surface mais qui peut être également due à l'aspect du filament en sortie de buse [213]). Ces deux aspects, de dimensions caractéristiques différentes, peuvent être séparés par un filtrage numérique afin d'extraire les informations voulues. Il a été montré que le paramètre de température est celui qui pilote principalement la qualité de l'impression en termes d'état de surface. Plus la température est élevée plus la vitesse d'impression doit être élevée et inversement afin de réduire la rugosité moyenne. L'épaisseur est à minimiser quelle que soit la température et la vitesse utilisées. Une faible épaisseur permet une plus grande précision sur la finition de l'objet fabriqué. Enfin, indépendamment de la température, la vitesse doit être assez faible pour les mêmes raisons. L'optimisation des paramètres par le plan d'expérimentation pour une cible choisie permet de déterminer les paramètres à imposer pour obtenir l'aspect de surface voulu.

Points clé du chapitre 5 :

- La microscopie confocale est un outil véritablement adapté pour caractériser l'état de surface d'un objet imprimé par FFF.
- La température et la vitesse sont interdépendants pour le contrôle de l'état de surface.
- L'épaisseur de couche doit être faible afin de minimiser la rugosité.
- Pour une cible voulue telle qu'un seuil de rugosité le modèle du plan d'expérimentation permet de déterminer les combinaisons des différents paramètres à utiliser.
- Le plan d'expérimentation est validé par les résultats obtenus.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse concernent l'élaboration de biocomposites ignifugés qui puissent être élaborés en fabrication additive par dépôt de fil fondu (FFF) avec un état de surface contrôlé. Du fait de son utilisation fréquente en FFF, le PLA est le biopolyester utilisé dans ce travail comme matrice polymère pour les biocomposites élaborés. L'ignifugation a été majoritairement effectuée en utilisant des composés respectueux de l'environnement ou existants à l'état naturel, comme la lignine, des phyllosilicates et hydrotalcites.

La revue bibliographique présentée dans le premier chapitre vise à comprendre les enjeux et verrous liés d'une part à l'élaboration de compositions de biocomposites ignifugés et d'autre part à la fabrication par dépôt de fil fondu (FFF) de pièces composites réalisées avec ces compositions. Le PLA est un biopolymère biosourcé, biocompatible, non-toxique et biocompostable largement utilisé pour diverses applications telles que le biomédical, l'emballage alimentaire mais également comme matière première pour la fabrication additive. Néanmoins, malgré ses qualités environnementales et mécaniques, la transformation du PLA additivé est difficile à cause des risques consécutifs d'hydrolyse du PLA. De plus, en raison de son comportement au feu limité, il s'avère peu favorable pour certaines applications comme les équipements électriques et électroniques.

Différents modes d'ignifugation peuvent être envisagés au moyen de différents composants retardateurs de flamme ou ayant une action positive sur la réaction au feu du PLA. Un état de l'art a été réalisé pour les composés suivants :

- L'ammonium polyphosphate (APP) qui est couramment utilisé et qui montre une amélioration efficace du comportement au feu ;
- Les phyllosilicates qui sont des charges minérales naturelles qui présentent également une efficacité dans l'ignifugation de matrices thermoplastiques et notamment dans l'ignifugation du PLA ;
- Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) qui sont des feuillettes nanométriques d'hydroxydes métalliques et qui ont la possibilité d'être fonctionnalisés par échange d'ions.

Afin de compléter le panel de constituants permettant l'ignifugation du PLA, le chapitre est également centré sur les composés phénoliques biosourcés et plus particulièrement sur la lignine. Il s'agit d'un co-produit de l'industrie papetière, potentiellement respectueux de l'environnement. D'après la littérature, elle peut agir comme agent de charbonnement pour des systèmes retardateurs de flamme. Avec l'APP, des effets synergiques ont pu être observés dans la littérature, permettant d'améliorer la stabilité thermique du PLA. Il est possible d'effectuer différentes fonctionnalisations de

la lignine pouvant améliorer différentes propriétés. Deux fonctionnalisations sont étudiées dans ces travaux. (i) L'acétylation (estérification) de la lignine a pour but de réduire la quantité de groupements hydroxyles et d'améliorer son adhésion avec une matrice polymère hydrophobe. Cependant, son effet sur la stabilité thermique est peu documenté. (ii) La phosphorylation de la lignine a pour but d'améliorer le comportement au feu de celle-ci. Cependant, l'effet de la phosphorylation de la lignine sur l'adhésion avec le PLA a été très peu voire pas du tout étudié. Enfin, le principe de la fabrication additive, la compréhension des phénomènes de transferts thermiques et d'écoulement induits par la FFF pour les matériaux étudiés sont abordées. Plusieurs auteurs proposent des modèles permettant de prédire l'imprimabilité et la qualité de l'état de surface suivant les matériaux utilisés. Cependant, ces modèles sont limités pour l'amélioration de l'état de surface d'un objet imprimé dans le cas d'un biocomposite ignifugé. Au regard des verrous relevés grâce à l'étude bibliographique, les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit proposent des solutions.

Le deuxième chapitre concerne la caractérisation de la lignine, de ses fonctionnalisations et également l'effet des fonctionnalisations sur l'adhésion PLA/Lignine. La lignine utilisée est une lignine commerciale issue du procédé Kraft. Cette lignine incorporée dans du PLA montre un manque d'adhésion avec la matrice. Ce manque d'adhésion a pu être observé au microscope électronique à balayage par la présence de vides ou espaces entre la lignine et le PLA. De plus, la lignine est un composé possédant une grande quantité de groupements hydroxyles susceptibles d'hydrolyser le PLA. Afin de limiter ce risque d'hydrolyse, la lignine a été fonctionnalisée par acétylation et par phosphorylation. Les caractérisations par ATG et par spectroscopie IR montrent que l'acétylation déstabilise thermiquement la lignine. Dans le cas de la lignine phosphorylée, deux protocoles de fonctionnalisation (phosphorylation-1 et phosphorylation-2) ont été effectués. L'ATG des lignines phosphorylées montre que la lignine ne subit pas de déstabilisation thermique mais la stabilité thermique n'est pas améliorée. La spectroscopie IR prouve que la phosphorylation-2 (Lig-P2) est celle qui présente le plus de bandes attribuables au phosphore. Enfin, les analyses par ICP et par MEB/EDX montrent que le taux de phosphore greffé est plus élevé pour la Lig-P2 (14 %m) par rapport à la Lig-P1 (1 %m). La caractérisation par tensiométrie de montées capillaires des lignines de référence, acétylée et phosphorylée-2 avec différents liquides a permis de comprendre l'effet des fonctionnalisations sur les énergies de surface de celles-ci. Pour cela, une nouvelle méthode a été établie pour déterminer des angles de contact représentatifs pour ces matériaux en vue de la détermination fiable de l'énergie de surface et des composantes dispersives et polaires par l'équation d'Owens-Wendt. Les résultats obtenus montrent que la phosphorylation permet de diminuer la composante polaire avec la diminution des groupements hydroxyles et l'augmentation de la composante dispersive avec l'ajout

de phosphore. Les lignines acétylée et phosphorylée montrent une meilleure adhésion au PLA sur les clichés MEB des biocomposites élaborés. De plus, des critères d'adhésion sont appliqués et prédisent que la lignine phosphorylée possède la meilleure adhésion avec le PLA.

Dans le troisième chapitre, la première partie a été consacrée à la recherche d'une synergie entre l'APP et des composés de différentes origines (charge minérale, sépiolite et charge organique, lignine). Différents ratios APP/sépiolite ou APP/lignine ont été incorporés dans une matrice PLA et les comportements au feu des biocomposites ont été étudiés. Les ratios en masse APP/sépiolite et APP/lignine de 17/3 permettent d'obtenir un pHRR de 192 kW/m² et un pHRR de 180 kW/m² respectivement. La sépiolite agit également sur la structure du char en formant des phosphates ou phosphites de magnésium et de silicium. La lignine favorise l'intumescence en interagissant avec l'APP. Un mécanisme d'intumescence entre l'APP et la lignine est proposé en s'appuyant sur la littérature.

Ce chapitre traite dans une deuxième partie de l'amélioration du système retardateur de flamme APP/lignine avec notamment la substitution de l'APP par de l'APP microencapsulé (McAPP) dans une résine mélamine-formaldéhyde et la substitution de la lignine par la lignine phosphorylée. L'APP et le McAPP intégrés seuls dans une matrice PLA montrent une amélioration du comportement au feu. Cependant, le char n'est pas suffisamment résistant et les comportements des biocomposites sont similaires. Lorsque le McAPP est associé à de la lignine (pour un ratio de 17/3), le comportement au feu est amélioré avec un pHRR de 85 ± 7 kW/m², ce qui est le pHRR le plus faible obtenu pour l'ensemble des formulations testées. Une cartographie des échantillons suivant différents temps d'exposition au cône calorimètre a permis d'observer la formation de bulles de gaz de pyrolyse et également la formation d'un char concentré en phosphore. Le comportement au feu des éprouvettes imprimées par FFF de PLA/APP/Lig et PLA/McAPP/Lig, comparé aux éprouvettes injectées, montre que la porosité induite par l'impression 3D impacte négativement la résistance au feu et les phases de fabrication du filament calibré et de fabrication de l'éprouvette impactent négativement la dégradation du matériau. Pour les éprouvettes 3D le temps d'ignition est raccourci et le pHRR est augmenté. La formulation PLA/McAPP/Lig montre toujours le meilleur comportement au feu malgré l'utilisation de la FFF. Enfin la substitution de la lignine par la lignine phosphorylée a été étudiée. Cette substitution montre que la lignine phosphorylée ne modifie aucunement le comportement au feu d'un biocomposite PLA/APP/Lig. Cependant, dans un biocomposite PLA/lignine (80/20 %m), la lignine phosphorylée permet de réduire le pHRR à 370 ± 14 kW/m² et d'augmenter le TTI d'environ 12 s. Malgré cela l'autoextinguibilité du biocomposite n'est pas améliorée.

Les biocomposites PLA/APP/Lig et PLA/McAPP/Lig sont utilisés dans le quatrième chapitre comme formulations de référence. Des nanoparticules sont incorporées dans ces biocomposites afin d'évaluer leurs effets sur le comportement au feu. Dans un premier temps, un faible pourcentage (1%*m*) d'halloysite et de sépiolite est incorporé dans le biocomposite. Les formulations montrent une amélioration du comportement au feu avec la réduction du p_{HRR} de $135 \pm 3 \text{ kW/m}^2$ pour PLA/APP/Lig/S9 et de $170 \pm 11 \text{ kW/m}^2$ pour PLA/APP/Lig/HNT. La formation du char est renforcée par la présence des nanoparticules qui agissent comme renfort et qui participent à la formation d'une barrière protectrice avec formation de nouveaux composés phosphorés cristallisés. Dans un deuxième temps, des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) sont également utilisés comme nanoparticules. Quatre LDH fonctionnalisés (par des molécules amino-bisphosphonate) sont successivement incorporés dans le biocomposite PLA/APP/Lig à hauteur de 1 %*m*. Une amélioration du comportement au feu est visible pour les biocomposites utilisant les deux LDH possédant les distances interfoliaires les plus importantes ce qui facilite leur exfoliation dans la matrice polymère et surtout l'intercalation des chaînes de PLA entre les feuillettes de LDH. Ces deux phénomènes permettent d'améliorer le comportement au feu du biocomposite. Les LDH participent donc à la réaction d'intumescence et au renforcement mécanique du char. Afin de compléter l'étude sur les LDH, le taux d'incorporation du LDH le plus intéressant est évalué également à 0,5 %*m* et 2 %*m*. Le taux de 0,5 %*m* présente un effet bénéfique sur le comportement au feu plus important et est interprété par une exfoliation des LDH plus efficace lorsqu'ils sont incorporés en faible quantité dans le biocomposite. Dans un troisième temps, ce LDH et les nanotubes d'halloysite (HNT) sont incorporés successivement dans le biocomposite PLA/McAPP/Lig. L'ajout des nanoparticules permet de renforcer le char. Cependant, le très faible niveau de p_{HRR} n'est pas conservé dans les deux cas. Les effets ne s'additionnent pas en raison d'une dégradation de l'encapsulant par des produits de dégradation thermique de ces nanoparticules. Bien que le p_{HRR} soit augmenté par l'ajout de nanoparticules, il reste faible. Enfin, le comportement au feu des biocomposites utilisés en FFF montre que la porosité et la dégradation du biocomposite restent problématiques pour maintenir les mêmes performances des éprouvettes injectées. Les résultats pour les biocomposites imprimés montrent une efficacité limitée des nanoparticules pour l'amélioration du comportement au feu, compte tenu de leur mode d'action qui nécessite la formation de char compacts.

Dans le cinquième chapitre, la formulation PLA/McAPP/Lig qui présente les meilleures performances d'ignifugation a été utilisée pour l'étude de l'état de surface d'objets imprimés. Un plan d'expérimentation hybride a été établi afin de caractériser des paramètres de process : la température d'impression, la vitesse d'impression et l'épaisseur de couche déposée. Plusieurs éprouvettes cubiques

ont été fabriquées suivant les paramètres définis par le plan d'expérimentation. La topographie des éprouvettes a été caractérisée par microscopie confocale. Les résultats obtenus ont permis de différencier l'ondulation topographique liée aux filaments déposés lors de la FFF et la rugosité probablement liée à la présence d'additifs (McAPP et lignine) présents en surface du filament. La rugosité de surface moyenne S_a est utilisée pour déterminer l'interdépendance des trois paramètres étudiés. La température est fortement liée à la vitesse d'impression : plus la température est élevée, plus la vitesse doit être élevée et réciproquement. L'épaisseur quant à elle doit être minimisée. Une optimisation des paramètres permet de déterminer les valeurs de température, de vitesse et d'épaisseur à utiliser afin d'obtenir une pièce avec rugosité de surface faible.

Les travaux réalisés ont montré que des biocomposites peuvent être ignifugés et utilisables en FFF avec un état de surface contrôlé. Le procédé de phosphorylation se montre très efficace pour améliorer l'adhésion et le comportement au feu de la lignine. Cependant, la quantité de phosphore greffée sur la lignine n'est ici pas suffisante pour apporter une amélioration de la réaction au feu de compositions incorporant de l'APP. Pour cela, une optimisation du procédé de phosphorylation pourrait permettre de greffer plus de phosphore. De plus, la lignine phosphorylée pourrait être incorporée dans des formulations plus complexes avec notamment le McAPP et les nanoparticules. Afin de mieux comprendre l'intumescence entre l'APP et la lignine, des analyses IR des produits de dégradation et des résidus à différentes températures et stades de dégradation pourraient aider à la compréhension du mécanisme de formation de char. Ces techniques d'analyse devraient également permettre une meilleure compréhension de l'effet de l'encapsulation du McAPP sur le comportement au feu, notamment en ce qui concerne l'interaction de l'encapsulant avec les autres constituants. Les nanoparticules montrent une certaine efficacité pour l'amélioration du comportement au feu. Cependant, les constituants mis en œuvre peuvent créer des antagonismes ou des mécanismes concurrentiels pour les différents mécanismes de réaction au feu. Une optimisation des ratios de constituants pourrait limiter cette concurrence. Un enjeu majeur est la limitation de l'hydrolyse du PLA au cours des processus de transformation ou de la dégradation thermique. Concernant l'élaboration de biocomposites ignifugés via la fabrication additive, les travaux ont principalement porté sur la comparaison de leur comportement au feu avec des compositions réalisées par injection moulage et sur l'optimisation de l'état de surface en agissant sur les paramètres de procédé. Il apparaît essentiel d'agir sur ces mêmes paramètres pour réduire les taux de porosité afin d'évaluer les impacts sur le comportement au feu ainsi que d'agir sur le comportement rhéologique et le vieillissement thermochimique au cours du procédé pour également avoir un contrôle complet sur les propriétés au feu et l'état de surface.

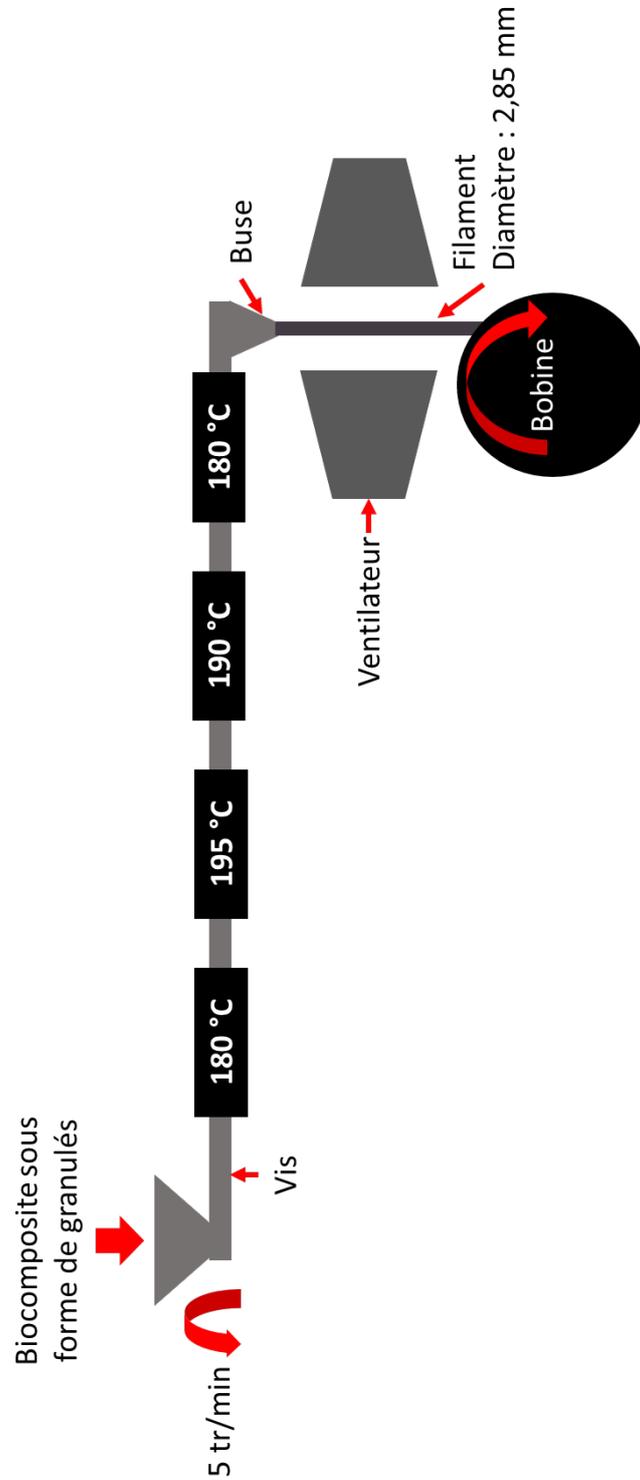
Annexe

Annexe A - Table des bandes IR de composés phosphorés

	1700	1600	1500	1400	1300	1200	1100	1000	900	800	700	600	500
P-H													
PH ₂													
Phosphines													
P-CH ₃													
(RO) ₂ PCH ₃													
>P=O (OH)													
>P=S (OH)													
POR													
P-OCH ₃													
P-O-Ar													
Alkyl phosphites, (RO) ₂ P(O)R													
Alkyl phosphates, (RO) ₃ P(O)													
Alkyl phosphates, (ArO) ₂ P(O)R													
Acid phosphates, (RO) ₂ (HO)P(O)R													
(ArO) ₂ (HO)P(O)R													
Phosphonates, C(RO) ₂ P(O)R													
R(RO) ₂ P(O)R													
Ar(ArO)(HO)P(O)R													
Phosphonates, (RO) ₂ (NH ₂)P(O)R													
R ₂ P=O													
R ₂ (NHR)P=O													
Pyrophosphates R(RO) ₂ P=SR													
RC ₂ P ₂ S													
P-NH ₂													
P=N cyclic compounds													
P=N acyclic compounds													
Phosphonic acid & phosphonic acid													

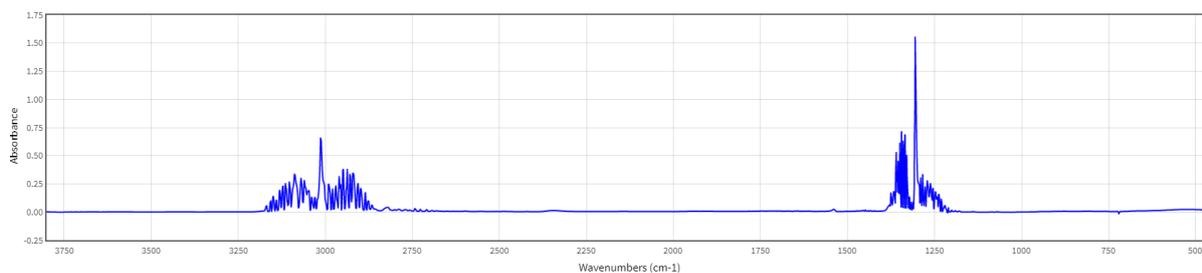
Annexe A.1 : Table des bandes IR de composés phosphorés [249]

Annexe B - Paramètres d'extrusion du fil calibré pour FFF

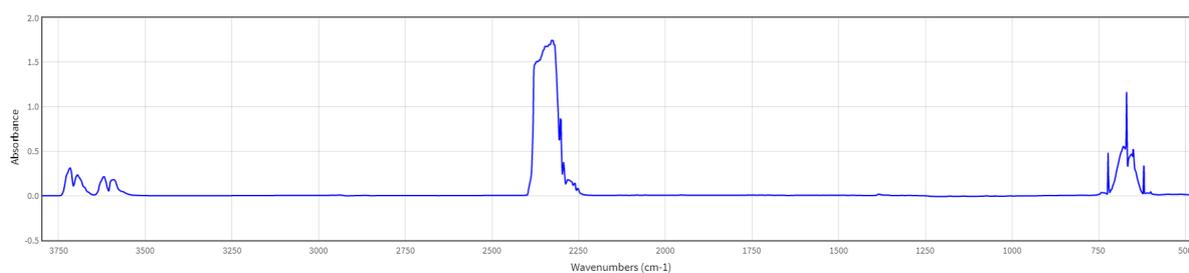


Annexe B.1 : Schéma de fabrication de filament calibré et paramètres de procédé

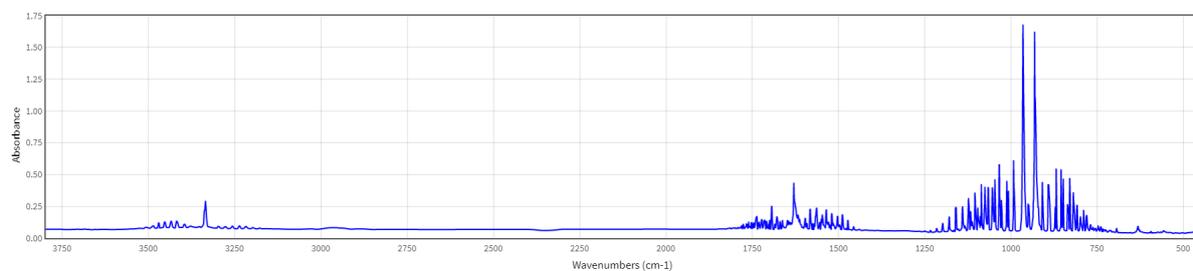
Annexe C - Spectres de différents composés connus.



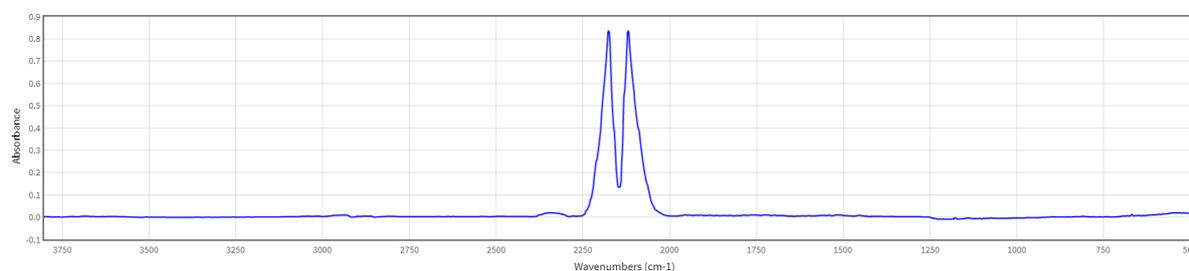
Annexe C.1 : Spectre IR du méthane. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> consulté en Août 2021



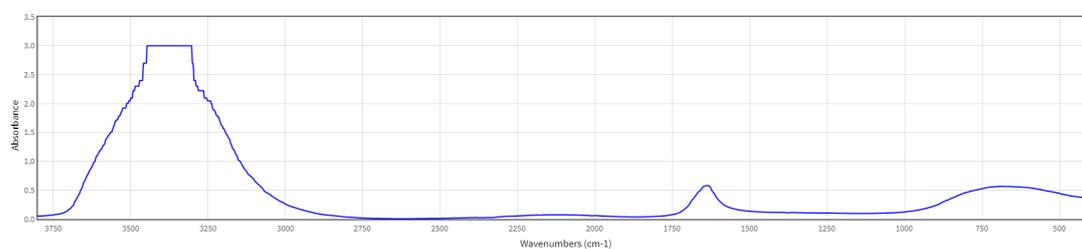
Annexe C.2 : Spectre IR du dioxyde de carbone. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> consulté en Août 2021



Annexe C.3 : Spectre IR de l'ammoniac. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> consulté en Août 2021

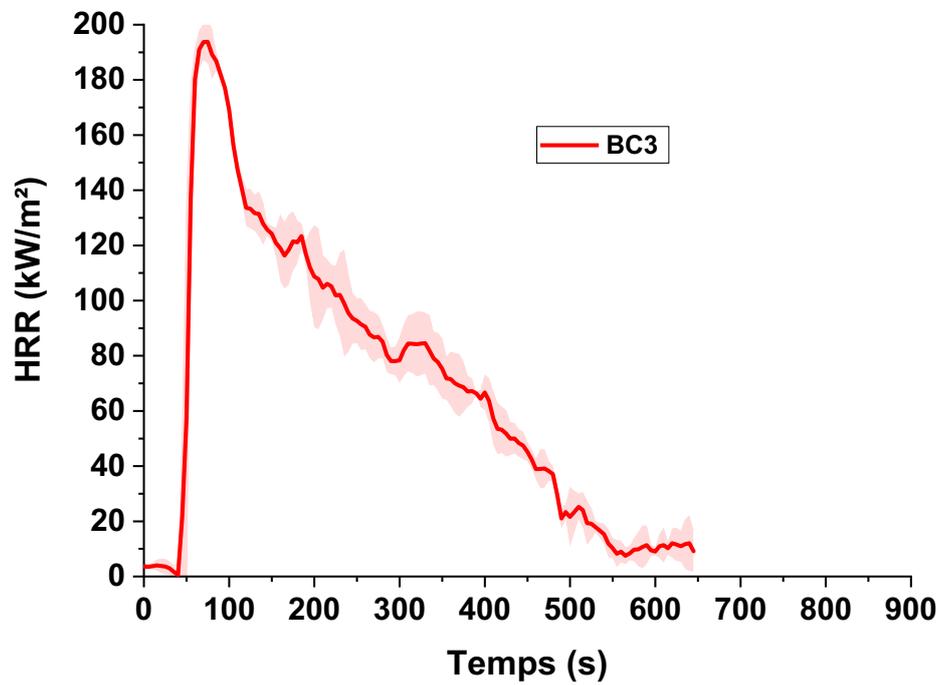


Annexe C.4 : Spectre IR du monoxyde de carbone. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> consulté en Août 2021

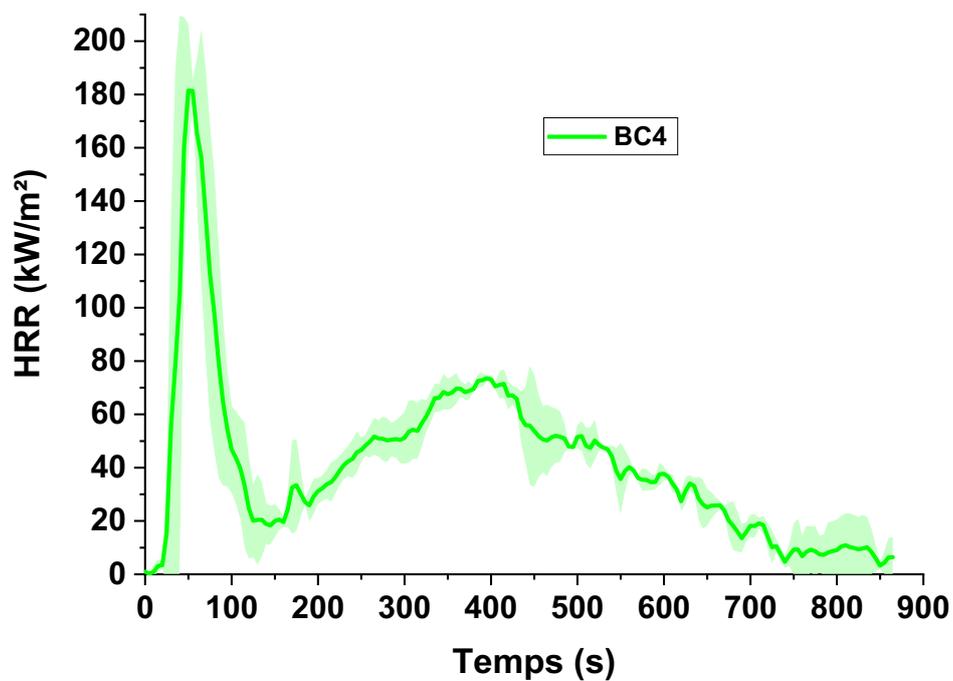


Annexe C.5 : Spectre IR de l'eau. <https://webbook.nist.gov/chemistry/> consulté en Août 2021

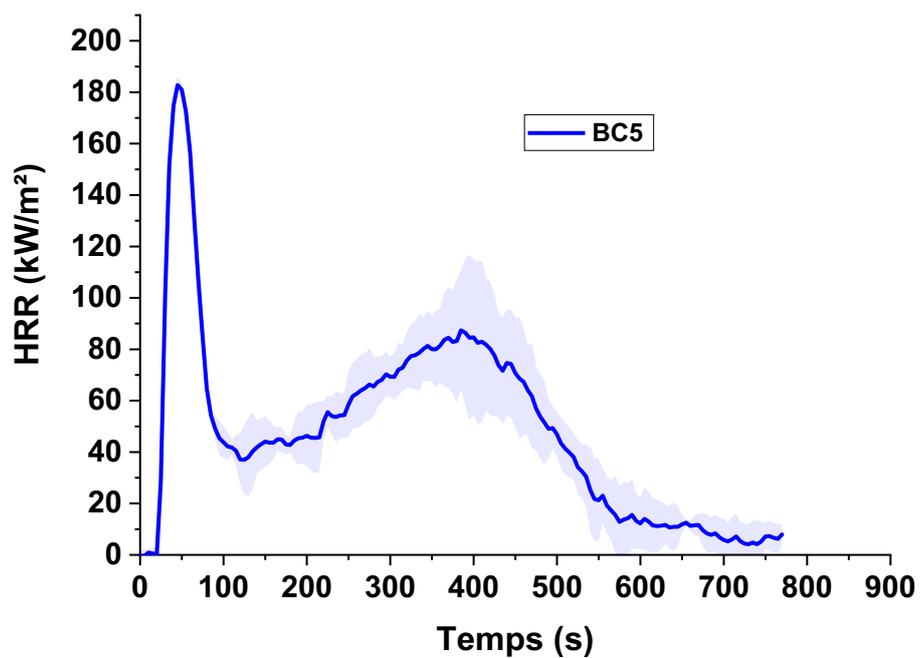
Annexe D- Courbes d'essais au cône calorimètre



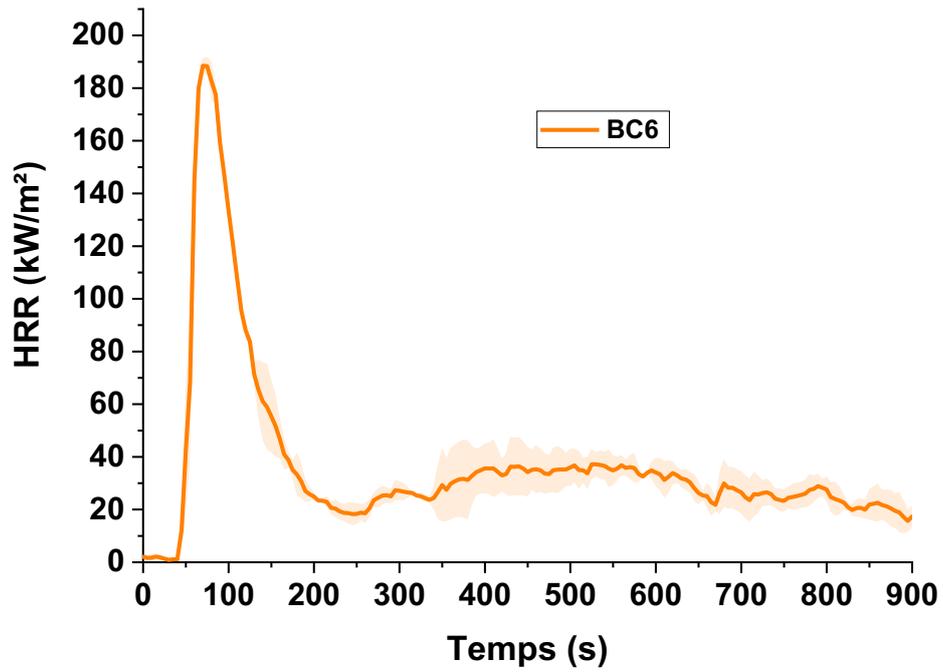
Annexe D.1 : Courbe cône calorimètre de BC3



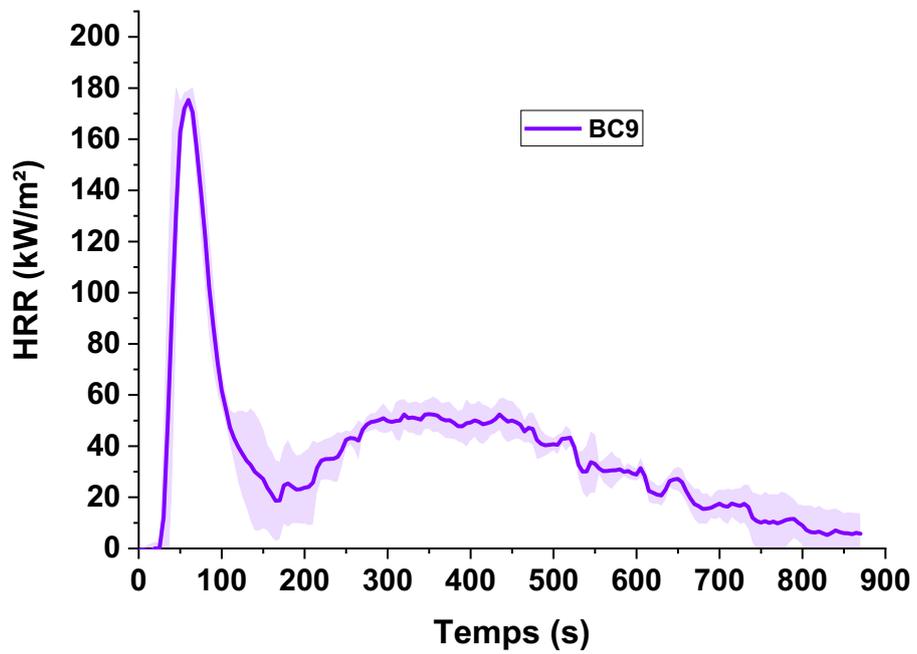
Annexe D.2 : Courbe d'essai au cône calorimètre de BC4



Annexe D.3 : Courbe d'essai au cône calorimètre de BC4



Annexe D.4 : Courbe d'essai au cône calorimètre de BC6



Annexe D.5 : Courbe d'essai au cône calorimètre de BC9

Références

- [1] C. Penu, M. Helou, Acide polylactique (PLA), *Tech. l'Ingénieur*. 33 (2017). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/acide-polylactique-pla-am3317/?utmCampaign=72-WP-WY4B100>.
- [2] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- [3] P.R. Gruber, E.S. Hall, J.J. Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson, R.L. Borchardt, CONTINUOUS PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF A PURIFIED LACTIDE FROM ESTERS OF LACTIC ACID, US Patent 5247059A, 1993.
- [4] F.M. García-Valle, T. Cuenca, M.E.G. Mosquera, S. Milione, J. Cano, Ring-Opening Polymerization (ROP) of cyclic esters by a versatile aluminum Diphenoxymine Complex: From polylactide to random copolymers, *Eur. Polym. J.* 125 (2020) 109527. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109527>.
- [5] E.J. Lee, K.M. Lee, J. Jang, E. Kim, J.S. Chung, Y. Do, S.C. Yoon, S.Y. Park, Characteristics of silica-supported tin(II) methoxide catalysts for ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 385 (2014) 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.01.008>.
- [6] V. Botvin, S. Karaseva, V. Khasanov, Depolymerization of lactic acid oligomers into lactide : Epimerization , stereocomplex formation , and nature of interactions of oligomers, *Polym. Degrad. Stab.* 182 (2020) 109382. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109382>.
- [7] S. Farah, D.G. Anderson, R. Langer, Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>.
- [8] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 8909–8919. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00234-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00234-2).
- [9] T.H. Yu, Y.H. Su, H.H. Huang, H.J. Tsai, W.K. Hsu, Amorphous fraction controlled mechanical and optical properties of polylactic acid below glass transition temperature, *Polym. Test.* 91 (2020) 106731. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106731>.
- [10] K. Van de Velde, P. Kiekens, Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications, *Polym. Test.* 21 (2002) 433–442. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00107-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00107-6).
- [11] S. Jacobsen, H.G. Fritz, Plasticizing polylactide - the effect of different plasticizers on the mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 1303–1310. <https://doi.org/10.1002/pen.11517>.
- [12] C.H.Y. Tsou, M.C. Suen, W.H. Yao, J.T. Yeh, C.S. Wu, C.H.Y. Tsou, S.H. Chiu, J.C. Chen, R.Y. Wang, S.M. Lin, W.S. Hung, M. de Guzman, C.C. Hu, K.R. Lee, Preparation and characterization of Bioplastic-Based green renewable composites from tapioca with acetyl tributyl citrate as a plasticizer, *Materials (Basel)*. 7 (2014) 5617–5632. <https://doi.org/10.3390/ma7085617>.
- [13] L.T. Lim, R. Auras, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>.

- [14] J.R. Dorgan, J. Janzen, M.P. Clayton, S.B. Hait, D.M. Knauss, Melt rheology of variable L - content poly(lactic acid) , *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 49 (2005) 607–619. <https://doi.org/10.1122/1.1896957>.
- [15] S. Bourbigot, G. Fontaine, Flame retardancy of polylactide: An overview, *Polym. Chem.* 1 (2010) 1413–1422. <https://doi.org/10.1039/c0py00106f>.
- [16] H. Zou, C. Yi, L. Wang, H. Liu, W. Xu, Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy, *J. Therm. Anal. Calorim.* 97 (2009) 929–935. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0121-5>.
- [17] C. Réti, M. Casetta, S. Duquesne, S. Bourbigot, R. Delobel, Flammability properties of intumescent PLA including starch and lignin, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 628–635. <https://doi.org/10.1002/pat.1130>.
- [18] L. Costes, F. Laoutid, L. Dumazert, J.M. Lopez-Cuesta, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Metallic phytates as efficient bio-based phosphorous flame retardant additives for poly(lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.* 119 (2015) 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.05.014>.
- [19] D.-Y. Wang, A. Leuteritz, Y.-Z. Wang, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Preparation and burning behaviors of flame retarding biodegradable poly(lactic acid) nanocomposite based on zinc aluminum layered double hydroxide, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 2474–2480. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.007>.
- [20] S. Zhang, Y. Yan, W. Wang, X. Gu, H. Li, J. Li, J. Sun, Intercalation of phosphotungstic acid into layered double hydroxides by reconstruction method and its application in intumescent flame retardant poly (lactic acid) composites, *Polym. Degrad. Stab.* 147 (2018) 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.12.004>.
- [21] S. Yu, H. Xiang, J. Zhou, M. Zhu, Enhanced flame-retardant performance of poly (lactic acid) (PLA) composite by using intrinsically phosphorus-containing PLA, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 28 (2018) 590–597. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2018.09.002>.
- [22] R.G. Sinclair, The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic, *J. Macromol. Sci. Part A.* 33 (1996) 585–597. <https://doi.org/10.1080/10601329608010880>.
- [23] J.J. Cooper-White, M.E. Mackay, Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l-lactic acid), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 37 (1999) 1803–1814. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990801\)37:15<1803::AID-POLB5>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990801)37:15<1803::AID-POLB5>3.0.CO;2-M).
- [24] Q. Fang, M.A. Hanna, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers, *Ind. Crops Prod.* 10 (1999) 47–53. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(99\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(99)00009-6).
- [25] L.-I. Palade, H.J. Lehermeier, J.R. Dorgan, Melt Rheology of High α-Content Poly(lactic acid), *Macromolecules.* 34 (2001) 1384–1390. <https://doi.org/10.1021/ma001173b>.
- [26] H. Yamane, K. Sasai, M. Takano, M. Takahashi, Poly(D-lactic acid) as a rheological modifier of poly(L-lactic acid): Shear and biaxial extensional flow behavior, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 48 (2004) 599–609. <https://doi.org/10.1122/1.1687736>.
- [27] N. Othman, A. Acosta-Ramírez, P. Mehrkhodavandi, J.R. Dorgan, S.G. Hatzikiriakos, Solution and melt viscoelastic properties of controlled microstructure poly(lactide), *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 55 (2011) 987–1005. <https://doi.org/10.1122/1.3609853>.

- [28] J. Wang, J. Bai, Y. Zhang, H. Fang, Z. Wang, Shear-induced enhancements of crystallization kinetics and morphological transformation for long chain branched polylactides with different branching degrees, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–13. <https://doi.org/10.1038/srep26560>.
- [29] T.J. Coogan, D.O. Kazmer, Prediction of interlayer strength in material extrusion additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 35 (2020) 101368. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101368>.
- [30] B.N. Turner, R. Strong, S.A. Gold, A review of melt extrusion additive manufacturing processes: I. Process design and modeling, *Rapid Prototyp. J.* 20 (2014) 192–204. <https://doi.org/10.1108/RPJ-01-2013-0012>.
- [31] M.L. Di Lorenzo, R. Androsch, *Industrial Applications of Poly(lactic acid)*, Springer International Publishing, Cham, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-75459-8>.
- [32] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*, second edition, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3>.
- [33] G.I.J. Salentijn, P.E. Oomen, M. Grajewski, E. Verpoorte, Fused Deposition Modeling 3D Printing for (Bio)analytical Device Fabrication: Procedures, Materials, and Applications, *Anal. Chem.* 89 (2017) 7053–7061. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00828>.
- [34] M. Rinaldi, T. Ghidini, F. Cecchini, A. Brandao, F. Nanni, Additive layer manufacturing of poly (ether ether ketone) via FDM, *Compos. Part B Eng.* 145 (2018) 162–172. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.029>.
- [35] X. Deng, Z. Zeng, B. Peng, S. Yan, W. Ke, Mechanical properties optimization of poly-ether-ether-ketone via fused deposition modeling, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11020216>.
- [36] P.K. Penumakala, J. Santo, A. Thomas, A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites, *Compos. Part B Eng.* 201 (2020) 108336. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108336>.
- [37] A. Lepoivre, N. Boyard, A. Levy, V. Sobotka, Heat transfer and adhesion study for the FFF additive manufacturing process, *Procedia Manuf.* 47 (2020) 948–955. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.04.291>.
- [38] J. Lu, P. Jiang, Z. Chen, L. Li, Y. Huang, Flame retardancy, thermal stability, and hygroscopicity of wood materials modified with melamine and amino trimethylene phosphonic acid, *Constr. Build. Mater.* 267 (2021) 121042. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121042>.
- [39] S.P. Dubey, V.K. Thakur, S. Krishnaswamy, H.A. Abhyankar, V. Marchante, J.L. Brighton, Progress in environmental-friendly polymer nanocomposite material from PLA: Synthesis, processing and applications, *Vacuum*. 146 (2017) 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.009>.
- [40] D. Singh, R. Singh, K.S. Boparai, Development and surface improvement of FDM pattern based investment casting of biomedical implants: A state of art review, *J. Manuf. Process.* 31 (2018) 80–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2017.10.026>.
- [41] K. Tappa, U. Jammalamadaka, Novel biomaterials used in medical 3D printing techniques, *J. Funct. Biomater.* 9 (2018). <https://doi.org/10.3390/jfb9010017>.
- [42] A.Y. Davis, Q. Zhang, J.P.S. Wong, R.J. Weber, M.S. Black, Characterization of volatile organic compound emissions from consumer level material extrusion 3D printers, *Build. Environ.* 160

- (2019) 106209. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.106209>.
- [43] T. Roberts, B. Bartkova, Additive manufacturing trend report 2021, 2021. <https://www.hubs.com/>.
- [44] H. Simmons, M. Kontopoulou, Hydrolytic degradation of branched PLA produced by reactive extrusion, *Polym. Degrad. Stab.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.006>.
- [45] S.J. De Jong, E.R. Arias, D.T.S. Rijkers, C.F. Van Nostrum, J.J. Kettenes-Van Den Bosch, W.E. Hennink, New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): Participation of the alcohol terminus, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 2795–2802. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00646-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00646-7).
- [46] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Kolloid-Zeitschrift Zeitschrift Für Polym.* 251 (1973) 980–990. <https://doi.org/10.1007/BF01498927>.
- [47] V. Piemonte, S. Sabatini, F. Gironi, Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?, *J. Polym. Environ.* 21 (2013) 640–647. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0608-9>.
- [48] T. Mathisen, A. -C Albertsson, Hydrolytic degradation of melt-extruded fibers from poly(β -propiolactone), *J. Appl. Polym. Sci.* 39 (1990) 591–601. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390310>.
- [49] J.R. Rocca-Smith, N. Chau, D. Champion, C.H. Brachais, E. Marcuzzo, A. Sensidoni, F. Piasente, T. Karbowiak, F. Debeaufort, Effect of the state of water and relative humidity on ageing of PLA films, *Food Chem.* 236 (2017) 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.02.113>.
- [50] M.A. Elsayy, K.H. Kim, J.W. Park, A. Deep, Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 79 (2017) 1346–1352. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- [51] M.A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, P. Dubois, Poly(lactide)/montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.10.011>.
- [52] K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada, Thermal characterization of polylactides, *Polymer (Guildf)*. 29 (1988) 2229–2234. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90116-4](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90116-4).
- [53] A. Södergård, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, *Prog. Polym. Sci.* 27 (2002) 1123–1163. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00012-6).
- [54] A.A. Cuadri, J.E. Martín-Alfonso, Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties, *Polym. Degrad. Stab.* 150 (2018) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.011>.
- [55] V. Botvin, M. Pozdniakov, A. Filimoshkin, Intermolecular “zipper” type depolymerization of oligomeric molecules of lactic and glycolic acids prepaced as paired associates, *Polym. Degrad. Stab.* 146 (2017) 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.004>.
- [56] R. Pantani, A. Sorrentino, Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1089–1096. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005>.

- [57] M.P. Arrieta, J. López, E. Rayón, A. Jiménez, Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 307–318. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034>.
- [58] G. Gorraasi, R. Pantani, Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1006–1014. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005>.
- [59] K. Janczak, K. Hryniewicz, Z. Znajewska, G. Dąbrowska, Use of rhizosphere microorganisms in the biodegradation of PLA and PET polymers in compost soil, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 130 (2018) 65–75. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.03.017>.
- [60] M. Karamanlioglu, G.D. Robson, The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2063–2071. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004>.
- [61] M. Karamanlioglu, A. Houlden, G.D. Robson, Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly(lactic) acid (PLA) in soil and compost, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 95 (2014) 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.09.006>.
- [62] N.K. Kalita, M.K. Nagar, C. Mudenur, A. Kalamdhad, V. Katiyar, Biodegradation of modified Poly(lactic acid) based biocomposite films under thermophilic composting conditions, *Polym. Test.* 76 (2019) 522–536. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.02.021>.
- [63] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 9 (2010) 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>.
- [64] W. Sikorska, J. Rydz, K. Wolna-Stypka, M. Musioł, G. Adamus, I. Kwiecień, H. Janeczek, K. Duale, M. Kowalczyk, Forensic engineering of advanced polymeric materials-Part V: Prediction studies of aliphatic-aromatic copolyester and polylactide commercial blends in view of potential applications as compostable cosmetic packages, *Polymers (Basel)*. 9 (2017). <https://doi.org/10.3390/polym9070257>.
- [65] M. Musioł, W. Sikorska, G. Adamus, H. Janeczek, J. Richert, R. Malinowski, G. Jiang, M. Kowalczyk, Forensic engineering of advanced polymeric materials. Part III - Biodegradation of thermoformed rigid PLA packaging under industrial composting conditions, *Waste Manag.* 52 (2016) 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.016>.
- [66] F. Ruggero, R. Gori, C. Lubello, Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion: A review, *Waste Manag. Res.* 37 (2019) 959–975. <https://doi.org/10.1177/0734242X19854127>.
- [67] C. Signoret, A.-S. Caro-Bretelle, J.-M. Lopez-Cuesta, P. Lenny, D. Perrin, MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: II. Specific case of polyolefins, *Waste Manag.* 98 (2019) 160–172. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.08.010>.
- [68] M.F. Cosate de Andrade, P.M.S. Souza, O. Cavalett, A.R. Morales, Life Cycle Assessment of Poly(Lactic Acid) (PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting, *J. Polym. Environ.* 24 (2016) 372–384. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0787-2>.
- [69] D.M. Fox, S. Temburni, M. Novy, L. Flynn, M. Zammarano, Y.S. Kim, J.W. Gilman, R.D. Davis,

- Thermal and burning properties of poly(lactic acid) composites using cellulose-based intumescent flame retardants, ACS Symp. Ser. 1118 (2012) 223–234. <https://doi.org/10.1021/bk-2012-1118.ch016>.
- [70] Y. Xue, X. Zuo, L. Wang, Y. Zhou, Y. Pan, J. Li, Y. Yin, D. Li, R. Yang, M.H. Rafailovich, Y. Guo, Enhanced flame retardancy of poly(lactic acid) with ultra-low loading of ammonium polyphosphate, Compos. Part B Eng. 196 (2020) 108124. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108124>.
- [71] Ingeo™ biopolymer 4043D - SAFETY DATA SHEET, 2020.
- [72] Q. Chen, X. Wen, H. Chen, Y. Qi, J. Gong, H. Yang, Y. Li, T. Tang, Study of the effect of nanosized carbon black on flammability and mechanical properties of poly(butylene succinate), Polym. Adv. Technol. 26 (2015) 128–135. <https://doi.org/10.1002/pat.3431>.
- [73] N. Didane, S. Giraud, E. Devaux, G. Lemort, A comparative study of POSS as synergists with zinc phosphinates for PET fire retardancy, Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 383–391. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.004>.
- [74] S. Sullalti, M. Colonna, C. Berti, M. Fiorini, S. Karanam, Effect of phosphorus based flame retardants on UL94 and Comparative Tracking Index properties of poly(butylene terephthalate), Polym. Degrad. Stab. 97 (2012) 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.015>.
- [75] S. Brehme, B. Schartel, J. Goebbels, O. Fischer, D. Pospiech, Y. Bykov, M. Döring, Phosphorus polyester versus aluminium phosphinate in poly(butylene terephthalate) (PBT): Flame retardancy performance and mechanisms, Polym. Degrad. Stab. 96 (2011) 875–884. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.035>.
- [76] A. Keshavarzian, M.N. Haghighi, F. Afshar Taromi, H. Abedini, Phosphorus-based flame retardant poly (butylene terephthalate): Synthesis, flame retardancy and thermal behavior, Polym. Degrad. Stab. 180 (2020) 109310. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109310>.
- [77] C. Vagner, M. Cochez, M. Ferriol, Chimie de la combustion des polymères et ignifugation, Tech. l'Ingénieur. 33 (2016). <https://doi.org/10.1002/ccd.23024>.
- [78] L. Ferry, J.- Lopez-Cuesta, Retardateurs de flammes (RF) des matériaux polymères, Tech. l'Ingénieur. 33 (2016) 1–20.
- [79] J.M. Lopez-Cuesta, L. Ferry, Réaction au feu des nanocomposites, Tech. l'ingénieur. 33 (2013) 1–7.
- [80] W. He, P. Song, B. Yu, Z. Fang, H. Wang, Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants, Prog. Mater. Sci. 114 (2020) 100687. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100687>.
- [81] P. Rybiński, B. Syrek, D. Bradło, W. Żukowski, R. Anyszka, M. Imiela, Influence of cenospheric fillers on the thermal properties, ceramisation and flammability of nitrile rubber composites, J. Compos. Mater. 52 (2018) 2815–2827. <https://doi.org/10.1177/0021998318754996>.
- [82] M. Casetta, G. Michaux, B. Ohl, S. Duquesne, S. Bourbigot, Key role of magnesium hydroxide surface treatment in the flame retardancy of glass fiber reinforced polyamide 6, Polym. Degrad. Stab. 148 (2018) 95–103. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.007>.
- [83] F. Cavodeau, Étude de l' amélioration du comportement au feu de polymères thermoplastiques par utilisation d' alumines trihydratées modifiées et de charges de

- vitrification . To cite this version : HAL Id : tel-02025504 Délivré par Université de Montpellier 2 Présen, (2015) 277.
- [84] J. Alongi, Z. Han, S. Bourbigot, Intumescence: Tradition versus novelty. A comprehensive review, *Prog. Polym. Sci.* 51 (2014) 28–73. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.04.010>.
- [85] A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaün, V. Fierro, A. Celzard, PLA with Intumescent System Containing Lignin and Ammonium Polyphosphate for Flame Retardant Textile, *Polymers (Basel)*. 8 (2016) 331. <https://doi.org/10.3390/polym8090331>.
- [86] A. Dasari, Z.Z. Yu, G.P. Cai, Y.W. Mai, Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1357–1387. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006>.
- [87] J. Liu, S. Peng, Y. Zhang, H. Chang, Z. Yu, B. Pan, C. Lu, J. Ma, Q. Niu, Influence of microencapsulated red phosphorus on the flame retardancy of high impact polystyrene/magnesium hydroxide composite and its mode of action, *Polym. Degrad. Stab.* 121 (2015) 208–221. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.011>.
- [88] E.D. Weil, W. Zhu, N. Patel, S.M. Mukhopadhyay, A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action, *Polym. Degrad. Stab.* 54 (1996) 125–136. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(96\)00036-5](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(96)00036-5).
- [89] M. Lewin, M. Endo, Intumescent Systems for Flame Retarding of Polypropylene, (1995) 91–116. <https://doi.org/10.1021/bk-1995-0599.ch007>.
- [90] A.F. Holdsworth, A.R. Horrocks, B.K. Kandola, Novel metal complexes as potential synergists with phosphorus based flame retardants in polyamide 6.6, *Polym. Degrad. Stab.* 179 (2020) 109220. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109220>.
- [91] Y. Li, Y. Feng, Z. Xu, L. Yan, X. Xie, Z. Wang, Synergistic effect of clam shell bio-filler on the fire-resistance and char formation of intumescent fire-retardant coatings, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 14718–14728. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.055>.
- [92] M.Y. Shen, W.J. Chen, C.F. Kuan, H.C. Kuan, J.M. Yang, C.L. Chiang, Preparation, characterization of microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardancy in polyurethane composites, *Mater. Chem. Phys.* 173 (2016) 205–212. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.006>.
- [93] J. Li, B. Li, X. Zhang, R. Su, The study of flame retardants on thermal degradation and charring process of manchurian ash lignin in the condensed phase, *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2001) 493–498. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00049-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00049-0).
- [94] Y.H. Rui Zhang, Xifu Xiao, Qilong Tai, Hua Huang, Modification of Lignin and Its Application as Char Agent in Intumescent Flame-Retardant Poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.* (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [95] R. Zhang, X. Xiao, Q. Tai, H. Huang, J. Yang, Y. Hu, The effect of different organic modified montmorillonites (OMMTs) on the thermal properties and flammability of PLA/MCAPP/lignin systems, *J. Appl. Polym. Sci.* 127 (2013) 4967–4973. <https://doi.org/10.1002/app.38095>.
- [96] L. Dumazert, D. Rasselet, B. Pang, B. Gallard, S. Kennouche, J.M. Lopez-Cuesta, Thermal stability and fire reaction of poly(butylene succinate) nanocomposites using natural clays and FR additives, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 69–83. <https://doi.org/10.1002/pat.4090>.
- [97] Q. Sun, Y. Ding, S.I. Stoliarov, J. Sun, G. Fontaine, S. Bourbigot, Development of a pyrolysis

- model for an intumescent flame retardant system: Poly(lactic acid) blended with melamine and ammonium polyphosphate, *Compos. Part B Eng.* 194 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108055>.
- [98] S. Duquesne, R. Delobel, M. Le Bras, G. Camino, A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane, *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 333–344. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00069-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00069-1).
- [99] K.S. Lim, S.T. Bee, L.T. Sin, T.T. Tee, C.T. Ratnam, D. Hui, A.R. Rahmat, A review of application of ammonium polyphosphate as intumescent flame retardant in thermoplastic composites, *Compos. Part B Eng.* 84 (2016) 155–174. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.066>.
- [100] A. Regazzi, M.F. Pucci, L. Dumazert, B. Gallard, S. Buonomo, R. Ravel, J.M. Lopez-Cuesta, Controlling the distribution of fire retardants in poly(lactic acid) by fused filament fabrication in order to improve its fire behaviour, *Polym. Degrad. Stab.* 163 (2019) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.008>.
- [101] M. Pan, C. Mei, J. Du, G. Li, Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber-polyethylene composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 66 (2014) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.07.016>.
- [102] S. Khanal, W. Zhang, S. Ahmed, M. Ali, S. Xu, Effects of intumescent flame retardant system consisting of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate and ammonium polyphosphate on the flame retardant properties of high-density polyethylene composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 112 (2018) 444–451. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.06.030>.
- [103] S. Xu, M. Zhang, S.Y. Li, H.Y. Zeng, J.Z. Du, C.R. Chen, K. Wu, X.Y. Tian, Y. Pan, The effect of ammonium polyphosphate on the mechanism of phosphorous-containing hydrotalcite synergism of flame retardation of polypropylene, *Appl. Clay Sci.* 185 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105348>.
- [104] X. Chen, Y. Ma, Y.J. Cheng, A. Zhang, W. Liu, H. Zhou, Synergistic effect between a novel silane-containing hyperbranched polyphosphamide and ammonium polyphosphate on the flame retardancy and smoke suppression of polypropylene composites, *Polym. Degrad. Stab.* 181 (2020) 109348. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109348>.
- [105] R. Arjmandi, A. Ismail, A. Hassan, A. Abu Bakar, Effects of ammonium polyphosphate content on mechanical, thermal and flammability properties of kenaf/polypropylene and rice husk/polypropylene composites, *Constr. Build. Mater.* 152 (2017) 484–493. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.052>.
- [106] P. Zhao, [Thèse] Development and Investigation of Bio-based Environmentally Friendly Fire Retardant PLA Composites, Fakultät für Maschinenbau der Technischen Universität Chemnitz, 2019.
- [107] B. Prieur, [Thèse] Modified lignin as flame retardant for polymeric materials, Université Lille1 Sciences et Technologies, 2016.
- [108] Y.P. Song, D.Y. Wang, X.L. Wang, L. Lin, Y.Z. Wang, A method for simultaneously improving the flame retardancy and toughness of PLA, *Polym. Adv. Technol.* 22 (2011) 2295–2301. <https://doi.org/10.1002/pat.1760>.
- [109] J.B. Dahiya, S. Rathi, H. Bockhorn, M. Haußmann, B.K. Kandola, The combined effect of organic phosphinate/ammonium polyphosphate and pentaerythritol on thermal and fire properties of polyamide 6-clay nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1458–1465. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.012>.

- [110] M. Le Bras, S. Bourbigot, E. Félix, F. Pouille, C. Siat, M. Traisnel, Characterization of a polyamide-6-based intumescent additive for thermoplastic formulations, *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 5283–5296. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00736-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00736-3).
- [111] S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, Mechanism of Fire Retardancy of Polyurethanes Using, (2001) 3262–3274. <https://doi.org/10.1002/app.2185>.
- [112] Y. Chen, L. Li, L. Xu, L. Qian, Phosphorus-containing silica gel-coated ammonium polyphosphate: Preparation, characterization, and its effect on the flame retardancy of rigid polyurethane foam, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.46334>.
- [113] J.S. Wang, Y. Liu, H.B. Zhao, J. Liu, D.Y. Wang, Y.P. Song, Y.Z. Wang, Metal compound-enhanced flame retardancy of intumescent epoxy resins containing ammonium polyphosphate, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 625–631. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.006>.
- [114] M. Kim, H. Ko, S.M. Park, Synergistic effects of amine-modified ammonium polyphosphate on curing behaviors and flame retardation properties of epoxy composites, *Compos. Part B Eng.* 170 (2019) 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.04.016>.
- [115] D. Chattopadhyay, D.C. Webster, Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 1068–1133. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002>.
- [116] D.R. Hall, M.M. Hirschler, C.M. Yavornitzky, Halogen-Free Flame-Retardant Thermoplastic Polyurethanes., in: *FIRE Saf. Sci. FIRST Int. Symp.*, 1986: pp. 421–430.
- [117] H. Vahabi, R. Sonnier, B. Otazaghine, G. Le Saout, J.M. Lopez-Cuesta, Nanocomposites of polypropylene/polyamide 6 blends based on three different nanoclays: Thermal stability and flame retardancy, *Polimery/Polymers.* 58 (2013) 350–360. <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.350>.
- [118] S. Peeterbroeck, F. Laoutid, B. Swoboda, J.M. Lopez-Cuesta, N. Moreau, J.B. Nagy, M. Alexandre, P. Dubois, How carbon nanotube crushing can improve flame retardant behaviour in polymer nanocomposites?, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 260–264. <https://doi.org/10.1002/marc.200600614>.
- [119] J.W. Gilman, C.L. Jackson, A.B. Morgan, R. Harris, E. Manias, E.P. Giannelis, M. Wuthenow, D. Hilton, S.H. Phillips, Flammability properties of polymer layered-silicates nanocomposites, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1866–1873.
- [120] S.W. Bailey, Structures of Layer Silicates, in: *Cryst. Struct. Clay Miner. Their X-Ray Identif.*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Colchester and London, n.d.: pp. 1–124. <https://doi.org/10.1180/mono-5.1>.
- [121] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, F.M. Fernandes, B. Wicklein, A.C.S. Alcântara, P. Aranda, Fibrous clays based bionanocomposites, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1392–1414. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.004>.
- [122] A. Gómez-Avilés, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, A. Gomez-Aviles, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Layered double hydroxide/sepiolite heterostructured materials, *Appl. Clay Sci.* 130 (2016) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.011>.
- [123] E. Ruiz-Hitzky, Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 86–91. <https://doi.org/10.1039/b003197f>.
- [124] Z. Xu, D. Liu, L. Yan, X. Xie, Synergistic effect of sepiolite and polyphosphate ester on the fire protection and smoke suppression properties of an amino transparent fire-retardant coating,

- Prog. Org. Coatings. 141 (2020) 105572. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105572>.
- [125] A. González, A. Dasari, B. Herrero, E. Plancher, J. Santarén, A. Esteban, S.H. Lim, Fire retardancy behavior of PLA based nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.12.021>.
- [126] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 902–958. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.03.001>.
- [127] S. Pappalardo, P. Russo, D. Acierno, S. Rabe, B. Schartel, The synergistic effect of organically modified sepiolite in intumescent flame retardant polypropylene, *Eur. Polym. J.* 76 (2016) 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.01.041>.
- [128] F. Laoutid, O. Persenaire, L. Bonnaud, P. Dubois, Flame retardant polypropylene through the joint action of sepiolite and polyamide 6, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1972–1980. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.018>.
- [129] P. Jiang, S. Zhang, S. Bourbigot, Z. Chen, S. Duquesne, M. Casetta, Surface grafting of sepiolite with a phosphaphenanthrene derivative and its flame-retardant mechanism on PLA nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 165 (2019) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.012>.
- [130] H. Vahabi, R. Sonnier, A. Taguet, B. Otazaghine, M.R. Saeb, G. Beyer, Halloysite nanotubes (HNTs)/polymer nanocomposites: thermal degradation and flame retardancy, in: *Clay Nanoparticles*, Elsevier, 2020: pp. 67–93. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00003-7>.
- [131] P. Pasbakhsh, G.J. Churchman, J.L. Keeling, Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers, *Appl. Clay Sci.* 74 (2013) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>.
- [132] H. Zhang, Selective modification of inner surface of halloysite nanotubes: A review, *Nanotechnol. Rev.* 6 (2017) 573–581. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0163>.
- [133] B.P. R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, Halloysite Nanotubes and Applications: A Review, *J. Adv. Sci. Res.* 3 (2012) 25–29.
- [134] E. Jasinski, V. Bounor-legaré, A. Taguet, E. Beyou, Influence of halloysite nanotubes onto the fire properties of polymer based composites: A review, *Polym. Degrad. Stab.* 183 (2021) 109407. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109407>.
- [135] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- [136] G. Stoclet, M. Sclavons, B. Lecouvet, J. Devaux, P. Van Velthem, A. Boborodea, S. Bourbigot, N. Sallem-Idrissi, Elaboration of poly(lactic acid)/halloysite nanocomposites by means of water assisted extrusion: structure, mechanical properties and fire performance, *RSC Adv.* 4 (2014) 57553–57563. <https://doi.org/10.1039/C4RA06845A>.
- [137] Y. Dong, J. Marshall, H.J. Haroosh, S. Mohammadzadehmoghadam, D. Liu, X. Qi, K.T. Lau, Poly(lactic acid) (PLA)/halloysite nanotube (HNT) composite mats: Influence of HNT content and modification, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 76 (2015) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.011>.
- [138] D.C.O. Marney, L.J. Russell, D.Y. Wu, T. Nguyen, D. Cramm, N. Rigopoulos, N. Wright, M.

- Greaves, The suitability of halloysite nanotubes as a fire retardant for nylon 6, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1971–1978. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.018>.
- [139] A. Chatterjee, P. Bharadiya, D. Hansora, Layered double hydroxide based bionanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 177 (2019) 19–36. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.022>.
- [140] B. Sels, D. De Vos, M. Buntinx, F. Plerard, A. Kirsch-De Mesmaeker, P. Jacobs, Layered double hydroxides exchanged with tungstate as biomimetic catalysts for mild oxidative bromination, *Nature*. 400 (1999) 855–857. <https://doi.org/10.1038/23674>.
- [141] M. Baikousi, A. Stamatis, M. Louloudi, M.A. Karakassides, Thiamine pyrophosphate intercalation in layered double hydroxides (LDHs): An active bio-hybrid catalyst for pyruvate decarboxylation, *Appl. Clay Sci.* 75–76 (2013) 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.02.006>.
- [142] J. Han, Y. Dou, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Erasable nanoporous antireflection coatings based on the reconstruction effect of layered double hydroxides, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 2171–2174. <https://doi.org/10.1002/anie.200907005>.
- [143] P. Ding, B. Kang, J. Zhang, J. Yang, N. Song, S. Tang, L. Shi, Phosphorus-containing flame retardant modified layered double hydroxides and their applications on polylactide film with good transparency, *J. Colloid Interface Sci.* 440 (2015) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.048>.
- [144] S. Gómez-Fernández, L. Ugarte, T. Calvo-Correas, C. Peña-Rodríguez, M.A. Corcuera, A. Eceiza, Properties of flexible polyurethane foams containing isocyanate functionalized kraft lignin, *Ind. Crops Prod.* 100 (2017) 51–64. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.005>.
- [145] N. Delpouve, A. Saiter-Fourcin, S. Coiai, F. Cicogna, R. Spiniello, W. Oberhauser, S. Legnaioli, R. Ishak, E. Passaglia, Effects of organo-LDH dispersion on thermal stability, crystallinity and mechanical features of PLA, *Polymer (Guildf)*. 208 (2020) 122952. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122952>.
- [146] Y. Gao, L. Qiu, D. O'Hare, Q. Wang, Thermal properties and flame-retardant characteristics of layered double hydroxide polymer nanocomposites, in: *Layer. Double Hydroxide Polym. Nanocomposites*, Elsevier, 2020: pp. 311–345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101903-0.00008-8>.
- [147] J.H. Yang, W. Zhang, H. Ryu, J.H. Lee, D.H. Park, J.Y. Choi, A. Vinu, A.A. Elzatahry, J.H. Choy, Influence of anionic surface modifiers on the thermal stability and mechanical properties of layered double hydroxide/polypropylene nanocomposites, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 22730–22738. <https://doi.org/10.1039/c5ta06271c>.
- [148] C.X. Zhao, Y. Liu, D.Y. Wang, D.L. Wang, Y.Z. Wang, Synergistic effect of ammonium polyphosphate and layered double hydroxide on flame retardant properties of poly(vinyl alcohol), *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1323–1331. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.04.002>.
- [149] S.D. Jiang, Z.M. Bai, G. Tang, L. Song, A.A. Stec, T.R. Hull, Y. Hu, W.Z. Hu, Synthesis of mesoporous silica@Co-Al layered double hydroxide spheres: Layer-by-layer method and their effects on the flame retardancy of epoxy resins, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 14076–14086. <https://doi.org/10.1021/am503412y>.
- [150] P. Thirukumar, A.S. Parveen, M. Sarojadevi, Synthesis and copolymerization of fully biobased benzoxazines from renewable resources, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 2790–2801. <https://doi.org/10.1021/sc500548c>.

- [151] R. Ménard, C. Negrell, M. Fache, L. Ferry, R. Sonnier, G. David, From a bio-based phosphorus-containing epoxy monomer to fully bio-based flame-retardant thermosets, *RSC Adv.* 5 (2015) 70856–70867. <https://doi.org/10.1039/c5ra12859e>.
- [152] R. Sonnier, A. Taguet, L. Ferry, J.-M. Lopez-Cuesta, *Towards Bio-based Flame Retardant Polymers*, Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67083-6>.
- [153] M. Brebu, C. Vasile, Thermal degradation of lignin—a review, *Cellul. Chem. Technol.* 44 (2010) 353–363. [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9\(2010\)/P.353-363.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9(2010)/P.353-363.pdf).
- [154] J.L. Wertz, *La lignine : Note de synthèse*, ValBiom, Gembloux Agro-Bio Tech, Univ. Liège. (2010) 1–23.
- [155] G. Mortha, A. Dupont, *Chimie des procédés de fabrication des pâtes lignocellulosiques écruées*, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2016) 25.
- [156] C. Crestini, M. Crucianelli, M. Orlandi, R. Saladino, Oxidative strategies in lignin chemistry: A new environmental friendly approach for the functionalisation of lignin and lignocellulosic fibers, *Catal. Today.* 156 (2010) 8–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.03.057>.
- [157] S. Laurichesse, L. Avérous, Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers, *Prog. Polym. Sci.* 39 (2014) 1266–1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- [158] L. Costes, F. Laoutid, S. Brohez, P. Dubois, Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 117 (2017) 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.04.001>.
- [159] Faruk Omar; Mohini Sain, *Lignin in polymer composites*, 2016.
- [160] P. Figueiredo, K. Lintinen, J.T. Hirvonen, M.A. Kostianen, H.A. Santos, Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications, *Prog. Mater. Sci.* 93 (2018) 233–269. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.12.001>.
- [161] A. Johansson, O. Aaltonen, P. Ylinen, Organosolv pulping - methods and pulp properties, *Biomass.* 13 (1987) 45–65. [https://doi.org/10.1016/0144-4565\(87\)90071-0](https://doi.org/10.1016/0144-4565(87)90071-0).
- [162] A. Tribot, G. Amer, M. Abdou Alio, H. de Baynast, C. Delattre, A. Pons, J.-D. Mathias, J.-M. Callois, C. Vial, P. Michaud, C.-G. Dussap, Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material, *Eur. Polym. J.* 112 (2019) 228–240. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>.
- [163] C.F. Dahl, PROCESS OF MANUFACTURING CELLULOSE FROM WOOD, US Patent 296935, 1884.
- [164] D. Kumari, R. Singh, Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 90 (2018) 877–891. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.111>.
- [165] N. Jacquet, C. Vanderghem, C. Blecker, M. Paquot, La steam explosion : application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 14 (2010) 561–566.
- [166] F. Teymouri, L. Laureano-Perez, H. Alizadeh, B.E. Dale, Optimization of the ammonia fiber explosion (AFEX) treatment parameters for enzymatic hydrolysis of corn stover, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 2014–2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.016>.
- [167] P. Alvira, E. Tomás-Pejó, M. Ballesteros, M.J. Negro, Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresour. Technol.*

- 101 (2010) 4851–4861. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>.
- [168] A. Duval, M. Lawoko, A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials, *React. Funct. Polym.* 85 (2014) 78–96. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.09.017>.
- [169] F.S. Chakar, A.J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Ind. Crops Prod.* 20 (2004) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>.
- [170] F.H.M. Graichen, W.J. Grigsby, S.J. Hill, L.G. Raymond, M. Sanglard, D.A. Smith, G.J. Thorlby, K.M. Torr, J.M. Warnes, Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources, *Ind. Crops Prod.* 106 (2017) 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.10.036>.
- [171] S. Beisl, A. Friedl, A. Miltner, Lignin from Micro- to Nanosize: Applications, *Int. J. Mol. Sci.* 18 (2017) 2367. <https://doi.org/10.3390/ijms18112367>.
- [172] Y.-L. Chung, J. V. Olsson, R.J. Li, C.W. Frank, R.M. Waymouth, S.L. Billington, E.S. Sattely, A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1 (2013) 1231–1238. <https://doi.org/10.1021/sc4000835>.
- [173] H. Sadeghifar, A. Ragauskas, Lignin as a UV Light Blocker—A Review, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 1134. <https://doi.org/10.3390/polym12051134>.
- [174] Y. Qian, X. Qiu, S. Zhu, Sunscreen performance of lignin from different technical resources and their general synergistic effect with synthetic sunscreens, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 4029–4035. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00934>.
- [175] M. Zimniewska, R. Kozłowski, J. Batog, Nanolignin modified linen fabric as a multifunctional product, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 484 (2008) 43/[409]-50/[416]. <https://doi.org/10.1080/15421400801903395>.
- [176] T. V. Lourençon, G.G. De Lima, C.S.P.P. Ribeiro, F.A. Hansel, G.M. Maciel, S.M.B.B. Winnischofer, G.I.B. De Muniz, W.L.E.E. Magalhães, G.G. de Lima, C.S.P.P. Ribeiro, F.A. Hansel, G.M. Maciel, K. da Silva, S.M.B.B. Winnischofer, G.I.B. de Muniz, W.L.E.E. Magalhães, Antioxidant, antibacterial and antitumoural activities of kraft lignin from hardwood fractionated by acid precipitation, *Int. J. Biol. Macromol.* 166 (2021) 1535–1542. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.033>.
- [177] M.H. Sipponen, H. Lange, C. Crestini, A. Henn, M. Österberg, Lignin for Nano- and Microscaled Carrier Systems: Applications, Trends, and Challenges, *ChemSusChem*. 12 (2019) 2039–2054. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900480>.
- [178] V. Ugartondo, M. Mitjans, M.P. Vinardell, Comparative antioxidant and cytotoxic effects of lignins from different sources, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6683–6687. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.038>.
- [179] Q. Lu, M. Zhu, Y. Zu, W. Liu, L. Yang, Y. Zhang, X. Zhao, X. Zhang, X. Zhang, W. Li, Comparative antioxidant activity of nanoscale lignin prepared by a supercritical antisolvent (SAS) process with non-nanoscale lignin, *Food Chem.* 135 (2012) 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.070>.
- [180] A. Cayla, F. Rault, S. Giraud, F. Salaün, R. Sonnier, L. Dumazert, Influence of ammonium polyphosphate/lignin ratio on thermal and fire behavior of biobased thermoplastic: The case of Polyamide 11, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12071146>.
- [181] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using

- TG-FTIR analysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 82 (2008) 170–177.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.03.007>.
- [182] H. Yang, B. Yu, X. Xu, S. Bourbigot, H. Wang, P. Song, Lignin-derived bio-based flame retardants toward high-performance sustainable polymeric materials, *Green Chem.* 22 (2020) 2129–2161. <https://doi.org/10.1039/d0gc00449a>.
- [183] J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, R. Xiao, Thermal degradation of softwood lignin and hardwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 133–138. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.06.006>.
- [184] J. Li, B. Li, X. Zhang, Comparative studies of thermal degradation between larch lignin and manchurian ash lignin, *Polym. Degrad. Stab.* 78 (2002) 279–285. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00172-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00172-6).
- [185] A. Eraghi Kazzaz, P. Fatehi, Technical lignin and its potential modification routes: A mini-review, *Ind. Crops Prod.* 154 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112732>.
- [186] W. Yang, E. Fortunati, F. Dominici, J.M. Kenny, D. Puglia, Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/poly(lactic acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting, *Eur. Polym. J.* 71 (2015) 126–139. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.051>.
- [187] A. Kumar, V.R. Tumu, S. Ray Chowdhury, R.R. S.V.S., A green physical approach to compatibilize a bio-based poly(lactic acid)/lignin blend for better mechanical, thermal and degradation properties, *Int. J. Biol. Macromol.* 121 (2019) 588–600. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.057>.
- [188] O. Gordobil, I. Egüés, R. Llano-Ponte, J. Labidi, Physicochemical properties of PLA lignin blends, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.002>.
- [189] T.F. da Silva, F. Menezes, L.S. Montagna, A.P. Lemes, F.R. Passador, Effect of lignin as accelerator of the biodegradation process of poly(lactic acid)/lignin composites, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 251 (2019) 114441. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114441>.
- [190] S. Luo, J. Cao, A.G. McDonald, Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends, *Ind. Crop. Prod.* 97 (2017) 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.024>.
- [191] O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés, J. Labidi, Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties, *Ind. Crops Prod.* 72 (2015) 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.055>.
- [192] K. Hung, T. Wu, Y. Chen, J. Wu, Assessing the effect of wood acetylation on mechanical properties and extended creep behavior of wood / recycled-polypropylene composites, *Constr. Build. Mater.* 108 (2016) 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.01.039>.
- [193] S.C. Fox, A.G. McDonald, Chemical and Thermal Characterization of Three Industrial Lignins and Their Corresponding Lignin Esters, *BioResources*. 5 (2010) 990–1009.
- [194] N. Illy, M. Fache, R. Ménard, C. Negrell, S. Caillol, G. David, Phosphorylation of bio-based compounds: the state of the art, *Polym. Chem.* 6 (2015) 6257–6291. <https://doi.org/10.1039/C5PY00812C>.

- [195] C. Gao, L. Zhou, S. Yao, C. Qin, P. Fatehi, Phosphorylated kraft lignin with improved thermal stability, *Int. J. Biol. Macromol.* 162 (2020) 1642–1652. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.088>.
- [196] B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, S. Bourbigot, Phosphorylation of lignin: characterization and investigation of the thermal decomposition, *RSC Adv.* 7 (2017) 16866–16877. <https://doi.org/10.1039/C7RA00295E>.
- [197] B. Prieur, M. Meub, M. Wittemann, R. Klein, S. Bellayer, G. Fontaine, S. Bourbigot, Phosphorylation of lignin to flame retard acrylonitrile butadiene styrene (ABS), *Polym. Degrad. Stab.* 127 (2016) 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.01.015>.
- [198] B. Chollet, J.M. Lopez-Cuesta, F. Laoutid, L. Ferry, Lignin nanoparticles as a promising way for enhancing lignin flame retardant effect in polylactide, *Materials (Basel)*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12132132>.
- [199] L. Costes, F. Laoutid, F. Khelifa, G. Rose, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Cellulose/phosphorus combinations for sustainable fire retarded polylactide, *Eur. Polym. J.* 74 (2016) 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.11.030>.
- [200] L. Ferry, G. Dorez, A. Taguet, B. Otazaghine, J.M. Lopez-Cuesta, Chemical modification of lignin by phosphorus molecules to improve the fire behavior of polybutylene succinate, *Polym. Degrad. Stab.* 113 (2015) 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.015>.
- [201] Y. Guo, C. Cheng, T. Huo, Y. Ren, X. Liu, Highly effective flame retardant lignin/polyacrylonitrile composite prepared via solution blending and phosphorylation, *Polym. Degrad. Stab.* 181 (2020) 109362. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109362>.
- [202] J.-C. Andre, A. Le Mehaute, O. De Witte, Dispositif pour réaliser un modèle de pièce industrielle, Brevet n°2567668, 1984.
- [203] C.W. Hull, APPARATUS FOR PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL OBJECTS BY STEREO THOGRAPHY, US Patent 4575330, 1984.
- [204] H. Ma, C. Feng, J. Chang, C. Wu, 3D-printed bioceramic scaffolds: From bone tissue engineering to tumor therapy, *Acta Biomater.* 79 (2018) 37–59. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.08.026>.
- [205] L.E. Murr, Metallurgy principles applied to powder bed fusion 3D printing/additive manufacturing of personalized and optimized metal and alloy biomedical implants: An overview, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 1087–1103. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.015>.
- [206] J. Zhang, J. Wang, S. Dong, X. Yu, B. Han, A review of the current progress and application of 3D printed concrete, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 125 (2019) 105533. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105533>.
- [207] C. Kaynak, S.D. Varsavas, Performance comparison of the 3D-printed and injection-molded PLA and its elastomer blend and fiber composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 32 (2019) 501–520. <https://doi.org/10.1177/0892705718772867>.
- [208] S.M.F. Kabir, K. Mathur, A.F.M. Seyam, A critical review on 3D printed continuous fiber-reinforced composites: History, mechanism, materials and properties, *Compos. Struct.* 232 (2020) 111476. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111476>.
- [209] F. Laverne, F. Segonds, P. Dubois, Fabrication additive Principes généraux, *Tech. l'ingénieur.* 33 (2016).

- [210] S.S. Crump, Apparatus and method for creating three-dimensional objects, US Patent 5121329, 1992.
- [211] H. Wu, W.P. Fahy, S. Kim, H. Kim, N. Zhao, L. Pilato, A. Kafi, S. Bateman, J.H. Koo, Recent developments in polymers/polymer nanocomposites for additive manufacturing, *Prog. Mater. Sci.* 111 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100638>.
- [212] C. Bellehumeur, L. Li, Q. Sun, P. Gu, Modeling of bond formation between polymer filaments in the fused deposition modeling process, *J. Manuf. Process.* 6 (2004) 170–178. [https://doi.org/10.1016/S1526-6125\(04\)70071-7](https://doi.org/10.1016/S1526-6125(04)70071-7).
- [213] S. Bakrani Balani, F. Chabert, V. Nassiet, A. Cantarel, Influence of printing parameters on the stability of deposited beads in fused filament fabrication of poly(lactic) acid, *Addit. Manuf.* 25 (2019) 112–121. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.012>.
- [214] S. Bakrani Balani, F. Chabert, V. Nassiet, C. Cantarel, Arthur Garnier, Toward improvement of the properties of parts manufactured by FFF (fused filament fabrication) through understanding the influence of temperature and rheological behaviour on the coalescence phenomenon, *AIP Conf. Proc.* 1896 (2017). <https://doi.org/10.1063/1.5008034>.
- [215] S.J. Park, J. Lee, J.W. Choi, J.H. Yang, J.H. Lee, J. Lee, Y. Son, C.W. Ha, N.K. Lee, S.H. Kim, S.H. Park, Additive manufacturing of the core template for the fabrication of an artificial blood vessel: the relationship between the extruded deposition diameter and the filament/nozzle transition ratio, *Mater. Sci. Eng. C.* 118 (2021) 111406. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111406>.
- [216] E.M. Bowden, ., MECHANISM FOR TRANSMITTING MOTION OR POWER, US Patent 609570, 1898.
- [217] A. Moetazedian, A.S. Budisuharto, V. V. Silberschmidt, A. Gleadall, CONVEX (CONTinuously Varied EXtrusion): A new scale of design for additive manufacturing, *Addit. Manuf.* 37 (2021) 101576. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101576>.
- [218] V.E. Kuznetsov, A.G. Tavitov, O.D. Urzhumtsev, M. V. Mikhalin, A.I. Moiseev, Hardware factors influencing strength of parts obtained by fused filament fabrication, *Polymers (Basel)*. 11 (2019). <https://doi.org/10.3390/polym11111870>.
- [219] L.G. Blok, M.L. Longana, H. Yu, B.K.S. Woods, An investigation into 3D printing of fibre reinforced thermoplastic composites, *Addit. Manuf.* 22 (2018) 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.039>.
- [220] I. Gajdoš, E. Spišák, L. Kaščák, V. Krasinskyi, Surface finish techniques for FDM parts, *Mater. Sci. Forum.* 818 (2015) 45–48. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.818.45>.
- [221] N.A. Nguyen, C.C. Bowland, A.K. Naskar, A general method to improve 3D-printability and inter-layer adhesion in lignin-based composites, *Appl. Mater. Today.* 12 (2018) 138–152. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.03.009>.
- [222] I. Fekete, F. Ronkay, Highly toughened blends of poly (lactic acid) (PLA) and natural rubber (NR) for FDM-based 3D printing applications : The effect of composition and infill pattern, 99 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107205>.
- [223] C. Duty, C. Ajinjeru, V. Kishore, B. Compton, N. Hmeidat, X. Chen, P. Liu, A.A. Hassen, J. Lindahl, V. Kunc, What makes a material printable? A viscoelastic model for extrusion-based 3D printing of polymers, *J. Manuf. Process.* 35 (2018) 526–537. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2018.08.008>.

- [224] G. Cicala, D. Giordano, C. Tosto, G. Filippone, A. Recca, I. Blanco, Polylactide (PLA) filaments a biobased solution for additive manufacturing: Correlating rheology and thermomechanical properties with printing quality, *Materials (Basel)*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11071191>.
- [225] J.R.C. Dizon, A.H. Espera, Q. Chen, R.C. Advincula, Mechanical characterization of 3D-printed polymers, *Addit. Manuf.* 20 (2018) 44–67. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.002>.
- [226] O.A. Mohamed, S.H. Masood, J.L. Bhowmik, Process parameter optimization of viscoelastic properties of FDM manufactured parts using response surface methodology, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 8250–8259. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.07.167>.
- [227] P. Patil, D. Singh, S.J. Raykar, J. Bhamu, Multi-objective optimization of process parameters of Fused Deposition Modeling (FDM) for printing Polylactic Acid (PLA) polymer components, in: *Mater. Today Proc.*, Elsevier Ltd, 2021: pp. 4880–4885. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.353>.
- [228] F. Roger, Simulation de la fabrication additive, *Tech. l'Ingénieur*. 33 (2018) 22. <https://techniquesdelingenieur.ezproxy.univ-ubs.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/simulation-de-la-fabrication-additive-bm7990/%0Ahttp://files/375/Roger - 2018 - Simulation de la fabrication additive.pdf>.
- [229] O. Pokluda, C.T. Bellehumeur, J. Vlachopoulos, Modification of Frenkel's Model for Sintering, *AIChE J.* 43 (1997) 3253–3256. <https://doi.org/10.1002/aic.690431213>.
- [230] Y. Matsushita, Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties, *J. Wood Sci.* 61 (2015) 230–250. <https://doi.org/10.1007/s10086-015-1470-2>.
- [231] J. Huang, W. Liu, X. Qiu, Z. Tu, J. Li, H. Lou, Effects of sacrificial coordination bonds on the mechanical performance of lignin-based thermoplastic elastomer composites, *Int. J. Biol. Macromol.* 183 (2021) 1450–1458. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.188>.
- [232] M.A. Rahman, D. De Santis, G. Spagnoli, G. Ramorino, M. Penco, V.T. Phuong, A. Lazzeri, Biocomposites based on lignin and plasticized poly(L-lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 202–214. <https://doi.org/10.1002/app.38705>.
- [233] L. Costes, F. Laoutid, M. Aguedo, A. Richel, S. Brohez, C. Delvosalle, P. Dubois, Phosphorus and nitrogen derivatization as efficient route for improvement of lignin flame retardant action in PLA, *Eur. Polym. J.* 84 (2016) 652–667. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.003>.
- [234] W. Ji, D. Wang, J. Guo, B. Fei, X. Gu, H. Li, J. Sun, S. Zhang, The preparation of starch derivatives reacted with urea-phosphoric acid and effects on fire performance of expandable polystyrene foams, *Carbohydr. Polym.* 233 (2020) 115841. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115841>.
- [235] M.F. Pucci, [Thèse] Elaboration de composites bio-sourcés par procédés d'élaboration directe : Etude et modification des interfaces lors de l'imprégnation., Université de Lyon, 2016.
- [236] D. Quéré, Lois du mouillage et de l'imprégnation, *Tech. l'ingénieur*. (2003) 1–15.
- [237] M. Nardin, *Modern Approaches to Wettability*, Springer US, Boston, MA, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1176-6>.
- [238] G. Bracco, B. Holst, *Surface Science Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1>.
- [239] P.-S. Laplace, *Traité de mécanique Céleste : Théorie de l'action capillaire*, in: *Trait. Mécanique*

- Céleste, 1806: pp. 358–401.
- [240] E.W. Washburn, The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.* 17 (1921) 273–283. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.18.206>.
- [241] M. Mirzajanzadeh, V.S. Deshpande, N.A. Fleck, Water rise in a cellulose foam: By capillary or diffusional flow?, *J. Mech. Phys. Solids.* 124 (2019) 206–219. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.10.009>.
- [242] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, Capillary wicking in flax fabrics - Effects of swelling in water, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 498 (2016) 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.050>.
- [243] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, Capillary wicking in a fibrous reinforcement - Orthotropic issues to determine the capillary pressure components, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 77 (2015) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.05.031>.
- [244] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, B. min Z. Newby, Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials, *J. Colloid Interface Sci.* 397 (2013) 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.033>.
- [245] M. Brugnara, C. Della Volpe, D. Maniglio, A. Penati, Wettability of porous materials, II: Can we obtain the contact angle from the Washburn equation?, *Contact Angle, Wettability Adhes.* Vol. 4. (2020) 155–176. <https://doi.org/10.1201/b12166-11>.
- [246] M.F. Pucci, P.J. Liotier, S. Drapier, Tensiometric method to reliably assess wetting properties of single fibers with resins: Validation on cellulosic reinforcements for composites, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 512 (2017) 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.047>.
- [247] L. Jeantet, A. Regazzi, A. Taguet, M.F. Pucci, A.S. Caro, J.C. Quantin, Biopolymer blends for mechanical property gradient 3d printed parts, *Express Polym. Lett.* 15 (2021) 137–152. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2021.13>.
- [248] N. Cachet, S. Camy, B. Benjelloun-Mlayah, J.S. Condoret, M. Delmas, Esterification of organosolv lignin under supercritical conditions, *Ind. Crops Prod.* 58 (2014) 287–297. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.039>.
- [249] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, 2001. <http://doi.wiley.com/10.1002/jrs.1238>.
- [250] G.L. Bykov, B.G. Ershov, A sorbent based on phosphorylated lignin, *Russ. J. Appl. Chem.* 83 (2010) 316–319. <https://doi.org/10.1134/S1070427210020254>.
- [251] M. Szwarc, J. Murawski, The kinetics of the thermal decomposition of acetic anhydride, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 269. <https://doi.org/10.1039/tf9514700269>.
- [252] L. Mu, Y. Shi, H. Wang, J. Zhu, Lignin in Ethylene Glycol and Poly(ethylene glycol): Fortified Lubricants with Internal Hydrogen Bonding, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 1840–1849. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00049>.
- [253] M. Murariu, P. Dubois, PLA composites: From production to properties, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>.
- [254] S.M. Notley, M. Norgren, Surface energy and wettability of spin-coated thin films of lignin isolated from wood, *Langmuir.* 26 (2010) 5484–5490. <https://doi.org/10.1021/la1003337>.
- [255] F.M. Fowkes, Attractive Forces At Interfaces, *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964) 40–52.

- <https://doi.org/10.1021/ie50660a008>.
- [256] S.B. Lee, P. Luner, The wetting and interfacial properties of lignin, *Tappi*. 55 (1972) 161–121.
- [257] E. Doineau, G. Coqueugniot, M.F. Pucci, A.S. Caro, B. Cathala, J.C. Bénézet, J. Bras, N. Le Moigne, Hierarchical thermoplastic biocomposites reinforced with flax fibres modified by xyloglucan and cellulose nanocrystals, *Carbohydr. Polym.* 254 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117403>.
- [258] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969) 1741–1747. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.
- [259] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* 34 (1971) 19–30. <https://doi.org/10.1002/polc.5070340105>.
- [260] G. Cazaux, [Thèse] Faisabilité des procédés LCM pour l'élaboration de composites renfort continu à matrice thermoplastique polyamide, Université Le Havre Normandie, 2017.
- [261] A. Partanen, M. Carus, Biocomposites, find the real alternative to plastic – An examination of biocomposites in the market, *Reinf. Plast.* 63 (2019) 317–321.
<https://doi.org/10.1016/j.repl.2019.04.065>.
- [262] R.E. Lyon, R.N. Walters, Pyrolysis combustion flow calorimetry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 71 (2004) 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(03\)00096-2](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00096-2).
- [263] C. Vincent, [Thèse] Caractérisation du comportement au feu des matériaux de l'habitat : Influence de l'effet d'échelle, Université de Montpellier, 2016.
- [264] R. El Hage, A. Viretto, R. Sonnier, L. Ferry, J.M. Lopez-Cuesta, Flame retardancy of ethylene vinyl acetate (EVA) using new aluminum-based fillers, *Polym. Degrad. Stab.* 108 (2014) 56–67.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.029>.
- [265] T.D. Hapuarachchi, T. Peijs, Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 954–963. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.004>.
- [266] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, M. Moisio, PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 451–460.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.023>.
- [267] A. Kumar, P. Manju, P.S.G. Krishnan, S.K. Nayak, Physical , Mechanical , Surface , Thermal and Morphological studies of PLA- Physical , Mechanical , Surface , Thermal and Morphological Studies of PLA-Sepiolite Bionanocomposites, (2017).
- [268] H. Vahabi, Q. Lin, C. Vagner, M. Cochez, M. Ferriol, P. Laheurte, Investigation of thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate) composites by combination of APP with ZrO₂, sepiolite or MMT, *Polym. Degrad. Stab.* 124 (2016) 60–67.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.12.004>.
- [269] L. Floch, B. Da Cruz Chiochetta, L. Ferry, D. Perrin, P. Ienny, Fire protective surface coating containing nanoparticles for marine composite laminates, *J. Compos. Sci.* 5 (2021).
<https://doi.org/10.3390/jcs5010006>.
- [270] N. Lesaffre, S. Bellayer, G. Fontaine, M. Jimenez, S. Bourbigot, Revealing the impact of ageing on a flame retarded PLA, *Polym. Degrad. Stab.* 127 (2016) 88–97.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.10.019>.
- [271] J. Hu, D. Shen, S. Wu, H. Zhang, R. Xiao, Effect of temperature on structure evolution in char

- from hydrothermal degradation of lignin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 106 (2014) 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.01.008>.
- [272] C. Chen, X. Gu, X. Jin, J. Sun, S. Zhang, The effect of chitosan on the flammability and thermal stability of polylactic acid/ammonium polyphosphate biocomposites, *Carbohydr. Polym.* 157 (2017) 1586–1593. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.035>.
- [273] R.K. Sharma, J.B. Wooten, V.L. Baliga, X. Lin, W.G. Chan, M.R. Hajaligol, Characterization of chars from pyrolysis of lignin, *Fuel*. 83 (2004) 1469–1482. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>.
- [274] Clariant, Exolit® AP 462, (n.d.). <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-AP-462> (accessed September 25, 2021).
- [275] K. Wu, Z. Wang, Y. Hu, Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell: preparation, characterization, and its flame retardance in polypropylene, *Polym. Adv. Technol.* 19 (2008) 1118–1125. <https://doi.org/10.1002/pat.1095>.
- [276] H. Yan, Z. Zhao, Y. Wang, Q. Jin, X. Zhang, Structural modification of ammonium polyphosphate by DOPO to achieve high water resistance and hydrophobicity, *Powder Technol.* 320 (2017) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.029>.
- [277] J. Ni, Q. Tai, H. Lu, Y. Hu, L. Song, Microencapsulated ammonium polyphosphate with polyurethane shell: Preparation, characterization, and its flame retardance in polyurethane, *Polym. Adv. Technol.* 21 (2010) 392–400. <https://doi.org/10.1002/pat.1441>.
- [278] F. Salaün, I. Vroman, Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 849–860. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.11.018>.
- [279] K. Wu, L. Song, Z. Wang, Y. Hu, Preparation and characterization of double shell microencapsulated ammonium polyphosphate and its flame retardance in polypropylene, *J. Polym. Res.* 16 (2009) 283–294. <https://doi.org/10.1007/s10965-008-9228-9>.
- [280] S. Giraud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Delobel, Microencapsulation of phosphate: Application to flame retarded coated cotton, *Polym. Degrad. Stab.* 77 (2002) 285–297. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00063-0).
- [281] H. Vahabi, F. Laoutid, M. Mehrpouya, M.R. Saeb, P. Dubois, Flame retardant polymer materials: An update and the future for 3D printing developments, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 144 (2021) 100604. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100604>.
- [282] B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, S. Bourbigot, A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 2268–2281. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.024>.
- [283] Z. Matusinovic, H. Lu, C.A. Wilkie, The role of dispersion of LDH in fire retardancy: The effect of dispersion on fire retardant properties of polystyrene/Ca–Al layered double hydroxide nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1563–1568. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.020>.
- [284] J. Dutta, T. Chatterjee, K. Naskar, LDH as a multifunctional additive in EVA/TPU blends: Influence on mechanical, thermal, rheological and flame retardancy properties, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 236–237 (2018) 84–94. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2018.11.025>.

- [285] J.L. Alves, P. de T.V. e. Rosa, V. Realinho, M. Antunes, J.I. Velasco, A.R. Morales, The effect of Brazilian organic-modified montmorillonites on the thermal stability and fire performance of organoclay-filled PLA nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 194 (2020) 105697. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105697>.
- [286] NatureWorks LLC, Ingeo™ Biopolymer 2003D Technical Data Sheet For Fresh Food Packaging and Food Serveware, 2013.
- [287] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, J. Devaux, C. Bailly, Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: Structure and properties, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 4284–4295. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.07.021>.
- [288] B. Lecouvet, M. Sclavons, S. Bourbigot, C. Bailly, Towards scalable production of polyamide 12/halloysite nanocomposites via water-assisted extrusion: Mechanical modeling, thermal and fire properties, *Polym. Adv. Technol.* 25 (2014) 137–151. <https://doi.org/10.1002/pat.3215>.
- [289] Y. Tang, M. Lewin, New aspects of migration and flame retardancy in polymer nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1986–1995. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.02.021>.
- [290] M. Lewin, Flame retarding polymer nanocomposites: Synergism, cooperation, antagonism, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 256–269. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.006>.
- [291] J. Hao, M. Lewin, C.A. Wilkie, J. Wang, Additional evidence for the migration of clay upon heating of clay–polypropylene nanocomposites from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006) 2482–2485. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.023>.
- [292] P. Wei, S. Bocchini, G. Camino, Nanocomposites combustion peculiarities. A case history: Polylactide-clays, *Eur. Polym. J.* 49 (2013) 932–939. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.11.010>.
- [293] Y. Guo, C.C. Chang, M.A. Cuiffo, Y. Xue, X. Zuo, S. Pack, L. Zhang, S. He, E. Weil, M.H. Rafailovich, Engineering flame retardant biodegradable polymer nanocomposites and their application in 3D printing, *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.019>.
- [294] R. Hajj, R. El Hage, R. Sonnier, B. Otazaghine, S. Rouif, M. Nakhl, J.-M. Lopez-Cuesta, Influence of lignocellulosic substrate and phosphorus flame retardant type on grafting yield and flame retardancy, *React. Funct. Polym.* 153 (2020) 104612. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104612>.
- [295] X. Hu, X. Zhu, Z. Sun, Efficient flame-retardant and smoke-suppression properties of MgAlCO₃-LDHs on the intumescent fire retardant coating for steel structures, *Prog. Org. Coatings*. 135 (2019) 291–298. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.06.014>.
- [296] H.V. Babu, C. Coluccini, D.-Y. Wang, Functional layered double hydroxides and their use in fire-retardant polymeric materials, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100136-3.00008-x>.
- [297] J.S. Chohan, R. Singh, Pre and post processing techniques to improve surface characteristics of FDM parts: a state of art review and future applications, *Rapid Prototyp. J.* 23 (2017) 495–513. <https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2015-0059>.

Références

- [298] S.H. Masood, Advances in Fused Deposition Modeling, in: S. Hashmi, G.F. Batalha, C.J. Van Tyne, B. Yilbas (Eds.), *Compr. Mater. Process.*, Elsevier, 2014: pp. 69–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.01002-5>.
- [299] K.G. Roquemore, Hybrid Designs for Quadratic Response Surfaces, *Technometrics*. 18 (1976) 419–423. <https://doi.org/10.1080/00401706.1976.10489473>.
- [300] B. Raphet, États De Surface, *Tech. l'ingénieur*. 33 (2009) 3–6. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/surfaces-42463210/etats-de-surface-r1230/%0Asti-beziers.fr>.

Résumé

En France, le risque incendie n'est malheureusement pas nul. Pour cela des solutions telle que l'ignifugation des matériaux ont permis de réduire le nombre de feux d'habitations et le nombre de décès liés à ces feux. Malgré une importante efficacité, de nombreux retardateurs de flamme sont toxiques et dangereux pour l'environnement. Pour éviter de les utiliser, de nombreux retardateurs de flamme non-halogénés sont développés. En parallèle, l'usage de polymères biosourcés et biocompostables ou biodégradables élaborés via de nouveaux procédés telles que la fabrication additive devient intéressant afin de limiter l'impact environnemental de ces matériaux et technologies.

Ces travaux de thèse contribuent à la compréhension et l'utilisation de systèmes retardateurs de flamme principalement biosourcés pour l'ignifugation de biopolymères utilisés en fabrication additive comme l'acide polylactique (PLA). Dans un premier temps un état de l'art permet de comprendre les différents enjeux et verrous technologiques liés à l'ignifugation du PLA, le potentiel de la lignine comme renfort ignifugeant et l'élaboration de biocomposites ignifugés par fabrication additive par dépôt de fil fondu (FFF). Dans un deuxième temps la lignine, en tant qu'agent de carbonnement utilisé pour ignifuger le PLA, est étudiée et fonctionnalisée. Les effets des fonctionnalisations sur la stabilité thermique et l'énergie de surface de la lignine sont étudiés. Une caractérisation de l'interface lignine/PLA suite aux différentes fonctionnalisations a également été menée. Dans un troisième temps, différents biocomposites sont étudiés afin d'évaluer une possible synergie entre différents constituants tels que l'ammonium polyphosphate (APP), la sépiolite et la lignine. Un ratio optimal APP/lignine montre des résultats prometteurs pour l'ignifugation du PLA. Ce système retardateur de flamme a fait l'objet d'une étude particulière visant à améliorer son efficacité pour l'ignifugation du PLA. Différentes stratégies ont été utilisées comme la substitution de certains constituants ou l'ajout de nanoparticules. Des plaques biocomposites ont été élaborées en FFF et ont fait l'objet de tests de réaction au feu. Enfin, la formulation la plus prometteuse a été utilisée en FFF afin d'étudier l'influence des différents paramètres d'impression sur l'état de surface des objets imprimés.

Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'efficacité combinée de l'APP et de la lignine ainsi que celle de l'APP microencapsulé (McAPP) avec la lignine pour l'ignifugation du PLA. La phosphorylation de la lignine permet d'améliorer le comportement au feu si celle-ci est incorporée en grande quantité. Les nanoparticules participent à la formation et au renforcement du char lors de la réaction au feu en combinaison avec les constituants précédents. Enfin, il a été montré que les biocomposites ignifugés peuvent être utilisés en fabrication additive, qu'il est possible d'optimiser l'état de surface et de conserver le caractère ignifugé de ces biocomposites.

Mots-clés : Acide polylactique, Retardateurs de flamme, Lignine, Ammonium polyphosphate, Fabrication Additive, Hydroxydes doubles lamellaires

Abstract

In France, the number of home fire hazard is unfortunately not zero. Solutions such as flame retarded materials have reduced the number of house fires and fire-related deaths. Despite their efficiency, many fire-retardants (FR) are toxic and environmentally dangerous. To avoid the use of halogenated FR, many non-halogenated fire-retardant systems are developed. At the same time, the interest in the use of biosourced and biocompostable or biodegradable polymers is increasing in order to limit the environmental impact of these materials and technology.

This PhD work contributes to the understanding and the development of efficient biosourced fire retardant systems for the fire retardancy of biopolymers used in additive manufacturing such as polylactic acid (PLA). A state of the art brings information about the various technological issues related to the fire retardancy of PLA, to the use of lignin in PLA and to the manufacturing of fire-retarded biocomposites by fused filament fabrication (FFF). Lignin as a charring agent for fire retardancy is functionalized and used in the biocomposite. The effects of the functionalization on the lignin thermal stability and the surface energy are studied. The lignin/PLA interface properties are also characterized. Different fire retarded biocomposite are developed and their fire behavior is studied in order to evaluate synergistic effects between ammonium polyphosphate (APP), sepiolite and lignin. An optimal APP/Lignin ratio in PLA shows the best fire behavior with a strong synergistic effect. Some substitutions and nanoparticles are used to improve this biocomposite fire behavior. 3D printed samples of these biocomposites are also manufactured and characterized to understand the effect of the FFF on the fire retardancy of biocomposites. Finally, the most efficient fire retarded biocomposite is used in FFF to evaluate the effect of the 3D printing parameters on the surface quality of printed objects.

These works show that the fire-retardant systems APP/lignin and micro-encapsulated APP/lignin are efficient in PLA. The lignin phosphorylation improves the fire retardancy of lignin/PLA biocomposite but only in a large amount. Nanoparticles contribute to the char formation and its reinforcement during the fire reaction. Finally, it is shown that fire retarded biocomposites can be processed by 3D printing, and that the fire retarded behavior of biocomposite is maintained.

Keywords: Polylactic acid, fire retardants, Lignin, Ammonium polyphosphate, additive manufacturing, Layered double hydroxydes