



Date de publication :
10 septembre 2018

L'acide polylactique (PLA) pour des applications automobiles

Cet article est issu de : **Matériaux | Plastiques et composites**

par **Delphine NOTTA-CUVIER, Amani BOUZOUITA,
Jérémy ODENT, Rémi DELILLE, Marius MURARIU,
Franck LAURO, Jean-Marie RAQUEZ, Grégory
HAUGOU, Philippe DUBOIS**

Mots-clés

automobile | acide polylactique
| Propriétés thermomécaniques

Résumé Cet article présente des pistes d'optimisation des propriétés thermo-mécaniques de compositions polymères biosourcées à base d'acide polylactique (PLA) pour des applications automobiles. L'influence de différents additifs, dont des nanotubes d'argile, est étudiée. Une autre piste s'intéresse aux mélanges ternaires PLA-PMMA-nodules élastomères. Après optimisation de cette composition à l'échelle laboratoire, un procédé de mise en forme adapté à une production industrielle à haute cadence est mis au point. Les propriétés mécaniques obtenues sont parfaitement compatibles avec des sollicitations à haute vitesse de déformation (type crash) mais la résistance thermique reste à améliorer.

Keywords

automotive | polylactic acid |
thermomechanical properties

Abstract In this article, some paths of optimisation of thermo-mechanical properties of biosourced polymeric compositions based on polylactic acid (PLA) for automotive applications are presented. Impact of different additives, like clay nanotubes, is studied. Other developments deal with PLA-PMMA-elastomeric nodules ternary blends. This composition being optimised at laboratory scale, a manufacturing process suitable for industrial high-rate production is then designed. Mechanical properties are fully compatible with high-strain rate loadings, such as crashes, but thermal resistancy still needs improvement.

Pour toute question :

Service Relation clientèle
Techniques de l'Ingénieur
Immeuble Pleyad 1
39, boulevard Ornano
93288 Saint-Denis Cedex

Par mail :

infos.clients@teching.com

Par téléphone :

00 33 (0)1 53 35 20 20

Document téléchargé le : **09/10/2018**

Pour le compte : **7200034514 - univ. polytechnique hauts de france // 193.50.193.25**

L'acide polylactique (PLA) pour des applications automobiles

par **Delphine NOTTA-CUVIER**

Maître de Conférences

Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts, Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France

Amani BOUZOUITA

Chercheur Postdoctoral

Institut Mines Télécom Lille Douai, Département Technologie des Polymères et Composites & Ingénierie Mécanique (TPCIM), Douai, France

Jérémy ODENT

Assistant Docteur

Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Université de Mons, Mons, Belgique

Rémi DELILLE

Ingénieur de Recherche

Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts, Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France

Marius MURARIU

Chercheur Senior

Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Materia Nova Materials R&D Centre, Mons, Belgique

Franck LAURO

Professeur des Universités

Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts, Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France

Jean-Marie RAQUEZ

Chercheur Associé FRS-FNRS

Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Université de Mons, Mons, Belgique

Grégory HAUGOU

Maître de Conférences

Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts, Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France

et **Philippe DUBOIS**

Professeur Ordinaire

Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Université de Mons, Mons, Belgique

Dans le secteur automobile, la prise en compte des problématiques environnementales par les citoyens et les instances politiques se traduit notamment par des réglementations de plus en plus contraignantes en termes d'émission de CO₂. Pour parvenir aux objectifs fixés, les constructeurs et équipementiers automobiles déploient des efforts considérables afin de réduire la masse des véhicules et ainsi leur consommation en carburant et leurs émissions. En termes de matériaux, cela se traduit par une utilisation croissante des polymères, notamment thermoplastiques,

en remplacement de matériaux métalliques de densité plus élevée. Ces matériaux polymères sont généralement renforcés afin de leur conférer des propriétés thermomécaniques compatibles avec les sollicitations mécaniques extrêmes et sous une large gamme de température typiques des applications en automobile.

Parallèlement, la réglementation fixe des objectifs de plus en plus élevés en termes de proportion de matériaux issus de ressources renouvelables dans les véhicules. Un nouveau défi consiste alors à développer des compositions polymères biosourcées ayant des propriétés thermomécaniques au moins analogues à celles des polymères pétro-sourcés pour l'automobile.

Parmi les polymères biosourcés disponibles pour des applications industrielles, l'acide polylactique ou polylactide (PLA) présente des propriétés particulièrement intéressantes, en particulier de hautes résistance et rigidité en traction et flexion et une mise en forme aisée, pour un coût abordable. Néanmoins, le PLA est fragile et a de faibles résilience et stabilité thermique.

Cet article présente une stratégie de développement progressif de compositions polymères biosourcées à base de PLA visant à leur conférer des propriétés compatibles avec un cahier des charges automobile.

Points clés

Domaine : plastiques et composites

Degré de diffusion de la technologie : croissance

Technologies impliquées : extrusion, moulage par injection, caractérisation de comportement mécanique, DMA

Domaines d'application : ingénierie

Principaux acteurs français (liste non exhaustive)

- Laboratoires de Recherche : LAMIH UMR CNRS 8201, Université Polytechnique des Hauts-de-France ; Département TPCIM, IMT Lille-Douai
- Organisme : CRITT Polymères Picardie

Autres acteurs dans le monde (liste non exhaustive)

- Laboratoire de Recherche : SMPC, Université de Mons, Mons (Belgique)
- Centre de transfert industriel : Matera Nova Materials R&D Centre, Mons, Belgique

- Association : « European Bioplastics » Berlin, Allemagne

- Producteur de PLA : Natureworks LLC (Etats-Unis)

Contact : delphine.notta@uphf.fr

Sigle ou notation	Description
BS	<i>Biomax® Strong</i> , Dupont
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i> : analyse mécanique dynamique
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> : calorimétrie différentielle à balayage
HDT	<i>Heat Deflection Temperature</i> ; type A sous une contrainte de 1,8 MPa, type B sous 0,45 MPa
HNT	Nanotube halloysite
MI	Modificateur d'impact
OMLS	<i>Organo-modified layered silicate</i> (feuillet de silicate organo-modifiés)
TBC	Tributyl citrate
T_g	Température de transition vitreuse (°C)

1. Contexte

Pour limiter la consommation en carburant et réduire les émissions de gaz à effet de serre des véhicules à moteurs thermiques ou pour améliorer l'autonomie des véhicules à propulsion électrique, un axe de progrès majeur est la réduction de la masse des véhicules. Au niveau du choix des matériaux, cela se traduit par une utilisation croissante des matériaux polymères et composites dans les véhicules, y compris pour des pièces structurales, en remplacement de matériaux métalliques de plus haute densité. Toutefois, ce remplacement ne peut se faire au détriment de l'intégrité des structures et de la sécurité des passagers, même lorsque les véhicules sont soumis à des sollicitations mécaniques extrêmes (crash, impact...), caractérisées par de très hauts niveaux de déformation et de vitesse de déformation, et/ou à une large gamme de température (-50 °C - +120 °C pour l'automobile - hors proximité moteur). Les matériaux polymères pour l'automobile doivent donc posséder des propriétés thermomécaniques leur permettant de répondre à ces sollicitations extrêmes. Ils sont donc très généralement renforcés, par exemple de fibres courtes (souvent de verre, mais de plus en plus de fibres végétales, constituées de cellulose), de nodules élastomères ou encore de particules minérales comme le talc.

Parallèlement, la réglementation, notamment européenne [1], impose une proportion croissante de matériaux recyclables et/ou issus de ressources renouvelables (c'est-à-dire matériaux « biosourcés » par opposition à « pétro-sourcés ») dans les véhicules. Pour atteindre ces objectifs, de nombreux travaux de recherche sont actuellement menés pour développer des compositions polymères biosourcées compatibles avec une utilisation dans l'automobile. En premier lieu, ces compositions doivent posséder des propriétés thermomécaniques au moins analogues à celles des polymères pétro-sourcés utilisés dans l'automobile (substitution à « iso-cahier des charges »), comme le PP-talc ou l'ABS/PC (tableau 1). Pour répondre aux exigences du secteur automobile les matériaux développés doivent aussi être disponibles sur le marché en quantité et coût compatibles avec une production de masse et pouvoir être mis en forme par des procédés classiques, comme le moulage par injection, à haute cadence.

Parmi les polymères biosourcés disponibles pour des applications industrielles, le **polylactide (PLA)** (voir encadré) présente des propriétés particulièrement intéressantes, qui lui valent d'être au cœur de nombreux travaux de recherche et développement [AM 3 317]. En particulier, le PLA possède de hautes rigidité et résistance en traction (de l'ordre de 3 GPa et 70 MPa à 1 mm/min - 23 °C, respectivement [2]) et en flexion (de l'ordre de 3,5 GPa et 90 MPa, respectivement [3]). De plus, le PLA peut être aisément mis en forme par moulage par injection [4], ce qui le rend compatible avec une production industrielle à haute cadence pour l'automobile, et est disponible à un prix abordable (environ 2 €/kg, ce qui est comparable à un ABS/PC). En contrepartie, le PLA est un matériau fragile (allongement relatif à rupture en traction 4 %, de 3 % environ) et qui se caractérise par une faible résilience (2,7 kJ/m² sur éprouvette entaillée Izod à 23 °C [5]) et de faibles propriétés thermiques (température de transition vitreuse, T_g , d'environ 60 °C et température de fléchissement sous charge HDT sous 0,45 MPa de 54 °C). Les propriétés thermomécaniques du PLA brut (c'est-à-dire ni modifié, ni renforcé) ne permettent donc pas son utilisation dans des pièces techniques automobiles. Toutefois, on peut noter que le PLA est aujourd'hui utilisé pour quelques pièces non structurales, comme des garnitures de porte, mais surtout

pour des applications textiles (sous forme de fibres), ou après renfort par des fibres végétales [6].

L'**acide polylactique** peut être appelé **poly (acide lactique)** ou **polylactide**. Cette dernière appellation provient du fait que la production industrielle se fait par ouverture de cycle du lactide [AM 3 317]. Le lactide est un diester cyclique provenant d'unités d'acide lactique pouvant exister sous plusieurs formes énantiomériques (L-lactide, D-lactide et DL-lactide (méso) - figure 1). L'acide polylactique peut donc être composé d'unités monomères L et/ou D. Ainsi, on peut distinguer [AM 3 317] :

- le PLLA, à base d'au minimum 99,5 % d'unités monomères L ;
- le PLA standard, contenant un mélange de 85 à 99,5 % d'unités monomères L et le complément en unités monomères D ;
- le PDLA, à base d'au minimum 99,5 % d'unités monomères D ;
- le P(D,L)LA à base d'un mélange de 50 % d'unités monomères L et 50 % d'unités monomères D distribuées aléatoirement le long de la chaîne polymère ;
- le stéréocomplexe, composé traditionnellement de 50 % de PLLA et de 50 % de PDLA.

Dans tout cet article, l'abréviation PLA désigne le PLA standard. Le PLA utilisé pour les études menées au sein du LAMIH et de l'UMONS contient $1,4 \pm 0,2$ % de monomères D (*Ingeo 4032D*, *NatureWorks LLC*).

Cet article présente une stratégie de développement progressif de compositions polymères biosourcées à base de PLA afin de leur conférer des propriétés thermomécaniques compatibles avec un cahier des charges automobile : notamment hautes rigidité, résistances (mécanique et thermique) et énergie de déformation pour des sollicitations sur une large gamme de vitesse de déformation et de température, de -50 °C à 120 °C. Il est difficile de définir un cahier des charges quantitatif à atteindre pour ces différentes propriétés car cela dépend bien sûr de la finalité de l'utilisation des pièces dans le véhicule (pièce fortement sollicitée et/ou d'aspect, etc.) mais aussi d'exigences potentiellement différentes entre les différents constructeurs automobiles ou sous-traitants. Toutefois, l'ABS/PC et le **PP chargé de particules de talc** (tableau 1) peuvent constituer des bases de comparaison pertinentes car ils sont très fréquemment utilisés en automobile. On peut noter que, comme déjà souligné, le coût de l'ABS/PC est proche de celui du PLA. En revanche, le PLA ne peut rivaliser économiquement avec le PP dans des périodes de faible coût du baril de pétrole.

Les pistes évoquées se veulent représentatives d'une majorité des travaux de recherche menés actuellement sur le sujet. Cependant, les exemples présentés sont quasi-intégralement issus des travaux de recherche réalisés dans le cadre d'un

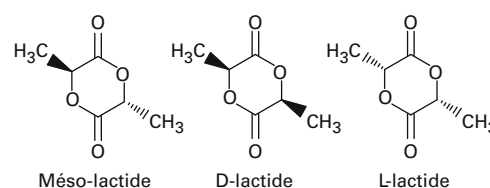


Figure 1 - Formes énantiomériques du lactide [AM 3 317]

Tableau 1 – Principales propriétés de l'ABS/PC et du PP-talc utilisés comme bases de comparaison et du PMMA utilisé en mélange avec le PLA (§ 2.2 et § 3)

Propriétés thermomécaniques		ABS/PC ⁽¹⁾	PP-talc ⁽²⁾	PMMA ⁽³⁾
Traction ISO 527 1 mm/min	Rigidité (MPa)	2400	1590	3300*
	Résistance (MPa)	43	18	77*(4)
	Déformation nominale à rupture (%)	6	25	5*(4)
Résilience Charpy à 23 °C ISO 179 (kJ/m ²)		30*	5*	20*
T_g (°C)		125	-	116
HDT ISO 75 (°C)	Type A (sous 1,8 MPa)	99*	60*	98*
	Type B (sous 0,45 MPa)	106*	105*	103*

* : d'après fiches techniques fournisseurs (sinon : mesuré au LAMIH ou SMPC).

(1) ABS/PC : Mélange ABS (acrylonitrile butadiène styrène) et PC (polycarbonate), *Novodur H801* (Styrolution) (<http://www.ineos-styrolution.com>)

(2) PP-talc : mélange copolymère polypropylène renforcé à 20 % de charges minérales (talc), *Hostacom X 4305 HL86* (LyonDellBasell) (<http://productsafety.lyondellbasell.com>)

(3) PMMA : polyméthacrylate de méthyle, *Plexiglas® 8N* (Evonik) (<http://www.plexiglas-polymers.com>)

(4) A 5 mm/min

partenariat entre le LAMIH UMR CNRS 8201 de l'Université Polytechnique des Hauts-de-France et le SMPC de l'Université de Mons et ne prétendent aucunement à l'exhaustivité. On se limite à l'étude du PLA en tant que matrice (seule ou en mélange avec un autre polymère) et à ses modifications par des additifs organiques (plastifiants, modificateurs d'impact...) ou l'ajout de nanocharges. Ainsi, les matériaux PLA renforcés par des fibres ne sont pas étudiés ici.

Les compositions sont toujours exprimées en pourcentages massiques. La comparaison des propriétés thermiques ou mécaniques est toujours effectuée sur la base de conditions opératoires identiques. Sauf mention contraire, les valeurs moyennes indiquées sont obtenues à partir de 3 à 5 éprouvettes.

Rappel des principales caractéristiques mécaniques des polymères cités dans cet article

La **résilience Izod** ou résistance au choc est mesurée, selon la norme ISO180 sur des éprouvettes entaillées, par l'énergie surfacique (en J/m²) nécessaire pour rompre le matériau suite à un choc par mouton pendule.

La **ductilité** peut s'évaluer par l'allongement relatif A (%) (ou déformation nominale) en traction à la rupture sous une vitesse de déformation donnée.

La **rigidité** est définie par le module d'élasticité longitudinal ou module d'Young (en Pa) qui est le rapport entre la contrainte de traction et la déformation tant que la limite d'élasticité n'est pas atteinte.

La **résistance** en traction est la contrainte à vraie maximale (en Pa) mesurée pour une vitesse de déformation donnée.

La **température de transition vitreuse** est la température à laquelle la matière, ici la phase amorphe d'un polymère semi-cristallin, passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux,

La **température de fléchissement sous charge HDT** est la température à partir de laquelle des éprouvettes soumises à l'action fléchissante de certaines charges données subissent une déformation conventionnelle (1,8 MPa pour HDT A et 0,45 MPa pour HDT B).

2. Développement de compositions polymères à base de PLA pour l'automobile

Les développements présentés ici visent à optimiser les propriétés thermomécaniques de compositions à base de PLA pour les rendre compatibles avec des applications techniques automobile. Deux voies de recherche sont présentées : la modification du PLA en tant que matrice unique puis en mélange avec un polymère de plus haute stabilité thermique (ici le PMMA).

2.1 Techniques de modification des propriétés du PLA

2.1.1 Plastification

Un **plastifiant** est un composé monomère, oligomère, polymère ou mixte dont le principal rôle est d'abaisser la température de transition vitreuse T_g du polymère auquel il est additionné. Cela permet un accroissement de la flexibilité des chaînes polymères et donc de la ductilité du matériau.

Le plastifiant doit être miscible avec le polymère à plastifier, pour former un mélange homogène. Le plastifiant doit aussi être non volatil aux températures utilisées pour la mise en forme du polymère (par exemple, au cours de l'injection) et éventuellement posséder d'autres propriétés en fonction des applications visées (non-toxicité, par exemple). Un problème fréquemment rencontré est la migration du plastifiant au vieillissement, qui provoque un retour aux propriétés initiales du polymère (le polymère redevient fragile). Les plastifiants polymériques sont moins sujets à la migration [7] [8] mais leur masse moléculaire plus élevée que celle des plastifiants monomériques peut conduire à une faible miscibilité avec le polymère à modifier [9]. Le choix d'un plastifiant est donc toujours un compromis sur la base des propriétés et applications visées.

De nombreux plastifiants ont été testés en mélange avec le PLA. Les quelques exemples mentionnés dans le tableau 2 montrent que la plastification du PLA conduit toujours à un accroissement spectaculaire de sa ductilité.

Toutefois, quel que soit le plastifiant utilisé, le gain en ductilité du PLA par plastification s'accompagne toujours d'une

Tableau 2 – Exemples de plastifiants étudiés et influence sur la ductilité du PLA plastifié

Plastifiant	Fraction massique ajoutée (%)	Ductilité ⁽¹⁾	Référence
Polyéthylène glycol (PEG) 1500	10	Multipliée par 45	[7]
Glyceryl triacétate (GTA)	15	Multipliée par 20	[10]
	20	Multipliée par 40	[10]
Tributyl citrate (TBC)	10 et 15	Multipliée par au moins 43 (éprouvettes non rompues)	[3]

(1) Gain en allongement à la rupture en traction quasi-statique (A %), par rapport au PLA testé dans les mêmes conditions.

chute significative de sa rigidité et de sa résistance en traction et flexion, dont l'importance est directement liée au taux de plastifiant. Ce phénomène s'explique par un rapprochement du matériau de son état caoutchoutique, même pour des sollicitations à température ambiante, en raison de la chute de la T_g causée par la plastification (le PLA étant faiblement cristallin).

Exemple : des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) font état d'une T_g de 41 °C et de 32 °C pour le PLA additionné de 10 % et 15 % en masse de TBC, respectivement (contre 61 °C pour le PLA non plastifié) [3]. En termes de propriétés mécaniques, la rigidité du PLA en traction à 1 mm/min chute de 2,94 GPa à 1,71 GPa et à moins de 0,5 GPa à 10 et 15 % de TBC, respectivement [3], ce qui rend ces mélanges incompatibles avec une utilisation dans des pièces techniques fortement sollicitées mécaniquement.

2.1.2 Ajout de nodules élastomères « modificateurs d'impact »

Si les plastifiants permettent plutôt d'agir sur la ductilité d'un polymère au sens de la déformation à rupture en traction, grâce à un accroissement de la mobilité des chaînes polymères de la phase amorphe, les **modificateurs d'impact (MI)** ont pour objectif principal, comme leur nom l'indique, d'améliorer la résilience du matériau. Les MI sont des micronodules (taille moyenne de 0.1 à 1 µm), généralement élastomères, immiscibles avec la matrice à modifier dont la présence va complexifier le parcours des microfissures jusqu'à rupture et ainsi augmenter la résilience (grâce à l'augmentation de l'énergie dissipée à l'impact).

Les MI étant immiscibles avec la matrice à modifier ils n'ont que très peu d'influence sur T_g , ce qui constitue une différence majeure par rapport à la plastification. Certains MI peuvent aussi avoir une action positive sur la ductilité en traction qui s'accompagne d'une diminution de la rigidité généralement plus modérée que par plastification. L'efficacité d'un MI, et donc le choix du composé le plus efficace, dépend de son immiscibilité avec la matrice à modifier, de l'adhésion interfaciale entre les nodules et la matrice et de sa stabilité ther-

mique sous les températures utilisées pour la mise en forme du polymère à modifier.

De nombreux MI ont été étudiés pour le PLA [11]. Parmi les pistes existantes, le *Biomax® Strong* (BS – Dupont) est un copolymère d'éthylène spécialement conçu pour modifier le PLA à l'impact. Ainsi, l'ajout de 10 % en masse de BS 100 (BS de grade 100) au PLA a permis une augmentation de la résilience (impact Izod sur éprouvettes entaillées) de 2,7 à 16,5 kJ/m² (soit un accroissement d'un facteur de 3,9) [5] et l'ajout de 17 % en masse de BS de grade 120 une augmentation à 24 kJ/m² (facteur de 8,9) [2].

En plus d'accroître la résilience du PLA, l'ajout de BS s'est également avéré positif pour la ductilité en traction du PLA, comme on peut le constater dans le tableau 3. Toutefois, l'efficacité du BS dépend fortement du procédé de mise en forme car les conditions opératoires, et notamment le cisaillement du mélange fondu, ont une grande influence sur la taille des nodules élastomères et par ricochet sur les propriétés mécaniques du matériau. Ainsi, si le matériau est obtenu par un procédé industrialisé (§ 3), l'allongement relatif à la rupture (A %) du PLA-17%BS120 n'est « plus » que triplé par rapport au PLA seul en traction à 1 mm/min [12] alors qu'il était multiplié par 53 pour une mise en forme en laboratoire (mélangeur interne de type Brabender et mini-injecteuse DSM [2] – tableau 3). Toujours pour le procédé industriel, A % est multiplié par 4,8 à 10 mm/min (2,7 à 12,9 %) et, de façon intéressante, le niveau de ductilité du PLA-17%BS120 se maintient pour des vitesses de traction plus élevées (de 11 à 17 % à 100 mm/min, 100 mm/s et 1 m/s [12] – aucun essai réalisé sur le PLA seul à ces vitesses).

Tout comme après plastification, le gain en résilience et ductilité apporté par l'ajout de MI se traduit par une baisse de la rigidité et de la résistance du matériau (tableau 3). Toutefois, contrairement à la plastification, l'ajout de *Biomax® Strong* n'a aucune influence sur les températures T_g et HDT du PLA, notamment en raison de l'immiscibilité des nodules élastomères dans la matrice PLA [2].

2.1.3 Renfort par nanocharges

Une **nanocharge** est un élément non miscible avec la matrice de base dont au moins une des dimensions est de l'ordre de quelques nanomètres et dont l'addition conduit à la formation d'un nanocomposite. On trouve ainsi des nanocharges sphériques, de type plaquettes ou des nanotubes, par exemple.

De très nombreux travaux de recherche concernent la production de nanocomposites à partir de PLA [13]. La nature des nanocharges incorporées dépend des propriétés visées. Du point de vue des propriétés mécaniques, l'ajout de nanocharges vise généralement à accroître la résistance et la rigidité du matériau. Les nanocharges peuvent aussi avoir un effet nucléant favorisant la cristallisation du polymère, ce qui peut dans certains cas améliorer ses propriétés thermiques et la mise en œuvre par injection. Pour des applications dans le secteur automobile, il est intéressant de souligner que l'ajout de nanocharges au PLA peut également accroître sa résistance au feu en permettant la formation d'une couche isolante à la surface du matériau lors de sa combustion [14] [15].

Dans la stratégie d'enrichissement progressif des compositions présentée dans cet article, l'ajout de nanocharges a été testé principalement pour contrebalancer l'effet de la plastifi-

Tableau 3 – Évolution de certaines caractéristiques mécaniques du PLA-17%BS120 par rapport au PLA seul et influence du procédé de mise en forme

Procédé de mise en forme	Résilience ⁽¹⁾	Ductilité ⁽²⁾	Rigidité ⁽³⁾	Résistance ⁽⁴⁾
Laboratoire [2]	Multipliée par 8,9 (2,7 à 24 kJ/m ²)	Multipliée par 53 (2,8 à 148 %)	Multipliée par 0,65	Multipliée par 0,78
Industrialisé [12]	Non testée	Multipliée par 3,1 (2,3 à 7,2 %)	Multipliée par 0,72	Multipliée par 0,50

(1) Résilience Izod sur éprouvettes entaillées (ISO 180)
 (2) Allongement à la rupture (A %) en traction à 1 mm/min
 (3) Traction à 1 mm/min
 (4) Contrainte maximale en traction à 1 mm/min

cation et/ou de l'ajout de MI qui entraîne(nt) une diminution de la rigidité et de la résistance du PLA. L'accent a été mis sur des nanocharges d'argile naturelle [3] [5] pour maximiser la part d'origine biosourcée des compositions. Parmi les nanocharges biosourcées étudiées, les **nanotubes halloysite HNT** (argile de composition proche de la kaolinite) présentent de nombreux atouts, comme de hautes résistance mécanique et stabilité thermique [16]. Un atout majeur par rapport à d'autres nano-argiles, comme les structures en couche de silicates, OMLS (*Organo-modified layered silicates*) de type plaquettes de montmorillonite, est qu'une bonne dispersion des HNT dans une matrice polymère peut être obtenue sans recourir à des traitements potentiellement complexes et coûteux (et souvent difficilement transposables à l'échelle industrielle). Par exemple, il est nécessaire d'exfolier les renforts de type OMLS pour séparer les différentes couches et permettre une dispersion homogène dans la matrice PLA, sans quoi de bonnes propriétés mécaniques ne peuvent être obtenues. Au contraire, les HNT sont très facilement dispersibles dans la matrice PLA, sans aucun traitement, pour des taux massiques pouvant aller jusqu'à 9 % [3]. On peut noter que des quantités plus importantes peuvent être incorporées mais une bonne dispersion nécessite alors de mettre en œuvre des traitements de surface des nanotubes pour limiter les agrégats [17] [18]. Les résultats présentés ici ont été obtenus pour des HNT incorporés à 9 % en masse dans des matrices PLA ou PLA-TBC sans aucun prétraitement, dans la volonté de simplifier au maximum le procédé de mise en forme dans un objectif d'industrialisa-

tion, tout en obtenant une dispersion satisfaisante [3]. Ainsi, tous les constituants sont simplement introduits simultanément dans un mélangeur (200 °C – 30 puis 70 tr/min), puis les plaques d'échantillon sont formées par moulage par injection [3].

Du point de vue des propriétés mécaniques, l'addition de 9 % de HNT au PLA (**composition PLAN9**) est neutre pour la rigidité en traction, la déformation à rupture en traction et la résilience et est défavorable à la résistance en traction, comme indiqué dans le tableau 4. En revanche, la formation de ce nanocomposite est bénéfique pour les propriétés en flexion 3 points. L'ajout de HNT a une influence négligeable sur T_g (63 °C vs 61 °C pour le PLA) et sur le taux de cristallinité (5,5 % vs 4,3 %, mesuré par DSC après seconde chauffe) [3]. Les HNT ne sont donc pas de bons agents nucléants du PLA (pour ces conditions opératoires et le grade de PLA utilisé).

Comme déjà précisé, l'intérêt de la formation de nanocomposites PLA-HNT pour des applications automobiles serait donc plutôt de contrebalancer la chute de résistance et de rigidité du PLA liée à la plastification, par exemple, tout en conservant une ductilité accrue. Des **compositions ternaires PLA-TBC-9%HNT** ont été testées pour des teneurs massiques en TBC de 10 à 15 % [3]. Seuls les résultats à 10 % de TBC sont présentés ici car les teneurs supérieures conduisent à de trop faibles propriétés mécaniques pour des applications techniques. L'ajout de nanocharges HNT au polymère plastifié (PLAP10) pour former le nanocomposite **PLAP10N9** a un effet bénéfique sur les rigidités en traction

Tableau 4 – Influence sur les caractéristiques mécaniques de l'ajout de 9 % de HNT au PLA (nanocomposite PLAN9) [3]. Évolutions calculées entre les propriétés de PLAN9 et celles du PLA

Traction uniaxiale		
Rigidité	Déformation à la rupture	Résistance
Neutre +1,7 % et +1,4 % à 1 et 10 mm/min, respectivement	Neutre Les deux matériaux sont fragiles	Défavorable -18,5 % et -22 % à 1 et 10 mm/min, respectivement
Flexion 3 points ISO 178 (2 mm/min)		
Module	Résistance	
Favorable +24,6 % (3,5 à 4,36 GPa)	Favorable +10,6 % (94 à 104 MPa)	
Résilience Izod ISO 180		
Neutre +7,4 % (de 2,7 à 2,9 kJ/m ²)		

Tableau 5 – Caractéristiques mécaniques du nanocomposite PLAP10N9 [3]

Caractéristiques mécaniques	Valeur moyenne	Écart vs. PLAP10 (%)	Écart vs. PLAN9 (%)	Écart vs. PLA (%)	Rappel : écart PLAP10 vs PLA (%)
Traction ⁽¹⁾ à 1 mm/min – Module	2,15 GPa	+25,7	-28,1	-26,9	-41,8
Traction ⁽¹⁾ 1 mm/min – Résistance	26,7 MPa	-12,6	-42	-52,7	-45,9
Traction ⁽¹⁾ à 10 mm/min – Module	2,88 GPa	+24,1	-3	-1,7	-20,8
Traction ⁽¹⁾ à 10 mm/min – Résistance	36,9 MPa	-23,6	-28,9	-45	-28,1
Flexion 3 points ISO 178 – Module	3,23 GPa	+7,7	-25,9	-7,7	-14,3
Flexion 3 points ISO 178 – Résistance	61 MPa	-6,2	-41,3	-35,1	-30,9
Résilience ISO 180 (23 °C)	3,2 kJ/m ²	+6,7	+10,3	+18,5	+11,1

(1) Éprouvettes à rayon non normalisées [3]

et flexion (module de flexion comparable à celui du PLA) ainsi que sur la résilience (tableau 5 [3]). En revanche, cela a un effet défavorable sur les résistances en traction et, plus modérément, en flexion. Une explication pourrait être la présence d'agrégats de nanotubes, bien que non constatée sur les quelques observations réalisées au microscope électronique à balayage (on rappelle que les HNT n'ont subi aucun traitement pour ces tests). Il est alors probable que la résistance du nanocomposite soit sensiblement accrue après des traitements de compatibilisation, comme par exemple avec des composés silanes [16] [17]. Le PLAP10N9 montre une très haute ductilité en traction à 1 mm/min (comparable à celle du PLAP10, sans rupture des éprouvettes en 55 mm de déplacement de la traverse), qui reste relativement élevée à 10 mm/min (plus de 50 % d'allongement relatif à rupture) alors que le PLAP10 redevient fragile à cette vitesse de sollicitation. Il est envisageable que la présence des nanoparticules contraigne les molécules de TBC au sein des chaînes PLA et favorise ainsi la stabilité du matériau. Le vieillissement de ces compositions n'a pas été étudié mais il serait intéressant de voir si la présence des nanotubes peut freiner la migration du plastifiant. Les analyses DSC confirment que l'ajout des nanotubes n'a pas d'action sur la T_g (40 °C pour PLAP10N9 vs 41 °C pour PLAP10). En revanche, elles induisent un certain effet nucléant des compositions plastifiées qui n'avait pas été observé sur le PLAN9. Ainsi, PLAP10N9 présente une température de cristallisation inférieure à PLAP10 au cours du refroidissement depuis l'état fondu et le taux de cristallinité atteint 31,7 % (contre 25 % pour PLAP10). On peut noter que cette tendance n'est plus observée pour des taux de TBC supérieurs (taux de cristallinité de 34,7 % pour PLA-15%TBC-9%HNT contre 39,2 % pour PLA-15%TBC). Il est possible qu'à haut taux de plastifiant, une partie des molécules soient « emprisonnées » par les nanotubes, ce qui limiterait la mobilité des chaînes et donc ralentirait la cinétique de cristallisation.

2.1.4 Bilan

Les pistes de recherche évoquées dans les paragraphes précédents mettent en avant la possibilité d'ajuster les propriétés mécaniques de compositions à base de PLA en agissant sur le choix des additifs (plastifiant, modificateur d'impact, nanocharges, notamment) et sur leur teneur. Bien souvent, un compromis doit être établi, en fonction des applications techniques visées, car l'amélioration d'une propriété donnée est généralement contrebalancée par la dégradation d'une autre (par exemple, ductilité vs rigidité).

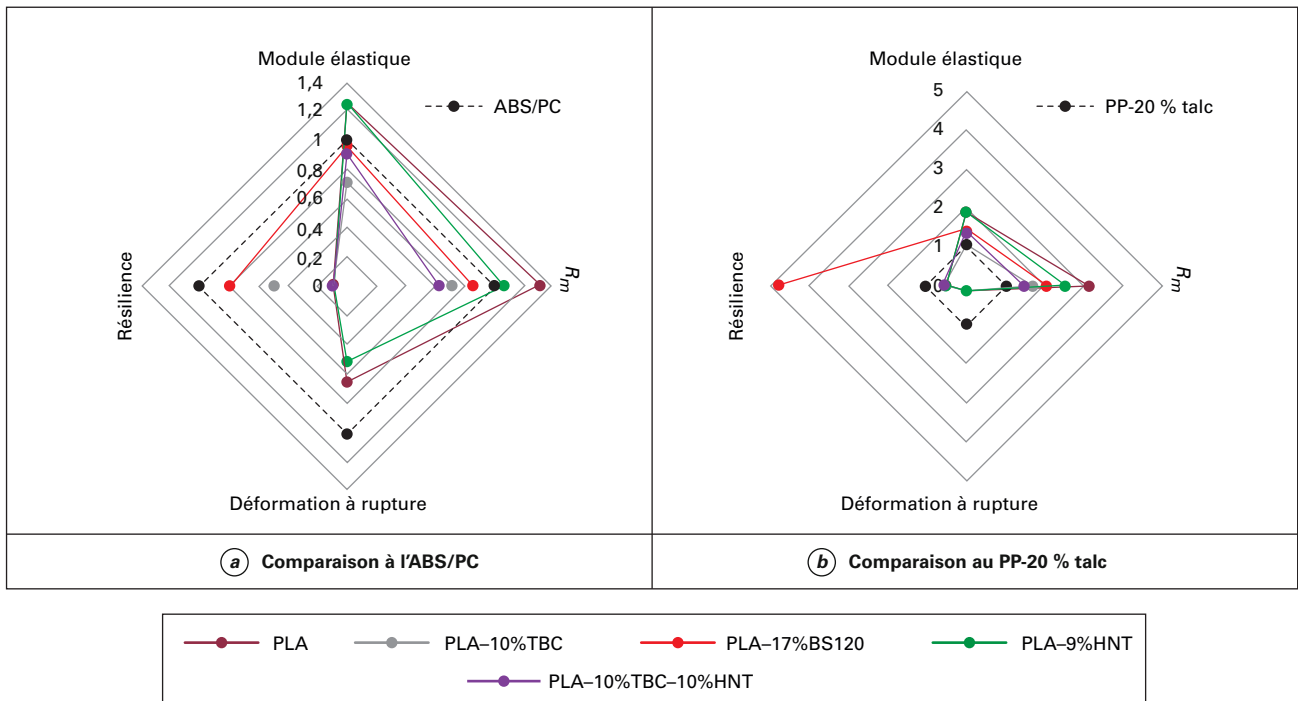
La figure 2 [3] [28] permet de comparer quelques propriétés mécaniques des compositions à base de PLA (procédé de type laboratoire pour le PLA-17%BS120) à celles de l'ABS/PC et du PP-20%talc (tableau 1). Chaque composition fait état de « points forts » ou de « points faibles » vis-à-vis de ces matériaux de référence pétrosourcés, la plus grande différence restant la résilience, globalement faible, sauf en présence de MI (BS120).

Toutefois, aucune des pistes étudiées n'a permis d'améliorer sensiblement les propriétés thermiques du PLA, en particulier en termes de *HDT* (sous-réserve pour PLAP10 et PLAP10N9 car la *HDT* n'a pas été testée). Ce constat a conduit à réorienter les développements vers l'utilisation d'une matrice non plus 100 % PLA mais composée d'un mélange avec un autre polymère à hautes propriétés thermiques, en l'occurrence le PMMA (polyméthacrylate de méthyle).

2.2 Optimisation des propriétés d'un mélange ternaire PLA/PMMA-MI

Les pistes évoquées précédemment, bien que non exhaustives, ont mis en évidence la difficulté d'améliorer les propriétés thermiques du PLA par des additifs, tout en conservant de hautes propriétés mécaniques. Des solutions de type recuit peuvent aboutir à un accroissement de la stabilité thermique [19] mais ne sont pas compatibles avec les hautes cadences de production propres au secteur automobile. En revanche, une solution facile à mettre en œuvre et économiquement viable, avec des outils de production « classiques », comme le moulage par injection, peut consister à allier le PLA à un autre polymère pour former une matrice de base de plus haute stabilité thermique.

Les critères de sélection de ce polymère sont sa disponibilité en quantité et à coût abordable, sa capacité à être mis en forme par moulage par injection et la possibilité de former des mélanges miscibles avec le PLA. Cette propriété est en effet indispensable pour obtenir un mélange avec des propriétés thermiques supérieures à celle du PLA (en l'absence de miscibilité, chaque phase amorphe conserverait la même T_g , la même température de dégradation etc. et donc les propriétés thermiques du mélange ne seraient pas améliorées par rapport à celles du PLA). Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est alors un candidat potentiel de par sa haute miscibilité avec le PLA [20] et ses bonnes propriétés thermomécaniques (tableau 1). Il a été démontré que les mélanges miscibles PLA/PMMA présentent des propriétés thermiques, notamment en termes de T_g , intermé-



R_m est la résistance en traction. Par souci de clarté, les rapports de déformation à rupture pour le PLA - 17 % BS et le PLA - 10 % TBC ne sont pas représentés (très hautes valeurs)

Figure 2 – Propriétés mécaniques (traction à 1 mm/min et résilience ISO 180) des compositions à base de PLA adimensionnées par celles de l'ABS/PC [12] [27] et du PP-20%talca [3] [28]

dières entre celles du PLA et celles du PMMA, en corrélation directe avec le taux de PMMA (loi de mélange simple) [20]. Toutefois, les deux polymères étant fragiles (5,5 % de déformation à la rupture en traction [15] à 5 mm/min pour le PMMA), le mélange doit être modifié pour accroître son énergie de déformation (c'est-à-dire sa ductilité) en vue d'applications automobiles.

L'expérience acquise au sein des laboratoires SMPC et LAMIH à travers les exemples présentés dans le paragraphe 2.1 incite à laisser de côté la solution d'une plastification, trop néfaste pour la T_g et la rigidité et conduisant à une instabilité des propriétés sur le long terme (migration du plastifiant). En revanche, l'ajout d'un modificateur d'impact MI sous forme de nodules dispersés dans la matrice est une piste prometteuse.

Des tests menés en interne sur 7 MI différents, d'origine biosourcée ou non [19], ont permis de sélectionner le *Bio-max® Strong 120* (BS - Dupont) avec une teneur massique fixée à 17 % de la masse totale. En effet, la composition ternaire PLA/PMMA-17%BS120 présentait les meilleures propriétés en traction (rigidité, résistance et allongement à rupture) et la plus haute résilience. Au préalable, l'immiscibilité du BS120 avec le PMMA avait été établie (déjà vérifiée pour le PLA). L'optimisation du taux de PMMA dans la matrice s'est ensuite basée sur la recherche du meilleur compromis entre

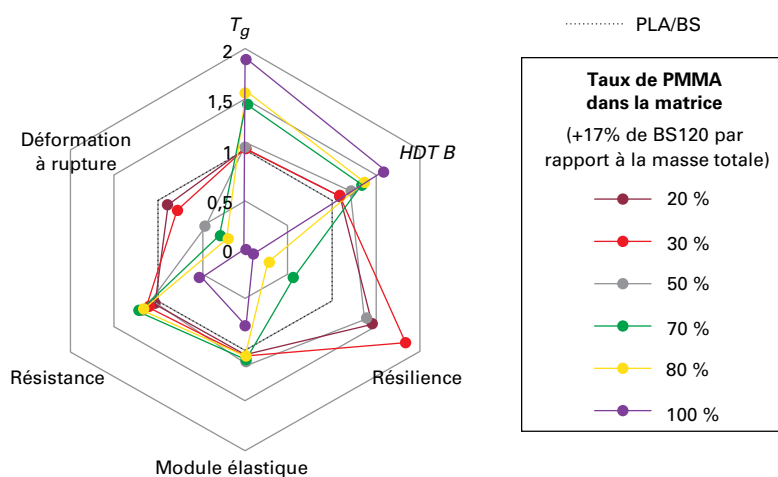
propriétés thermiques (T_g et HDT) et mécaniques (résilience, résistance, rigidité et déformation à rupture en traction uniaxiale), tout en conservant la part la plus élevée possible de matériau biosourcé (c'est-à-dire de PLA) dans la composition (tableau 6 et figure 3) [2]. Le matériau sélectionné est une matrice PLA-70%/PMMA30% additionnée de 17%BS120.

On a donc pu constater que l'incorporation de PMMA au sein de la matrice permettait d'accroître les températures T_g et HDT du matériau, en corrélation directe avec le taux de PMMA. Toutefois, même à très haut taux de PMMA, les HDT B mesurées (tableau 6 et figure 3) restent inférieures aux standards automobiles (HDT A au moins supérieure à 80 °C, et par nature inférieure à la HDT B).

Les pistes de recherche pour l'amélioration des propriétés thermiques sont très nombreuses. Néanmoins, avant d'investir ces solutions, il est important de vérifier que la composition ternaire PLA70%/PMMA30%-17%BS120, jusqu'ici produite à l'échelle laboratoire, conserve des propriétés mécaniques tout aussi attractives (et des propriétés thermiques au moins égales) après un *scale-up* du procédé de fabrication à l'échelle industrielle le plus simple possible. En particulier, on a déjà pu voir que les conditions opératoires avaient une très forte influence sur la morphologie des nodules élastomères du BS120 et donc sur les propriétés mécaniques du matériau (§ 2.1.2).

Tableau 6 – Caractéristiques thermomécaniques du PLA/PMMA-17%BS120 en fonction du taux de PMMA dans la matrice (matériau produit à l'échelle laboratoire) [2]

Taux de PMMA dans la matrice (%)	T_g (°C)	HDT B (°C)	Résilience (kJ/m ²)	Traction à 1 mm/min		
				Module élastique (GPa)	Résistance (MPa)	Allongement à la rupture (%)
0	61,6	53	24	2,3	44	148
20	61,8	57	35	2,4	46	133
30	62,8	58	44	2,5	49	116
50	66	63	33	2,6	52	66
70	89	70	13	2,5	53	44
80	97	72	6	2,4	52	33
100	117	84	2	1,7	23	2

**Figure 3 – Exemples de propriétés thermomécaniques du PLA/PMMA-17%BS120 en fonction du taux de PMMA dans la matrice, adimensionnées par celles du PLA-17%BS120 (traction à 1 mm/min)**

3. Vers l'industrialisation de la composition PLA70%/PMMA30%-17%BS120

3.1 Adaptation du procédé de mise en forme

Dans une démarche de transposition d'un procédé « laboratoire » vers un procédé industriel (*scale-up*), ce sont les modifications des paramètres d'extrusion qui ont potentiellement le plus d'influence sur les propriétés finales du matériau (les paramètres d'injection pouvant être globalement conservés d'une échelle à l'autre). L'extrudeuse de type industriel utilisée est une bi-vis à co-rotation *Leistritz ZSE*. On peut noter que le profil de la vis peut avoir une influence sur les propriétés du matériau extrudé. Toutefois, ce point n'a pas été étudié. Le « *scale-up* » de la phase d'extrusion s'est concentré sur l'optimisation du débit d'alimentation

(3 composés introduits simultanément) et de la vitesse de rotation de la vis. Pour y parvenir, des compositions ternaires PLA/PMMA-BS ont été extrudées avec des vitesses de rotation de vis et des débits d'alimentation variant de 50 à 200 tr/min et de 0,6 à 4 kg/h, respectivement. On constate une corrélation directe entre l'augmentation de la vitesse de rotation des vis (c'est-à-dire l'augmentation du cisaillement du mélange fondu) et la diminution de la résilience des compositions. La vitesse de vis est donc fixée à 50 tr/min. De même, la résilience diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation (c'est-à-dire avec la diminution du temps de séjour). Cependant, des débits inférieurs à 1,5 kg/h conduisent à des temps de séjour supérieurs à 5 min, ce qui n'est pas compatible avec les productions à haute cadence du secteur automobile. La vitesse d'alimentation optimale a donc été fixée à 1,5 kg/h.

Avec les paramètres retenus (50 tr/min, 1,5 kg/h), la résilience du PLA70%/PMMA30%-17%BS120 est de 18,2 kJ/m².

Comme déjà souligné, cette valeur est inférieure à celle obtenue pour le matériau issu du procédé en « laboratoire » (44 kJ/m^2) en raison de la dépendance de la morphologie des nodules élastomères aux conditions de cisaillement du mélange fondu au cours de l'extrusion. Il est aussi apparu qu'une diminution du temps de séjour dans l'extrudeuse conduisait à une taille de nodule globalement plus élevée mais aussi plus dispersée. Il est aussi possible que cette diminution conduise à des réactions chimiques incomplètes (extrusion réactive, par exemple création de liaisons entre les groupes hydroxyles terminaux du PLA et les fonctions réactives du BS120) [12]. 25 kg de PLA70%/PMMA30%-17%BS120 ont ainsi été extrudés puis découpés en granulés. Après étuvage, ces granulés ont été injectés sous forme de plaques sur presse industrielle. Un procédé similaire a été utilisé pour la fabrication de plaques d'ABS/PC (seule la température d'injection a été modifiée).

3.2 Propriétés mécaniques en traction sur une large gamme de vitesse de déformation

Des tests de traction uniaxiale ont été réalisés à température ambiante sur le PLA70%/PMMA30%-17%BS120 (ci-après dénommé PLA/PMMA-BS) et l'ABS/PC en conditions de chargement quasi-statiques (vitesse de traction de 1, 10 et 100 mm/min, soit une vitesse de déformation moyenne sur la zone utile de $5,5 \cdot 10^{-4}$, $5,5 \cdot 10^{-3}$ et $5,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) et dynamiques (vitesse de traction de 0,1 et 1 m/s, soit une vitesse de déformation moyenne sur la zone utile de 5 et 50 s^{-1}) [12]. Ils ont d'abord mis en évidence l'excellente répétabilité du comportement des matériaux, ce qui valide les conditions de mise en forme. Le PLA/PMMA-BS présente de hautes propriétés mécaniques (figure 4 et figure 5), souvent supérieures à celles de l'ABS/PC (sauf en termes de résistance), sur la large gamme de vitesse de déformation étudiée. En particulier, on peut souligner la haute énergie volumique de

déformation du matériau (alors que le PLA est fragile), ce qui le rend particulièrement attractif pour des pièces soumises au crash ou à l'impact.

On peut noter que par rapport au matériau produit à l'échelle laboratoire (tableau 6, à 30 % de PMMA), la rigidité du PLA/PMMA-BS « industriel » est similaire et la résistance est diminuée de 12 MPa. Les allongements à rupture ne sont pas comparables directement (conditions de mesure de la déformation et géométrie des éprouvettes différentes).

3.3 Propriétés en traction à température proche de la transition vitreuse

Les tests à température ambiante ont mis en évidence l'adéquation du comportement mécanique du PLA/PMMA-BS avec une utilisation dans des applications techniques avec sollicitations sévères du type crash ou impact. Toutefois, la faible T_g du matériau (environ $62 \text{ }^\circ\text{C}$) entraîne une modification de son comportement mécanique pour des températures de tests relativement faibles (à partir de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ environ), la phase amorphe devenant progressivement caoutchoutique à l'approche de T_g . La figure 6 montre l'évolution du comportement mécanique en traction uniaxiale à 10 mm/min du PLA/PMMA-BS et de l'ABS/PC entre des tests à température ambiante et à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (comportement moyen sur 5 essais) [21]. Bien que sa T_g soit très supérieure (environ $125 \text{ }^\circ\text{C}$), le comportement de l'ABS/PC, très peu dispersif, est affecté par la mise en température (rigidité de 2,06 GPa vs. 2,45 GPa à température ambiante; résistance de 37,8 MPa vs. 47,1 MPa). Toutefois, cet adoucissement demeure modéré en comparaison de celui du PLA/PMMA-BS : baisse de la rigidité à 1,32 GPa en moyenne (vs. 2,46 GPa à température ambiante) et de la résistance à 20,1 MPa en moyenne (vs. 38 MPa) mais spectaculaire accroissement de la ductilité, sous l'effet de la « caoutchoutisation » partielle de la phase amorphe, puisque les éprouvettes ne rompent pas en 55 mm de déplacement du mors ($A \% > 183 \%$). Il est important de

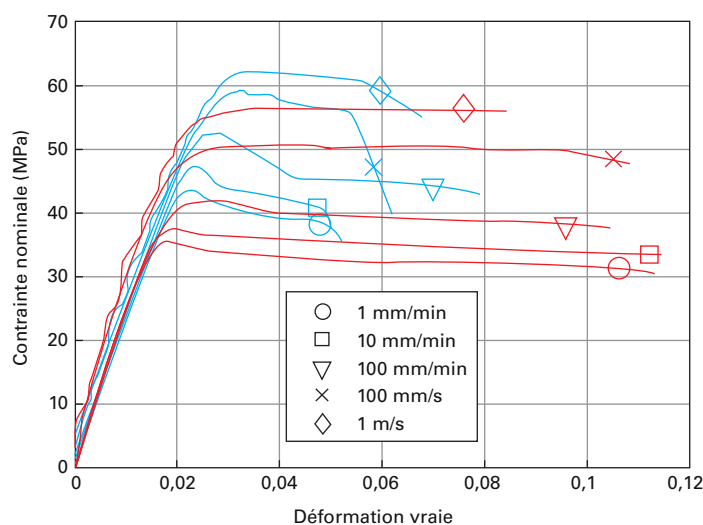


Figure 4 – Comportement en traction sur une large gamme de vitesse de déformation du PLA/PMMA-BS (en rouge) et de l'ABS/PC (en bleu)

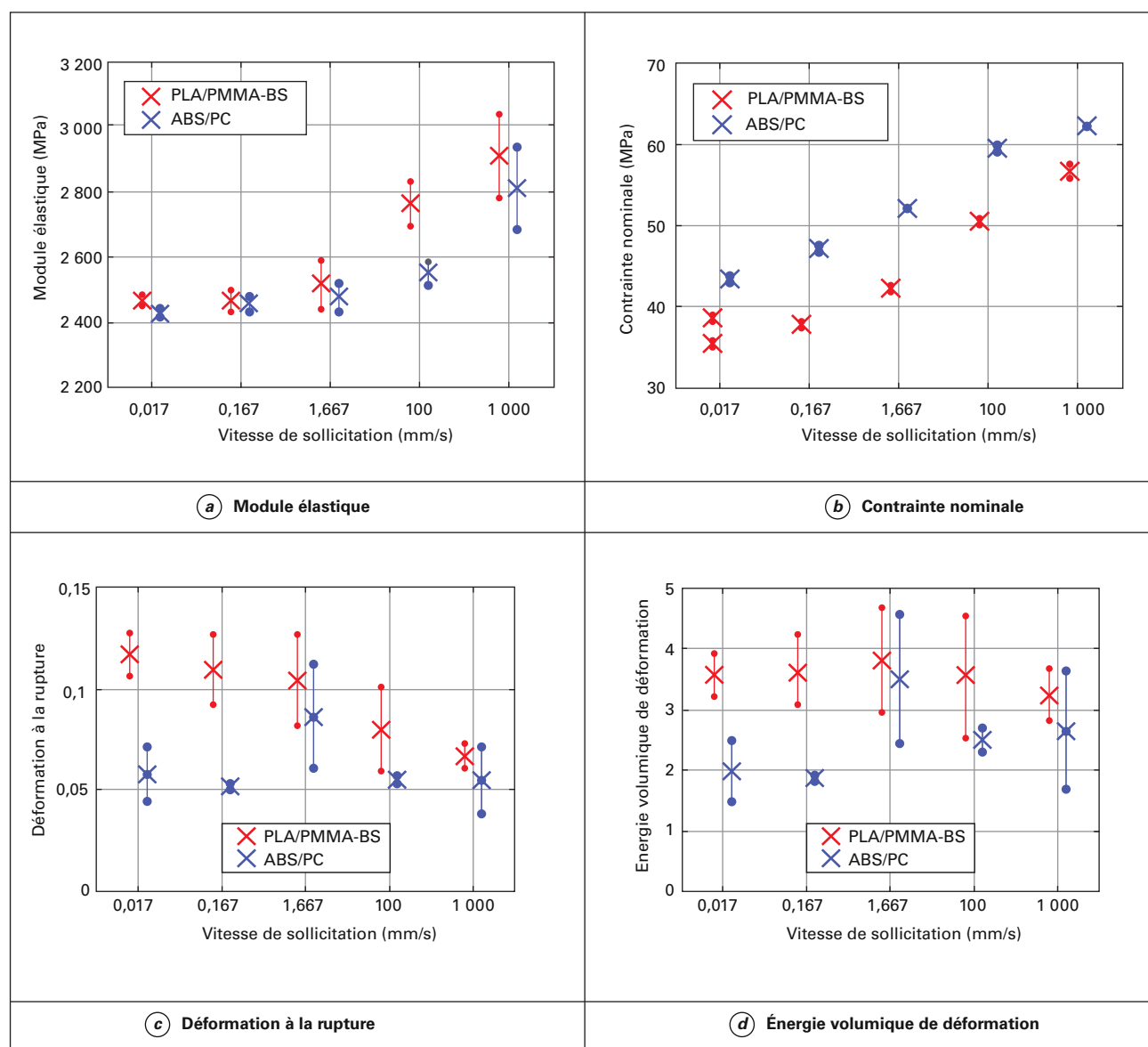


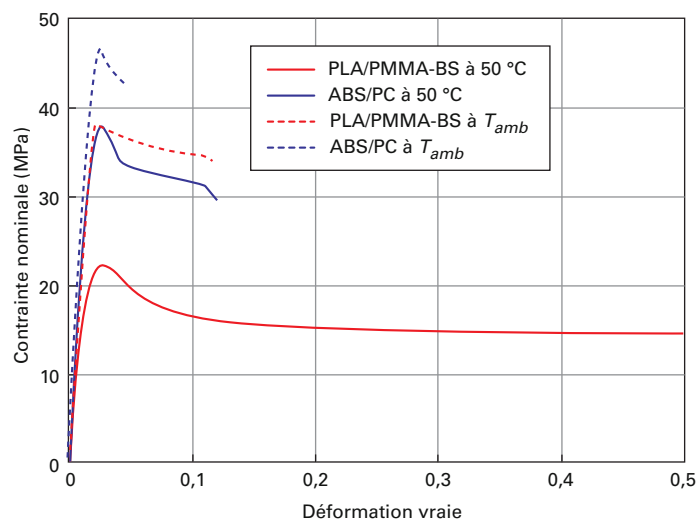
Figure 5 – Comparaison des propriétés en traction du PLA/PMMA-BS et de l'ABS/PC sur une large gamme de vitesse de déformation

remarquer que ces propriétés mécaniques moyennes restent attractives, par exemple par rapport à un PP chargé talc qui présente (à température ambiante) des résistance et rigidité similaires. Le frein à une utilisation du PLA/PMMA-BS à température plus élevée réside en réalité plus dans la dispersion du comportement, observée ici sur 5 éprouvettes (figure 7). Des analyses DSC complémentaires [21] ont permis d'expliquer cette dispersion par de légères variations de T_g et du taux de cristallinité dans les éprouvettes (par exemple 66 °C et 18 %, respectivement, pour l'éprouvette présentant les plus faibles propriétés mécaniques, contre 71 °C et 20 %, respective-

ment, pour l'éprouvette présentant les plus hautes propriétés mécaniques). Logiquement, le comportement d'un matériau de plus haute cristallinité (taux de phase amorphe plus faible) et présentant une T_g plus élevée est moins affecté par une hausse modérée de la température.

3.4 Propriétés viscoélastiques

Pour compléter la caractérisation du comportement de la composition PLA/PMMA-BS, des essais DMA (cycles de charge-décharge de faible amplitude) ont été réalisés à des fré-



Courbe tronquée pour le PLA/PMMA-BS à 50 °C (éprouvette non rompue pour le déplacement maximal du mors de la machine de traction, ce qui correspond à un allongement relatif à la rupture supérieur à 183 %).

Figure 6 – Comportement en traction à 10 mm/min du PLA/PMMA-BS et de l’ABS/PC à température ambiante et à 50 °C

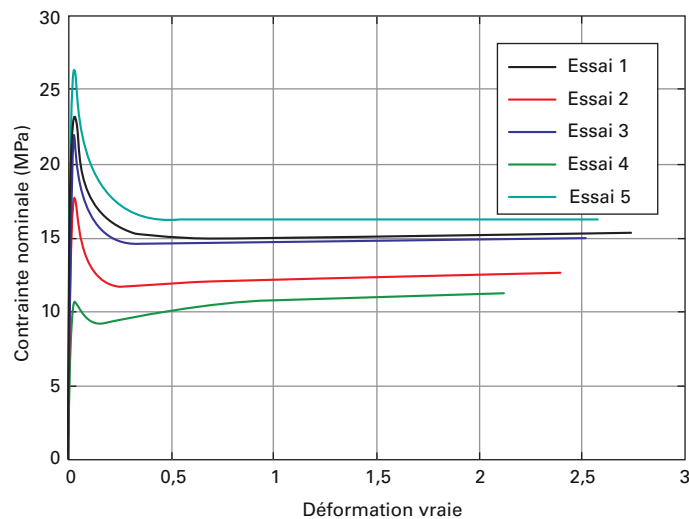


Figure 7 – Dispersion du comportement du PLA/PMMA-BS en traction à 10 mm/min et 50 °C

quences variant de 0,01 à 30 Hz, à température fixée à 20 °C, 40 °C, 50 °C ou 60 °C [21]. La figure 8 permet de comparer les modules de stockage du PLA/PMMA-BS et de l’ABS/PC en fonction de la fréquence et de la température. Elle

met une nouvelle fois en avant le bon comportement mécanique du PLA/PMMA-BS jusqu’à 50 °C mais aussi l’effondrement de la rigidité du matériau lorsqu’il est testé à une température proche de sa T_g (environ 62 °C).

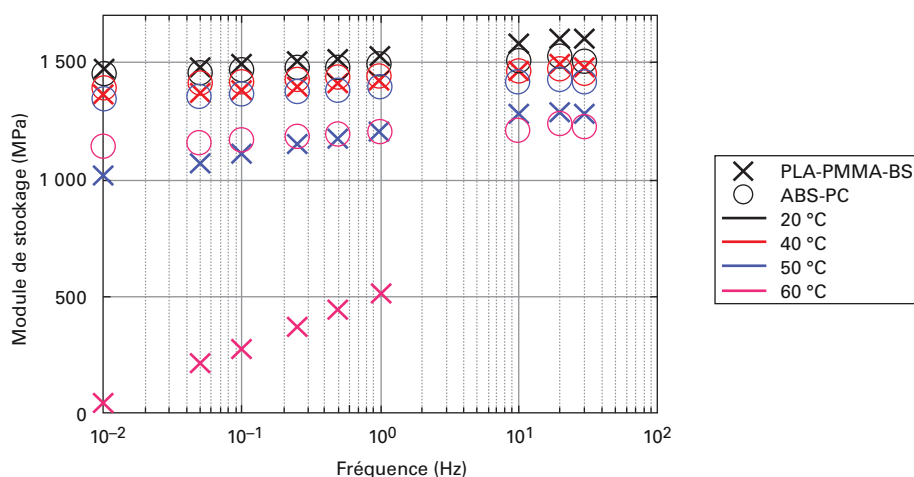


Figure 8 – Essais DMA : module de stockage du PLA/PMMA-BS et de l'ABS/PC en fonction de la fréquence des cycles et de la température

3.5 Bilan

La composition ternaire PLA70%/PMMA30%-17%BS120 développée possède des propriétés mécaniques en tout point compatibles avec une utilisation dans des pièces techniques fortement sollicitée mécaniquement, grâce notamment à de hautes rigidité, résistance et énergie de déformation sur une large gamme de vitesse de déformation. Toutefois, la stabilité thermique du matériau reste insuffisante pour des applications automobiles. Les efforts de recherche actuels se concentrent donc autour de pistes d'accroissement des températures T_g et HDT.

4. Perspectives et évolutions

L'amélioration de la stabilité thermique du matériau peut être envisagée selon différentes pistes. L'une d'elles repose sur l'augmentation de la cristallinité des compositions à base de PLA et/ou de la vitesse de cristallisation. En effet, on a pu voir dans le paragraphe 3.3 qu'une augmentation, même modérée, du taux de cristallinité permettait de limiter l'adoucissement du comportement avec la température. Un recuit du matériau permet un fort accroissement de sa cristallinité, mais reste incompatible avec une production en cycles courts pour l'automobile [19]. L'incorporation de stéréocomplexes PLLA-PDLA au sein de la matrice peut aussi permettre d'augmenter la cristallinité du matériau. Toutefois, les travaux des laboratoires LAMIH et SMPC sur ce point n'ont pas permis d'accroître significativement la HDT et ont surtout mis en évidence une très forte sensibilité au procédé de mise en forme qui apparaît difficilement transposable à l'échelle industrielle [19]. En revanche, la formation de nanocomposites avec l'ajout de nanorenforts couplés à des d'agents favorisant la nucléation du PLA constitue une piste intéressante (par exemple nanoparticules de silice et éthylène bis-stearamide [22] [24]).

Enfin, même si cette piste sort du cadre de cet article, l'incorporation de fibres de verre [24] ou d'origine végétale [25] [26] au matériau permet généralement un très fort accroissement de sa HDT. Toutefois, cela se traduit générale-

ment par un comportement fragile. Une nouvelle fois, l'optimisation des propriétés thermomécaniques de matériaux à base de PLA doit donc se faire sur la base d'un compromis défini en fonction des applications visées.

5. Glossaire

Analyse Mécanique Dynamique AMD ; Dynamic Mechanical Analysis DMA

Technique permettant de mesurer les propriétés viscoélastiques d'un matériau (modules de perte et de stockage et facteur de perte), à partir d'essais cycliques charge/décharge de faible amplitude, en traction ou flexion, à fréquence variable, à température fixée. L'Analyse Mécanique-Thermique Dynamique (*Dynamic Mechanical Thermal Analysis* (DMTA) inclut une variation de la température, généralement à fréquence fixée.

Calorimétrie Différentielle à Balayage CDB ; Differential Scanning Calorimetry DSC

Technique d'analyse thermique basée sur la mesure de différence d'échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence au cours de variation de température à vitesse constante (au chauffage et au refroidissement). Elle permet notamment pour des polymères de déterminer la température de transition vitreuse, les températures de fusion et de cristallisation.

Ductility ; ductility

S'évalue généralement par l'allongement relatif A (%) (ou déformation nominale) à la rupture en traction, pour une vitesse de déformation tant que la limite d'élasticité n'est pas atteinte.

Résilience Izod ; Izod resilience

Résistance au choc, mesurée selon la norme ISO180 sur des éprouvettes entaillées, par l'énergie surfacique nécessaire pour rompre le matériau suite à un choc par mouton pendule.

Résistance en traction ; tensile strength

Contrainte vraie (en Pa) mesurée pour une vitesse de déformation donnée.

Rigidité ; rigidity

Module d'élasticité longitudinal ou module d'Young (en Pa) qui est le rapport de la contrainte de traction à la déformation tant que la limite d'élasticité n'est pas atteinte.

Température de fléchissement sous charge ; Heat Deflection Temperature (HDT)

Technique au cours de laquelle une éprouvette rectangulaire est soumise à une flexion 3 points à température variable. La température de fléchissement sous charge est la température

à partir de laquelle la flèche mesurée au centre de l'éprouvette, pour une contrainte imposée constante, dépasse un seuil défini dans la norme ISO 75. Les tests « HDT A » imposent une contrainte de 1,8 MPa, les tests « HDT B » une contrainte de 0,45 MPa.

Température de transition vitreuse ; glass transition temperature

Température à laquelle la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux.

L'acide polylactique (PLA) pour des applications automobiles

par **Delphine NOTTA-CUVIER**

*Maître de Conférences
Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles
et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts,
Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France*

Amani BOUZOUITA

*Chercheur Postdoctoral
Institut Mines Télécom Lille Douai, Département Technologie des Polymères
et Composites & Ingénierie Mécanique (TPCIM), Douai, France*

Jérémy ODENT

*Assistant Docteur
Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Université de Mons, Mons,
Belgique*

Rémi DELILLE

*Ingénieur de Recherche
Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles
et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts,
Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France*

Marius MURARIU

*Chercheur Senior
Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Materia Nova Materials R&D
Centre, Mons, Belgique*

Franck LAURO

*Professeur des Universités
Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles
et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts,
Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France*

Jean-Marie RAQUEZ

*Chercheur Associé FRS-FNRS
Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Université de Mons, Mons,
Belgique*

Grégory HAUGOU

*Maître de Conférences
Laboratoire d'Automatique, de Mécanique et d'Informatique Industrielles
et Humaines (LAMIH) UMR CNRS 8201, Institut Carnot Arts,
Université Polytechnique des Hauts-de-France (UPHF), Valenciennes, France*

et **Philippe DUBOIS**

*Professeur Ordinaire
Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC), Université de Mons, Mons,
Belgique*

Sources bibliographiques

- [1] Directive du Parlement européen et du Conseil. – n° 2000/53/CE du 18 septembre 2000 et actes modificatifs ultérieurs.
- [2] BOUZOUITA (A.) et al. – *Design of highly tough poly(L-lactide)-based ternary blends for automotive applications*. Journal of Applied Polymer Science, vol. 133 (2016).
- [3] NOTTA-CUVIER (D.) et al. – *Tailoring polylactide properties for automotive applications : effects of co-addition of halloysite nanotubes and selected plasticizer*. Macromolecular Materials and Engineering, vol. 300, p. 684-698 (2015).
- [4] LIM (L.T.) et al. – *Processing technologies for poly(lactic acid)*. Progress in Polymer Science, vol. 33, p. 820-852 (2008).
- [5] NOTTA-CUVIER (D.) et al. – *Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications : Effect of addition of designed additives on main mechanical properties*. Polymer Testing, vol. 36, p. 1-9 (2014).
- [6] BOUZOUITA (A.) et al. – *Poly(lactic acid)-based materials for automotive applications*. In Industrial applications of Poly(lactic acid), Advances in Polymer Science, Springer (2017).

- [7] JACOBSEN (S.) et FRITZ (H.G.). – *Plasticizing polylactide – the effect of different plasticizers on the mechanical properties*. Polymer Engineering Science, vol. 39, p. 1303-1310 (1999).
- [8] KFOURY (G.) et al. – *Recent advances in high performance poly(lactide) : from « green » plasticization to super-tough materials via (reactive) compounding*. Frontiers in Chemistry, vol. 1., article 32 (2013).
- [9] SUVOROVA (A.) et al. – *Chemical structure of plasticizers, compatibility of components and phase equilibrium in plasticized cellulose diacetate*. Macromolecular Rapid Communications, vol. 194, p. 1315-1321 (1993).
- [10] MURARIU (M.) et al. – *Poly(lactide) (PLA) designed with desired end-use properties : 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances*. Polymers for Advanced Technologies, vol. 19, p. 636-646 (2008).
- [11] ODENT (J.) et al. – *Highly toughened polylactide-based materials through melt-blending techniques*. In : Biodegradable polyesters. Wiley-VCH, Weinheim, p. 235-274 (2015).
- [12] NOTTA-CUVIER (D.) et al. – *Design of toughened PLA based material for application in structures subjected to severe loading conditions. Part 1. Quasi-static and dynamic tensile tests at ambient temperature*. Polymer Testing, vol. 54, p. 233-243 (2016).
- [13] RAQUEZ (J.M.) et al. – *Poly(lactide) (PLA)-based nanocomposites*. Progress in Polymer Science, vol. 38, p. 1504-1542 (2013).
- [14] CHOW (W.S.) et al. – *Flame retarded poly(lactide) : a review*. Express Polymer Letters, vol. 12, p. 396-417 (2018).
- [15] MURARIU (M.) et al. – *Chapter 21 – Pathways to biodegradable flame retardant polymer (nano)composites*, in : Polymer Green Flame Retardants, C.D. Papaspyrides, P. Kiliaris (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 709-773 (2014).
- [16] DU (M.) et al. – *Newly emerging applications of halloysite nanotubes : a review*. Polymer International, vol. 59, p. 574-582 (2010).
- [17] MURARIU (M.) et al. – *Poly(lactide) (PLA) – Halloysite nanocomposites : Production, Morphology and key-properties*. Journal of Polymers and the Environment, vol. 20, p. 932-943 (2012).
- [18] DE SILVA (R.T.) et al. – *Synthesis and characterisation of poly (lactic acid)/halloysite bio-nanocomposite films*. Journal of Composite Materials, vol. 48, p. 3705-3717 (2013).
- [19] BOUZOUITA (A.). – *Elaboration of Poly(lactide)-based materials for automotive application : Study of structure-process-properties interactions*. Thèse de doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis et de l'Université de Mons (2016).
- [20] SAMUEL (C.) et al. – *PLLA/PMMA blends : A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties ?* Polymer, vol. 54, p. 3931-3939 (2013).
- [21] BOUZOUITA (A.) et al. – *Design of toughened PLA based material for application in structures subjected to severe loading conditions. Part 2 : Quasi-static tensile tests and dynamic mechanical analysis at ambient and moderately high temperature*. Polymer Testing, vol. 57, p. 235-244 (2017).
- [22] MURARIU (M.) et al. – *Recent advances in production of poly(lactide) (PLA) nanocomposites : a versatile method to tune crystallization properties of PLA*. Nanocomposites, vol. 1, p. 71-82 (2015).
- [23] ODENT (J.) et al. – *Crystallization-induced toughness of rubbermodified polylactide : combined effects of biodegradable impact modifier and effective nucleating agent*. Polymers for Advances Technologies, vol. 26, p. 814-822 (2015).
- [24] MURARIU (M.) et DUBOIS (P.). – *PLA composites : From production to properties*. Advanced Drug Delivery Reviews, vol. 107, p. 17-46 (2016).
- [25] AWAL (A.) et al. – *Thermorheological and mechanical properties of cellulose reinforced PLA bio-composites*. Mechanics of Materials, vol. 80, p. 87-95 (2015).
- [26] GAMON (G.) et al. – *Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactide) based biocomposites*. Industrial Crops and Products, vol. 46, p. 173-185 (2013).

À lire également dans nos bases

PENU (C.) et HELOU (M.). – *Acide polylactique (PLA)*. [AM 3 317] Matériaux (2017).

Réglementation

Directive du Parlement européen et du Conseil n° 2000/53/CE du 18 septembre 2000, et actes modificatifs ultérieurs.

Sites Internet

Novodur H801 (Styrolution)

<http://www.ineos-styrolution.com>

Hesta com (LyonDellBasell)

<https://productsafety.lyondellbasell.com>

Plexiglas (Evonik)

<http://www.plexiglas-polymers.com>

GAGNEZ DU TEMPS ET SÉCURISEZ VOS PROJETS EN UTILISANT UNE SOURCE ACTUALISÉE ET FIABLE

Techniques de l'Ingénieur propose la plus importante collection documentaire technique et scientifique en français !

Grâce à vos droits d'accès, retrouvez l'ensemble des **articles et fiches pratiques de votre offre, leurs compléments et mises à jour,** et bénéficiez des **services inclus.**



RÉDIGÉE ET VALIDÉE
PAR DES EXPERTS



MISE À JOUR
PERMANENTE



100 % COMPATIBLE
SUR TOUS SUPPORTS
NUMÉRIQUES



SERVICES INCLUS
DANS CHAQUE OFFRE

- + de 350 000 utilisateurs
- + de 10 000 articles de référence
- + de 80 offres
- 15 domaines d'expertise

- Automatique - Robotique
- Biomédical - Pharma
- Construction et travaux publics
- Électronique - Photonique
- Énergies
- Environnement - Sécurité
- Génie industriel
- Ingénierie des transports
- Innovation
- Matériaux
- Mécanique
- Mesures - Analyses
- Procédés chimie - Bio - Agro
- Sciences fondamentales
- Technologies de l'information

**Pour des offres toujours plus adaptées à votre métier,
découvrez les offres dédiées à votre secteur d'activité**

Depuis plus de 70 ans, Techniques de l'Ingénieur est la source d'informations de référence des bureaux d'études, de la R&D et de l'innovation.

www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com

LES AVANTAGES ET SERVICES compris dans les offres Techniques de l'Ingénieur

ACCÈS



Accès illimité aux articles en HTML

Enrichis et mis à jour pendant toute la durée de la souscription



Téléchargement des articles au format PDF

Pour un usage en toute liberté



Consultation sur tous les supports numériques

Des contenus optimisés pour ordinateurs, tablettes et mobiles

SERVICES ET OUTILS PRATIQUES



Questions aux experts*

Les meilleurs experts techniques et scientifiques vous répondent



Articles Découverte

La possibilité de consulter des articles en dehors de votre offre



Dictionnaire technique multilingue

45 000 termes en français, anglais, espagnol et allemand



Archives

Technologies anciennes et versions antérieures des articles



Impression à la demande

Commandez les éditions papier de vos ressources documentaires



Alertes actualisations

Recevez par email toutes les nouveautés de vos ressources documentaires

*Questions aux experts est un service réservé aux entreprises, non proposé dans les offres écoles, universités ou pour tout autre organisme de formation.

ILS NOUS FONT CONFIANCE



www.techniques-ingenieur.fr

CONTACT : Tél. : + 33 (0)1 53 35 20 20 - Fax : +33 (0)1 53 26 79 18 - E-mail : infos.clients@teching.com