

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

**MOUSSES DE POLY(ACIDE LACTIQUE) :
RELATION CRISTALLINITÉ - RHÉOLOGIE - MORPHOLOGIE**

MIHAELA MIHAI

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph. D.)
(GÉNIE CHIMIQUE)**

JUIN 2009



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-53802-9
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-53802-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

■ ■ ■
Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée

MOUSSES DE POLY(ACIDE LACTIQUE) :
RELATION CRISTALLINITÉ - RHÉOLOGIE - MORPHOLOGIE

présentée par: MIHAI Mihaela

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. PATIENCE Gregory-S. Ph.D., président

M. FAVIS Basil, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. HUNEAULT Michel, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre

M. RODRIGUE Denis, Ph.D., membre

À ma fille, Diana, pour qu'elle me pardonne
les soirées et les fins de semaine que j'ai
passées devant l'ordinateur.

REMERCIEMENTS

Conformément à la coutume, je dois satisfaire maintenant à la tâche la plus ardue, les remerciements. Ardue parce qu'une thèse marque un moment important dans la vie d'un chercheur et parce que je dois trouver les vrais mots pour exprimer correctement ce que je ressens.

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Basil Favis, mon directeur de recherche, pour m'avoir ouvert les portes de l'École Polytechnique de Montréal et, suite à mes études de maîtrise, de m'avoir donné aussi la chance de parcourir le chemin pas facile du doctorat et d'aboutir à cette thèse. Sans lui, cette expérience tellement enrichissante ne m'aurait pas appartenu aujourd'hui. Il ne saura jamais à quel point sa confiance a changé ma vie. Un énorme merci!

Michel Huneault, mon co-directeur de recherche. Il m'a orienté vers ce que je cherchais sans le savoir, en éclairant le chemin de ce travail et en me le rendant ainsi plus facile à parcourir. Sans doute, cette thèse n'aurait pas existé s'il n'avait pas été à mes côtés, disponible chaque moment pour me guider sur le bon chemin, pour esthétiser les articles que je lui soumettais et de faire toutes les corrections. Si cette thèse a cette forme aujourd'hui c'est parce qu'il a consacré beaucoup de temps à imprégner de rigueur mon style d'écriture qui tend parfois à déraiper. Il a toujours été prêt à m'aider, pas seulement dans mes travaux mais aussi quand j'ai eu des sinuosités dans mon chemin de vie. Merci pour tout!

Je remercie les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail, pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse en apportant des commentaires utiles.

Je remercie aussi tous les techniciennes et techniciens de l'Institut des Matériaux Industriels qui m'ont aidé dans la partie pratique de mon travail. Sans François Vachon et Yves Simard, l'extrusion des mousses n'aurait jamais été si facile et ...amusante. Sans Pierre Sammut et Michel Carmel, les mesures de viscosité n'auraient jamais été si professionnelles et ...fromagées. Merci à la gentille Chantal Coulombe pour tout le temps qu'on a passé ensemble devant le SEM en recueillant toutes les belles morphologies de mousses. Merci à tous ceux que j'ai croisés à l'École Polytechnique de Montréal ou à l'Institut des Matériaux Industriels - Boucherville, qui d'une façon ou d'une autre, de loin ou de près, ont influencé la réalisation de cette thèse.

Et maintenant je te remercie toi, ma belle Diana! J'ai la chance d'avoir une fille très sage et qui sait faire des miracles avec son sourire. Ton rire, ma belle, a rempli mon cœur de bonheur et a chassé mon désespoir quand le chemin de ce travail semblait trop dur et sans fin.

RÉSUMÉ

Les polymères biodégradables obtenus de sources renouvelables ont été introduits récemment sur le marché des matériaux plastiques afin de remplacer les polymères à base fossile et pour offrir la possibilité du compostage ou de la biodégradation comme option de fin de vie. Le poly(acide lactique), PLA, polymère synthétique issu de la biomasse, est présentement obtenu à l'échelle industrielle et utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire et de la fibre textile. Les travaux présentés dans cette thèse visent à élargir le champ d'applicabilité du PLA à la fabrication de mousses.

L'objectif principal est de comprendre les phénomènes propres à l'extrusion-moussage du PLA à l'aide du dioxyde de carbone comme agent de moussage. Cette thèse est axée sur la compréhension de l'interaction entre la cristallisation du PLA, son comportement rhéologique et sa moussabilité. Afin de réaliser cet objectif, la cristallinité des mousses a été évaluée en utilisant le balayage calorimétrique différentiel et la diffraction des rayons X, les viscosités ont été mesurées en rhéométrie oscillatoire et élongationnelle et la qualité des mousses a été investiguée par la microscopie électronique à balayage et par la mesure de la densité.

La thèse est composée de trois articles. Le premier article porte sur le moussage d'un PLA semicristallin et de ses mélanges avec un amidon thermoplastique, compatibilisés ou non avec du PLA-g-AM. Cet article a mis en lumière deux phénomènes. D'abord, l'incorporation de CO₂ a mené à une mousse de faible densité seulement quand la concentration de CO₂ dépassait un seuil critique, autour de 7%.

Ensuite, des niveaux de cristallinités surprenants, entre 15 et 23%, ont été mesurés pour tous les matériaux moussés. Considérant que le grade de PLA étudié nécessitait à l'état statique plusieurs heures de recuit afin de cristalliser, les cristallinités élevées des mousses furent d'autant plus surprenantes. Cette accélération étonnante de la cristallisation fut expliquée par l'effet de plastification du CO₂ sur le PLA et par l'effet de la déformation biaxiale induite durant la croissance des cellules. Les mousses de PLA obtenues comportaient une quantité significative de cellules ouvertes. Une autre découverte surprenante fut l'observation dans ces cellules rompues de cavités extrêmement fines, d'ordre nanométrique. Ces structures rappelaient le phénomène de cavitation rapporté dans les mécanismes classiques de fracture de polymères. Dans les ruptures les plus avancées, les cavités étaient séparées par un réseau de fines fibrilles. En partant de ces observations, l'ouverture des parois de cellules a été expliquée par un mécanisme en deux dimensions déclenché par la présence des cristallites présentes dans le PLA lors de la croissance des cellules de la mousse.

Dans le second article, le rôle du contenu en stéréo-isomère *D*-LA sur la cristallisation et le moussage du PLA a été étudié afin d'établir son effet sur le niveau de cristallinité obtenu durant l'extrusion moussage et le rôle que cette cristallinité pourrait jouer sur les propriétés et la microstructure de la mousse. Pour atteindre cet objectif, trois grades de PLA comprenant 2, 4 et 10% *D*-LA ont été moussés avec du CO₂. Des mousses cristallines ont été obtenues avec les deux premiers PLA alors que des mousses amorphes furent obtenues avec le troisième. Une découverte importante présentée dans cet article fut que le développement de la cristallinité durant le

moussage aide à la formation de la mousse en déplaçant la fenêtre de moussabilité vers des concentrations de CO₂ plus basses. Concernant la cavitation de parois des cellules, des réseaux uniformes cavités/fibrilles nanométriques ont été observés dans les PLA qui affichaient un taux de cristallinité significatif. Cependant, le PLA amorphe ne présentait pas ces réseaux mais plutôt des cavités non-uniformes beaucoup plus grosses, de 2 à 10 µm. Cette découverte indique que, pour les PLA semicristallins, les cristallites sont déjà présentes durant la croissance des cellules et, *a fortiori*, au moment de la rupture de leurs parois. Ces nuclei cristallins se forment probablement avant le début du moussage et augmentent significativement la densité de nucléation de la mousse. La formation accélérée de ces nuclei est possible due à la faible température de mise en forme, à la plastification importante apportée par le CO₂ et, possiblement, par un effet de nucléation due à la présence des clusters de CO₂. La nucléation cristalline précède donc la nucléation cellulaire et en augmente significativement le taux. La cristallinité du matériau se développe ensuite en parallèle avec la croissance des cellules, probablement de concert avec la déformation biaxiale engendrée par la croissance cellulaire. Dans le PLA amorphe, à cause de l'absence des cristallites, des taux optimaux de nucléation, favorables à la fabrication de mousses de basse densité, ont été atteints seulement pour les concentrations de CO₂ les plus élevées.

L'effet du branchement de chaînes de PLA sur son comportement rhéologique, sa cristallisation et son comportement durant l'extrusion moussage a été étudié dans le troisième article. Le branchement de chaînes a été effectué à l'aide d'un oligomère multifonctionnel styrène-acrylique-époxy. Un PLA semicristallin (2% *D*-LA) et un

amorphe (10% *D*-LA) ont été branchés *in situ* dans le procédé d'extrusion puis extrudés tels quels ou encore moussés en présence de CO₂ en une seule étape. Les comportements viscoélastiques des matériaux ont été étudiés par rhéologie oscillatoire classique et à l'aide du rhéomètre élongationel Sentmanat (SER). L'ajout d'agent de branchement a bien sûr permis d'augmenter la viscosité en cisaillement du PLA mais, plus intéressant encore, les mesures de viscosité élongationnelle transitoire des PLA branchés ont montré l'apparition du phénomène de rhéodurcissement (i.e. « strain-hardening »). Ces résultats en élongation uniaxiale obtenus par SER pour le PLA pur, branché et moussé, sont à notre connaissance, uniques dans la littérature. Une autre observation importante dans ce travail est que le branchement a légèrement diminué le niveau de cristallinité des mousses mais qu'il est toujours possible de fabriquer des mousses de PLA cristallisées lorsque l'agent de branchement est ajouté. L'hypothèse émise dans le deuxième article sur le rôle des cristallites dans la nucléation de la mousse a été confirmée par les températures effectives plus élevées enregistrées durant le moussage du PLA semicristallin et par sa densité de nucléation toujours plus grande que pour le PLA amorphe, telle qu'obtenue par analyse d'images.

De façon surprenante, l'agent de branchement n'a pas apporté une amélioration à la qualité des mousses de PLA amorphe. Dans le cas du PLA semicristallin, il a aidé la stabilisation cellulaire durant la croissance des mousses obtenues à basse concentration de CO₂. À cause des basses températures de moussage du PLA amorphe, la réaction de branchement a été limitée par rapport au PLA semicristallin, mais elle est restée à un niveau acceptable. Néanmoins, les viscosités élongationnelles ont montré des

rhéodurcissements pour les deux PLA moussés. La relation relativement faible entre la modification rhéologique et la qualité des mousses produites a permis de conclure que le moussage du PLA est à la base plus influencé par son processus de cristallisation que par la présence du rhéodurcissement.

ABSTRACT

Polymers derived from renewable resources have been recently launched onto the plastics materials market with the purpose of replacing the petroleum-based polymers and to offer the opportunity to use composting or biodegradation as an end-of-life option for polymers. Poly(lactic acid), PLA, synthetic polymer based on biomass, is currently obtained at an industrial scale and is used in fields such as food-packaging and textile fibers. The studies presented in this thesis aim at expanding the use of PLA to foam applications.

The main objective is to understand the specific phenomena that characterize the extrusion-foaming of PLA in the presence of carbon dioxide as a blowing agent. This thesis focuses on understanding the interaction between PLA crystallization, its rheological behaviour and its foamability. The techniques used to accomplish our objective were: differential scanning calorimetry and X-ray diffraction for material crystallinity, oscillatory and elongational rheometry for viscoelastic behaviour, and scanning electron microscopy and density measurements for foam quality analysis.

This thesis is built on three articles. The first article discusses the extrusion-foaming of a semicrystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends with or without compatibilisation using PLA-g-MA. In this article two important phenomena were uncovered. First, low-density foams were obtained only when the CO₂ injected in PLA exceeded a critical threshold of 7%. Second, high-levels of crystallinity in the 15-23% range were found in all foamed materials. Considering the fact that the PLA grade used

in this work required a few hours to crystallise under quiescent conditions, the crystallinity obtained in the foams was surprisingly high. This remarkable increment in PLA crystallization rate was explained on the basis of CO₂-induced plasticization and biaxial deformation that drives the growth of foam cells. The obtained PLA foams exhibited high open-cell contents. Another surprising finding was the presence of extremely fine cavities, in the nanometric range, in the foam cell walls. These structures evoked the cavitation phenomenon observed in the classical polymer fracture mechanism. A fine network of fibrils that interpenetrated with cavities was observed in the most advanced failures. Starting from these observations, the cell wall opening was explained by a mechanism that took place in two dimensions and was induced by the presence of crystallites in PLA during the foam cell growth.

The second paper studied the role of the stereoisomer content on PLA crystallization and foaming with the purpose of assessing its effect on the final crystallinity of foams and to elucidate the role that this crystallinity played on foam properties and microstructures. To achieve this objective, three PLA grades with 2, 4, and 10% *D*-LA contents, were foamed with CO₂. Foams with high crystallinity levels were obtained from the PLA with 2 and 4% *D*-LA, while amorphous foams were obtained from the third one. A significant discovery presented in this paper was that the crystallinity development during foaming helped foam expansion and shifted the foamability window to lower CO₂ concentrations. Concerning the cell wall cavitation, uniform networks of cavities and fibrils were observed only in PLA foams in which significant crystallinity levels were achieved. The amorphous PLA foams did not

present this kind of structure, but rather much larger and non-uniform cavities in the 2-10 μm range. This finding provided evidence that, in the case of semicrystalline PLA, the crystallites were already present during the cell growth stage and, *a fortiori*, during the cell wall failure. It was hypothesized that the crystalline nuclei were formed before the foaming stage and that they significantly increased the cell nucleation density of the foam. The accelerated induction of these crystalline nuclei is possible due to the low operating temperature, to the CO_2 plasticization effect and possibly to the presence of CO_2 clusters that nucleated the crystallization. The crystalline nucleation preceded the foaming nucleation and increased its rate. The crystallinity development continued during the foam cells growth due to the biaxial deformation encountered in this foaming stage. Because of the lack of crystallites in amorphous PLA, high nucleation rates necessary to obtain low-density foams were achieved only at the highest CO_2 concentration.

The effect of branching of PLA chains on its rheological, crystallization and extrusion-foaming behaviour was studied in the third article. Chain-branching was carried out using a styrene-acrylic-epoxy multifunctional oligomer. A semicrystalline PLA (2% *D*-LA) and an amorphous one (10% *D*-LA) were branched *in situ* by extrusion and then foamed in the presence of CO_2 using a one-step process. The viscoelastic behavior of the materials was studied using a classical oscillatory method and the Sentmanat elongational rheometer (SER). The addition of the branching agent led to an evident increase in PLA shear viscosity. Furthermore, the measurements of transient elongational viscosity carried out on branched PLA reveal the presence of

strain-hardening phenomena. These results obtained for pure, branched and foamed PLA in uniaxial elongational using the SER device are, to our knowledge, presented here for the first time. Another important finding in this work was that increasing the branching level slightly decreased the foam crystallinity, but a reasonable level of crystallinity was maintained in the PLA foams even with the highest branching level. The presence of crystallites during the stage of the foam nucleation, hypothesized in the second study, was further confirmed with the lower foaming temperature limitation encountered during the foaming of semicrystalline PLA and by its highest cell nucleation density calculated from image analysis.

Surprisingly, the branching agent did not improve the quality of foams obtained from amorphous PLA. In the case of the semicrystalline PLA, the branching agent helped the stabilization of the cell walls upon cell growth only at low CO₂ concentrations. Due to the low foaming temperatures required for amorphous PLA foaming, its branching reaction was limited compared to the semicrystalline PLA. However, the branching was maintained to a satisfactory level and the elongational viscosities of foams obtained from the two branched PLA showed strain-hardening phenomena. The limited interaction between rheological modification and the quality of the achieved foams permitted to conclude that the PLA foaming is more highly affected by its crystallization behaviour than by the presence of strain-hardening.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	IV
REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VII
ABSTRACT	XII
TABLE DES MATIÈRES	XVI
LISTE DES TABLEAUX.....	XXIII
LISTE DES FIGURES	XXIV
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS.....	XXXII
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION ET OBJECTIFS.....	1
1.1 Introduction	1
1.2 Objectifs	3
CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE.....	6
2.1 Introduction du poly(acide lactique)	6
2.1.1 Obtention et propriétés	6

2.1.2 Mélanges poly(acide lactique)/amidon thermoplastique	10
2.2 Cristallisation de polymères	15
2.2.1 Aspects thermodynamiques	15
2.2.2 Modèles de cristallisation	17
2.2.3 Cinétique de cristallisation	18
2.2.4 Cristallisation de poly(acide lactique)	24
2.2.4.1 Cristallisation statique du PLA	25
2.2.4.2 Cristallisation en présence des agents de nucléation.....	30
2.2.4.3 Cristallisation en présence des plastifiants	34
2.2.4.4 Cristallisation en présence de CO ₂	38
2.2.4.5 Cristallisation sous contraintes	42
2.3 Mousses polymériques	50
2.3.1 Généralités	50
2.3.2 Le moussage par extrusion	52
2.3.2.1 Solubilité et diffusion de l'agent de moussage	53
2.3.2.2 Plastification du polymère	54
2.3.2.3 Nucléation et croissance des cellules	58
2.3.2.4 Coalescence et stabilisation des cellules	65

2.4 Importance de la rhéologie lors de l'extrusion moussage	67
2.4.1 Rhéologie élongationnelle des polymères utilisés dans le moussage.....	68
2.4.2 Viscosité du PLA en cisaillement.....	71
2.4.3 Viscosité du PLA en élongation	74
2.4.4 Modification du PLA.....	76
2.5 Mousses à base de PLA.....	77
2.6 Conclusions et limitations de la revue de littérature	80

CHAPITRE 3 : ORGANISATION DES ARTICLES 85

CHAPITRE 4 : EXTRUSION-MOUSSAGE DE PLA SEMICRISTALLIN ET DES MÉLANGES DE PLA/AMIDON THERMOPLASTIQUE..... 86

4.1 Présentation de l'article	86
4.2 Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends.....	87
4.2.1 Summary	87
4.2.2 Introduction.....	88
4.2.3 Experimental	95

4.2.3.1 Materials.....	95
4.2.3.2 PLA/TPS foam extrusion	98
4.2.3.3 CO ₂ injection pressure measurements	100
4.2.3.4 Morphological characterization	101
4.2.3.5 Foam density and open-cell content.....	101
4.2.3.6 Differential scanning calorimetry (DSC).....	102
4.2.3.7 X-ray diffraction (XRD)	103
4.2.4 Results and discussion	103
4.2.5 Conclusions.....	126
4.2.6 Acknowledgements.....	128
4.2.7 References	128

CHAPITRE 5 : DÉVELOPPEMENT DE LA CRISTALLINITÉ DANS	
LE POLY(ACIDE LACTIQUE) CELLULAIRE EN PRÉSENCE DE	
DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE	131
5.1 Présentation de l'article	131
5.2 Crystallinity development in cellular poly(lactic acid) in the presence of supercritical carbon dioxide	132

5.2.1 Abstract.....	132
5.2.2 Introduction.....	133
5.2.3 Experimental	135
5.2.3.1 Materials.....	135
5.2.3.2 Extrusion foaming process.....	135
5.2.3.3 Biaxial stretching	137
5.2.3.4 Crystallization under CO ₂ pressure.....	137
5.2.3.5 Differential scanning calorimetry	138
5.2.3.6 X-ray diffraction.....	138
5.2.3.7 Foam characterization	139
5.2.4 Results	139
5.2.5 Discussion.....	161
5.2.6 Conclusions.....	163
5.2.7 Acknowledgments.....	164
5.2.8 References.....	164

CHAPITRE 6 : RHÉOLOGIE ET EXTRUSION-MOUSSAGE

DU POLY(ACIDE LACTIQUE) MODIFIÉ PAR BRANCHEMENT

DES CHAÎNES.....	168
6.1 Présentation de l'article	168
6.2 Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid).....	169
6.2.1 Abstract	169
6.2.2 Introduction.....	170
6.2.3 Experimental part.....	173
6.2.3.1 Materials.....	173
6.2.3.2 Internal mixer	173
6.2.3.3 Extrusion-foaming process.....	174
6.2.3.4 Rheological measurements.....	175
6.2.3.4.1 Sample preparation	175
6.2.3.4.2 Dynamic mode	175
6.2.3.4.3 Elongational mode	176
6.2.3.5 Crystallization	177
6.2.3.6 Foam characterization	177
6.2.4 Results and discussion.....	178
6.2.5 Conclusions.....	201
6.2.6 Acknowledgments.....	202

6.2.7 References.....	202
CHAPITRE 7 : DISCUSSION GÉNÉRALE	206
CHAPITRE 8 : CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	209
RÉFÉRENCES.....	214

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1 Crystallinity fraction for foamed products	125
Table 5.1 Crystallinity (X_C) from DSC, crystalline peak intensity ratio from XRD and the corresponded densities for PLA foamed at 10 kg/hr with different dies	145
Table 5.2 Parameters used for crystallinity calculations in the presence of CO ₂ plasticization.....	151

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Structure chimique du poly(acide lactique).....	6
Figure 2.2 Structures chimiques de <i>L</i> -acide lactique, de <i>D</i> -acide lactique et de leurs trois dimères.....	8
Figure 2.3 Morphologies des mélanges TPS/PLA avant et après la modification interfaciale avec PLA-g-AM (Huneault et Li, 2007).....	13
Figure 2.4 Élongation à la rupture en fonction du contenu en TPS pour le mélange PLA/TPS et PLA/PLA-g-AM/TPS (Huneault et Li, 2007).....	14
Figure 2.5 Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température dans le cas des cristaux et du polymère fondu (Hiemenz, 1984).....	16
Figure 2.6 Morphologies cristallines obtenues par microscopie à force atomique pour du PLA cristallisé: a) à 80°C et b) à 130°C (Kortaberria <i>et al.</i> , 2006).....	28
Figure 2.7 Cristallinité (a) et résistance thermique (b) en fonction du temps de recuit statique à 80°C du PLA, PLA + 2% talc et PLA + 2% éthylène bis-stéaramide (Harris et Lee 2008).....	31
Figure 2.8 Demi-temps de cristallisation en fonction de la température de cristallisation isotherme pour PLA seul et avec 2% de montmorillonite (Day <i>et al.</i> , 2006)	32
Figure 2.9 Effet du talc, amidon et amidon plastifié et modifié	

sur le demi-temps de cristallisation de PLA (Kang <i>et al.</i> , 2008)	33
Figure 2.10 Évolution des rayons de sphérulites en fonction du temps de cristallisation isotherme pour PLA, PLA plastifié avec 5% et 10% P750 (Kulinski et Piorkowska, 2005).....	36
Figure 2.11 Demi-temps de cristallisation en fonction de la température de cristallisation isotherme pour PLA, PLA+1% talc, PLA+1% talc+1% ATC et PLA+1% talc+1% PEG (Li et Huneault, 2007)	37
Figure 2.12 Effet de la pression sur le demi-temps (symboles vides) et l'enthalpie de cristallisation (symboles pleins) à : a) 70°C et à b) 120°C pour PLA pur (Δ , $\blacktriangle$) et PLA avec 1% de talc ($\square$, $\blacksquare$) (Yu <i>et al.</i> , 2008).....	40
Figure 2.13 Effet du CO ₂ (0% et 3.9%) sur le demi-temps de cristallisation de PLA pour différentes températures de cristallisation. (+) - DSC, ($\blacksquare\bullet$) - méthode volumétrique et ($\square\circ$) - ultrasons (Reignier <i>et al.</i> , 2009)	41
Figure 2.14 Développement de la cristallinité en fonction de l'étirement, du temps et de la température pour des films de PLA (4% D-LA). La déformation est représentée par +, la cristallinité par $\circ$, et un «frame» correspond à 0.12s. (Mahendrasingam <i>et al.</i> , 2005)	47
Figure 2.15 Thermogrammes obtenues en DSC pour des films bi-étirés de PLA (Chapleau <i>et al.</i> , 2007)	48
Figure 2.16 Exemples de morphologies des mousses (Mihai, mémoire de maitrise, 2005).....	51
Figure 2.17 Le facteur de réduction de la viscosité en fonction de la	

concentration d'agent de moussage pour différents paires polymère-agent de moussage (Gendron, 2005 tiré de Ma et Han, 1982)	55
Figure 2.18 Diminution de T_g pour le PS et de T_c pour le LDPE en fonction de la concentration d'agent de moussage et la pression respectivement. (Gendron, 2005; Dey <i>et al.</i> , 2004)	57
Figure 2.19 Représentation du modèle viscoélastique de croissance de cellules (Lee et Ramesh, 1999)	63
Figure 2.20 Évolution du diamètre de la mousse en fonction du temps. Comparaison entre le modèle viscoélastique modifié (—) (Arefmanesh et Advani, 1991), le modèle viscoélastique (- -) et les données expérimentales (◇) (Lee et Ramesh, 2004).....	64
Figure 2.21 Évolution idéale de la viscosité élongationnelle d'un polymère durant la formation de la mousse à la sortie de la filière (Gendron, 2005).....	68
Figure 2.22 Viscosités extensionnelles de polypropylène linéaire (LIN-PP) et branché (LCB-PP) et leurs morphologies de mousses (Münstedt <i>et al.</i> , 2006).....	69
Figure 2.23 Viscosité extensionnelle de PET pur et modifié avec 2% et 6% de glycidyl méthacrylate (Champagne <i>et al.</i> , 2003)	70
Figure 2.24 Effet de la masse moléculaire sur la viscosité de PLA fondu mesuré à 200°C (Cooper-White et Mackay, 1999)	72
Figure 2.25 Viscosités d'un PLA branché et d'un linéaire de même masse moléculaire (Dorgan <i>et al.</i> , 2000)	72

Figure 2.26 Viscosité en cisaillement pour PLLA et PLLA avec 1-5% PDLA (Yamane <i>et al.</i> , 2004)	73
Figure 2.27 Viscosités élongationnelles transitoires à 180°C pour PLA avec 2% <i>D</i> -LA et 4% <i>D</i> -LA (Palade <i>et al.</i> , 2001)	74
Figure 2.28 Viscosités élongationnelles biaxiales en fonction du temps de PLLA pur et le mélange PLLA avec 5% PDLA (Yamane <i>et al.</i> , 2004)	75
Figure 2.29 Structure chimique générale l'oligomère de styrène/acrylique/époxy (Villalobos <i>et al.</i> , 2006)	77
Figure 4.1 Viscosity of PLA, PLA-g-MA and TPS at 180°C. Data for PLA is a complex viscosity as a function of frequency. Data for TPS is shear viscosity as a function of shear rate. ^[24]	97
Figure 4.2 Twin-screw extruder configuration used to prepare the TPS/PLA blends and to incorporate the CO ₂ blowing agent in a single continuous operation.....	99
Figure 4.3 TPS/PLA blend morphology for blends without (left column) and with PLA-g-MA (right column) for TPS concentrations of 33 and 50 wt.-%.	104
Figure 4.4 CO ₂ solubility as a function of pressure in PLA and TPS at 180°C. The dotted lines represent experimental data obtained from extruder in-line measurements, while the solid line is from Sato <i>et al.</i> ^[27]	106
Figure 4.5 Variation of PLA foam density as a function of CO ₂ concentration.....	108
Figure 4.6 Foam density as a function of TPS content with various	

PLA-g-MA levels within the PLA phase. Foams produced at 100°C using 8 wt.-% CO ₂ , and 0.5 wt.-% talc	110
Figure 4.7 SEM micrographs of foam of PLA and TPS/PLA blends. The foams were produced in the same conditions as in Figure 4.6. Open cells (i.e. cells with broken walls) are present for all compositions	111
Figure 4.8 SEM micrographs showing a) one ruptured cell, b) details of the cell wall close to the crack, c) a cavitated cell wall without rupture, d) details near the crack end.....	113
Figure 4.9 SEM micrographs showing a) one ruptured cell wall and b)-c) details of the cell wall opening in 50 wt.-% TPS / PLA (PLA containing 50 wt.-% PLA-g-MA)	117
Figure 4.10 Low magnifications SEM for the 33 wt.-% TPS / PLA-g-MA blend foamed with 10 wt.-% CO ₂	118
Figure 4.11 PLA foamed in similar conditions as in Figure 4.7b but without talc.....	120
Figure 4.12 Crystalline fraction developed in isothermal conditions for PLA with and without talc. The half-time is the time required to reach half of the maximum crystallinity at a given temperature	121
Figure 4.13 DSC thermogram performed on foamed PLA (without talc)	123
Figure 4.14 X-ray diffraction patterns for amorphous and crystalline PLA controls and for the PLA foams produced with and without talc	124
Figure 5.1 Twin-screw configuration used to foam the PLA.....	136

Figure 5.2 DSC traces for PLA foamed at a rate of 10 kg/h using 2-mm die: (a) PLA1, (b) PLA2, and (c) PLA3.....	140
Figure 5.3 Foam crystallinity achieved at different CO ₂ levels as a function of the nominal <i>D</i> -lactic acid content for the selected PLA grades.....	142
Figure 5.4 SEM micrographs of fractured foams obtained from the three grades of PLA with 5, 7, and 9% CO ₂ using the 2-mm die.....	143
Figure 5.5 Effect of die diameter on the morphology of PLA1 foams produced at 10 kg/m ³ using 7% CO ₂	147
Figure 5.6 Effect of flow rate on the morphology of PLA1 foams produced with the 2-mm die using 9% CO ₂	148
Figure 5.7 Crystallization half-time as a function of temperature at different CO ₂ concentrations obtained from eqs. (5.1)-(5.6). Included graph represents the experimental isothermal crystallization curves for PLA1 and PLA2	152
Figure 5.8 DSC traces for PLA1 after different stretching ratios at 100°C	153
Figure 5.9 Crystallinity developed in PLA sheets after biaxial stretching at 100°C as a function of stretch ratio.....	154
Figure 5.10 X-ray scattering intensity for PLA1 sheets exposed to 6 MPa of CO ₂ for selected durations	156
Figure 5.11 Calculated crystallinity from DSC and XRD runs for PLA1 and PLA2 sheets as a function of exposure time at 6 MPa of CO ₂	158
Figure 5.12 High magnification scanning electron micrographs of single cell walls in PLA1, PLA2, and PLA3 foams	159

Figure 6.1 Screw configuration used in extrusion foaming of PLA	175
Figure 6.2 Viscosity measured at 180°C of cPLA branched with different contents of CE. The branching was done in internal mixer at 200°C for a mixing time of 20 minutes	178
Figure 6.3 Viscosity measured at 180°C of branched aPLA and cPLA with 0, 0.5, 1, 1.5 and 2% CE. The branching was done by extrusion at 180°C	180
Figure 6.4 Tan δ as a function of CE concentration at a frequency of 1rad/s for branched-extruded aPLA and cPLA.....	181
Figure 6.5 Elongational viscosity as a function of time of branched aPLA and cPLA with 2% chain extender. Hencky strain rates were: o - $0.1s^{-1}$, $\blacksquare$ - $0.5s^{-1}$, $\blacktriangle$ - $1s^{-1}$, $\blacktriangledown$ - $5s^{-1}$, x - $10s^{-1}$. The continuous lines represent the curves of stress growth functions ($3\eta^+$) obtained in shear at $\dot{\gamma} = 0.005s^{-1}$	184
Figure 6.6 DSC scans obtained during the first heating (+20°C/min) and the cooling (-20°C/min) for branched-extruded cPLA samples.....	187
Figure 6.7 SEM morphologies of foams obtained from amorphous aPLA	188
Figure 6.8 SEM morphologies of foams obtained from semicrystalline cPLA	189
Figure 6.9 DSC scans obtained upon the first heating of the pure and branched cPLA foamed with 3, 5, 7 and 9% CO ₂	191
Figure 6.10 Extrusion temperature as a function of CO ₂ concentration reached during the foaming of branched cPLA and aPLA	193
Figure 6.11 Cell nucleation density as a function of chain extender	

concentration calculated for aPLA and cPLA foams obtained with	
5, 7, 9% CO ₂	194
Figure 6.12 Details of cell wall ruptures for aPLA and cPLA.....	196
Figure 6.13 Complex viscosity as a function of CE content for unfoamed	
PLA and foams with 5% CO ₂ . The values correspond at a frequency of	
1rad/s for tests done at 180°C.....	197
Figure 6.14 Elongational viscosity as a function of time of foams with	
2% chain extender. Hencky strain rates were: o - 0.1s ⁻¹ , ■ - 0.5s ⁻¹ , ▲ - 1s ⁻¹ ,	
▼ - 5s ⁻¹ , x - 10s ⁻¹ . The continuous curves represent the stress growth	
functions ($3\eta^+$) obtained in shear at $\dot{\gamma} = 0.005s^{-1}$	200

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

Symboles pour la cristallisation

A	constante du matériau
B_1 - B_3	constantes de cristallisation
C_0	paramètre dépendant de la température
ΔH_f	variation d'enthalpie de fusion
ΔS	variation d'entropie
ΔT	facteur de super-refroidissement
f	facteur de correction
G_r	taux de croissance linéaire de cristaux
G_0	facteur pré-exponentiel de croissance de cristaux
J_0	constante du matériau
k	constante de cinétique de cristallisation
K_g	énergie de surface des cristaux
κ	constante du taux de cristallisation non-isotherme
$k(T)$	taux de cristallisation non-isotherme
K_m	paramètre dépendant de la température
$K_f(\lambda, t)$	taux de croissance des cristaux durant la déformation
λ	niveau d'extension (orientation) des chaînes
m, n	constantes de réaction

n	constante d'Avrami
p	paramètre de cristallisation spécifique au PLA
Q_a	fraction amorphe dans un polymère cristallisé
R	constante universelle du gaz
t	temps de cristallisation
$\bar{t}$	temps d'induction pour cristallisation non-isotherme
$t_{1/2}$	demi-temps de cristallisation
t_c	constante du matériau indépendante de la température
t_i	temps d'induction pour cristallisation isotherme
T	température relative
T_0	constante du matériau indépendante de la température
T_∞	température de cessation de la diffusion des chaînes
T_c	température de cristallisation
T_g	température de transition vitreuse
T_m	température de fusion
T_m^o	température de fusion d'équilibre
$T_m(\lambda)$	température de fusion des cristaux formés durant la déformation
U^*	énergie d'activation des segments de chaîne
φ	taux de refroidissement
X_{eq}	degré de cristallinité maximale obtenu pour un temps infiniment long
X_r	degré de cristallinité

Symboles pour le moussage

a, b, c	constantes caractéristiques pour l'agent de moussage
A	surface d'une cellule d'agent de moussage
A, B	constantes du matériau
B	facteur de fréquence
c_1, c_2	constantes du matériau
C	concentration d'agent de moussage absorbé par unité de masse de polymère
C_b	concentration d'agent de moussage dans la cellule
C_l	concentration d'agent de moussage dans le polymère fondu
$C(n)$	énergie de Gibbs de n molécules d'agent de moussage
D_o	valeur expérimentale de diffusion dans la partie amorphe
D_3	facteur de pression
D	coefficient de diffusion
D_a	coefficient de diffusion dans la partie amorphe
E_η, E_v	énergie d'activation du polymère
f	fraction du volume libre
$f(c)$	facteur de réduction de la viscosité (VRF)
f_g	volume libre à la température de transition vitreuse
F	taux de transfert d'agent de moussage par diffusion
F	facteur géométrique
G	module d'élasticité

J	taux de nucléation
J_D	taux de nucléation dépendant de la diffusion du gaz
J_η	taux de nucléation dépendant de la viscosité du polymère
k	constante de Boltzmann
K	constante du matériau
l	épaisseur du polymère
lg	indices correspondant aux surfaces de contact liquide-gaz
m	masse d'une molécule d'agent de moussage
n	nombre de nucléés
N	nombre des molécules dans l'unité de volume
p, P	pression
$p_1 - p_2$	différence de pression entre les deux surfaces du polymère
P_g	pression d'agent de moussage
P_l	pression du liquide
$P_g P_s$	pression dans la cellule et dans le polymère
r	rayon de la cellule
r^*	rayon critique de la cellule de la mousse
R	rayon de la cellule au moment t
R_f	rayon extérieur de la cellule
R ou R_g	constante universelle du gaz
sg	indices correspondant aux surfaces de contact solide-gaz
sl	indices correspondant aux surfaces de contact solide-liquide

S_o	solubilité de l'agent de moussage mesurée expérimentalement
S_0	facteur pré-exponentiel de solubilité
S	solubilité
S_a	solubilité dans la partie amorphe
T	température
T	torque
T_o	température initiale à la sortie de la filière
T_g	température de transition vitreuse
T_g'	température de transition vitreuse pour la pression P
T_r	constante du matériau
V_b	volume d'une cellule d'agent de moussage
V_r	vitesse de diffusion du gaz en direction radiale
$W(n)$	travail nécessaire pour soutenir un cluster de n molécules

Caractères grecs

α	constante ayant une valeur entre 3.5 et 5
α_f	coefficient d'expansion thermique pour le volume libre
$\dot{\epsilon}_H$	taux de déformation Hencky
γ	tenseur de vitesse de déformation
ΔH_s	enthalpie d'absorption d'agent de moussage dans le polymère
$\eta_0, \eta_0^\bullet$	viscosité pour un cisaillement nul
η	viscosité

η_E^+	viscosité élongationnelle transitoire
η_g	viscosité du polymère à la température de transition vitreuse
η_s	viscosité du polymère dilué
η_p	viscosité du polymère non-dilué
θ	angle de contact entre deux phases
μ_g	potentiel chimique de l'agent de moussage
μ_l	potentiel chimique du liquide
v_a	expansion radiale de la mousse
v	volume total occupé par le polymère
v_0	volume effectif du polymère
ρ_g	densité de l'agent de moussage
ρ	densité du polymère
ρ_{PLA}	densité de PLA non-moussé
ρ_{foam}	densité de la mousse
σ	tension de surface
$\tau, \tau_{(t)}$	tenseur de contrainte et la dérivée par rapport au temps
$\tau_{\theta\theta}, \tau_{rr}$	contraintes en circonférence et en direction radiale
φ_a	fraction volumique de la partie amorphe
Φ_p	fraction volumique du polymère dans le mélange polymère-agent moussant

Abréviations

AA	acide acrylique
AM	anhydride maléique
ATC	acétyle triéthyle citrate
DSC	Differential Scanning Calorimetry
HCFC	hydrochlorofluorocarbone
HDPE	polyéthylène de haute densité
L101	2,5-diméthyl-2,5-di-(<i>tert</i> -butylperoxy) hexane
MDI	méthylène diphényle diisocyanate
PBS	poly(butylène succinate)
PCL	polycaprolactone
PE	polyéthylène
PEG	poly(éthylène glycol)
PET	poly(éthylène téréphtalate)
PDLA	poly(<i>D</i> -acide lactique)
PDLLA	poly(<i>DL</i> -acide lactique)
PLA	poly(acide lactique)
PLA-g-AM	poly(acide lactique) greffé avec anhydride maléique
PLLA	poly(<i>L</i> -acide lactique)
PP	polypropylène
PS	polystyrène

SEM	(microscopie électronique à balayage) scanning electron microscopy
SER	Sentmanat Elongational Rheometer
SH	(rhéodurcissement) strain hardening
TPS	(amidon thermoplastique) thermoplastic starch
VRF	facteur de réduction de la viscosité par plastification
XRD	(diffraction des rayons X) X-ray diffraction

CHAPITRE 1

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

1.1 Introduction

Le développement, la fabrication et l'utilisation des polymères à base de ressources fossiles connaissent actuellement leur apogée. La consommation mondiale est évaluée annuellement à plus de 150 millions de tonnes dont une bonne partie dans des secteurs tels l'emballage et les produits de consommation courante (Wunsch, 2000). Parce que les ressources fossiles sont limitées et non-renouvelables, il existe actuellement un intérêt grandissant pour les matériaux issus de la biomasse. Durant la dernière décennie, l'intérêt a été largement canalisé vers le développement des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables et, implicitement, vers le développement du compostage comme méthode de gestion des déchets. Les connaissances sur ces polymères, c'est-à-dire leurs propriétés, leur comportement durant la fabrication et l'utilisation, doivent être encore développées et c'est dans ce contexte général que la présente thèse de recherche s'inscrit.

L'utilisation mondiale des polymères issus de la biomasse représente aujourd'hui moins de 1% du marché (Vink *et al.*, 2007). Parmi ces polymères, les plus accessibles à l'échelle industrielle sont le poly(acide lactique), PLA, et l'amidon thermoplastique, TPS. Le PLA est actuellement utilisé pour la fabrication des bouteilles et des contenants thermoformés pour l'industrie alimentaire et des fibres pour l'industrie textile. Dans le secteur de l'emballage, un créneau actuellement inutilisé par le PLA

mais qui pourrait représenter une percée majeure, est le remplacement des mousses de polystyrène. La disposition de celles-ci est un problème car elles ne sont pas facilement recyclables et ne sont, bien sûr, pas compostables. Les mousses de polystyrène comptent une consommation d'environ 11 millions de tonnes annuellement à l'échelle mondiale (Wunsch, 2000). Un tel remplacement serait d'une réelle importance en termes d'utilisation des ressources renouvelables. Comme le PLA est compostable après hydrolyse, l'usage des mousses de PLA pourrait aussi être intégré aux efforts de compostage déployés dans certaines municipalités comme méthode de gestion des déchets. D'autre part, l'ajout de TPS dans le PLA pourrait avoir plusieurs avantages, comme l'augmentation de la vitesse de biodégradation et la diminution du coût du matériau. Les mousses à cellules ouvertes de PLA pourraient avoir des applications potentielles plus spécialisées, telle la fabrication des membranes et filtres pour la séparation des liquides, la libération contrôlée des médicaments et les échafaudages utilisés en génie tissulaire.

Le défi actuel dans le moussage du PLA consiste à adapter ses propriétés d'écoulement et de cristallisation afin que sa mise en forme puisse être réalisée à l'aide de technologies conventionnelles de moussage, et que ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques rivalisent avec celles des polymères issus de ressources fossiles. Sa dégradation thermique et hydrolytique et sa faible élasticité à l'état fondu sont des difficultés importantes rencontrées durant le processus d'extrusion-moussage du PLA. Afin de réaliser des mousses de PLA de qualité, comparables à celles obtenues présentement à partir de polystyrène ou de polyéthylène, il faut combler des

connaissances manquantes sur son comportement. En particulier, il faut analyser ses caractéristiques en déformation élongationnelle, la solubilité d'agent de moussage et son effet de plastification, la cinétique de cristallisation en conditions spécifiques au procédé de moussage par extrusion et le rôle de la phase dispersée dans la morphologie des mousses.

1.2 Objectifs

L'obtention des mousses de faible densité en partant de polymères thermoplastiques est généralement réalisée à l'aide d'un agent physique de moussage en utilisant une ligne d'extrusion. Les premières étapes de ce procédé consistent à fondre le polymère, injecter et dissoudre sous pression un gaz ou un liquide de bas point d'ébullition (appelé l'agent de moussage) dans le polymère fondu, refroidir la solution polymère fondu-agent de moussage afin d'augmenter sa viscosité et, finalement, réaliser l'expansion du matériau en l'extrudant rapidement pour le faire passer à la pression ambiante ce qui crée une instabilité thermodynamique et force l'agent moussant à passer de la forme dissoute à la forme gazeuse. Ensuite, la nucléation des cellules, leur croissance et la stabilisation de la structure cellulaire qui en résulte sont les étapes du moussage effectif du polymère. L'extrusion-moussage est un processus complexe qui doit être réalisé dans une fenêtre de conditions d'opération assez restreinte. En effet, afin d'obtenir une mousse optimale, les paramètres d'opération tels le type et la concentration de l'agent de moussage, la température et le débit d'extrusion, et la résistance à l'écoulement de la filière doivent être ajustés en tenant compte des

propriétés spécifiques du polymère tels la solubilité de l'agent de moussage, sa température de transition vitreuse et de fusion, sa viscosité et son élasticité à l'état fondu, et finalement son taux de cristallisation. Concernant le PLA, son comportement durant l'extrusion moussage n'a pas encore été largement étudié. De plus, l'agent de moussage choisi dans le cadre de ce projet, le CO₂, n'est pas encore couramment utilisé en extrusion-moussage. Il présente toutefois un attrait certain, tant scientifique qu'environnemental, puisque le CO₂ est un agent de moussage bénin pour l'environnement et qu'il a démontré une affinité élevée pour le PLA. De plus, il est ininflammable, chimiquement stable et il est peu coûteux.

L'objectif général de ce projet est de comprendre les phénomènes propres à l'extrusion-moussage du PLA en utilisant le dioxyde de carbone comme agent de moussage. Plus précisément, nous sommes intéressés à développer une meilleure compréhension portant sur l'interaction entre la composition de la matrice polymérique, sa structure au niveau macromoléculaire, son comportement rhéologique et thermique, les paramètres d'extrusion, et les propriétés des mousses obtenues.

De façon plus spécifique, les objectifs sont :

- 1) Évaluer l'effet de la concentration de CO₂ et des paramètres du procédé sur la morphologie des mousses de PLA et des mélanges PLA/TPS, sur le développement de la cristallinité et à la stabilisation des morphologies.
- 2) Évaluer le rôle de la vitesse de cristallisation, (via l'usage de PLA ayant différents contenus en isomère *D*-LA), sur le moussage du PLA et le rôle de cette cristallinité dans les propriétés, la microstructure et la stabilisation de la mousse.

3) Établir la relation entre la rhéologie, le comportement durant le moussage et la cristallisation de la mousse, en particulier en utilisant une méthode *in situ* de branchement des chaînes afin de modifier la rhéologie du PLA.

CHAPITRE 2

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Introduction du poly(acide lactique)

2.1.1 Obtention et propriétés

Le développement des polymères issus de la biomasse avec des propriétés qui puissent rivaliser avec celles des polymères dérivés du pétrole est un défi considérable. Parmi les polymères dérivés de la biomasse, le poly(acide lactique) et l'amidon thermoplastique sont les deux les plus indiqués pour des applications comme matériaux de grande consommation.

Le PLA est un polyester aliphatique linéaire. Sa structure chimique est :

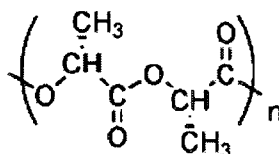


Figure 2.1 Structure chimique du poly(acide lactique).

La molécule qui sert comme point de départ pour l'obtention de PLA est l'acide lactique (acide 2-hydroxy propionique). L'acide lactique est obtenu par la fermentation bactérienne des sucres (glucose, maltose et dextrose) d'origine végétale. En partant de cet acide, il existe trois cheminements possibles de polymérisation pour synthétiser le PLA: polymérisation par condensation suivi par l'extension des chaînes en utilisant des

agents de couplage, condensation par déshydratation en présence des catalyseurs, et polymérisation des lactides par l'ouverture des cycles. Les deux premières routes présentent le désavantage que le PLA obtenu contient des traces d'agent d'extension des chaînes ou des catalyseurs. La troisième route est utilisée présentement pour obtenir le PLA à l'échelle industrielle en passant par: condensation chimique de l'acide lactique pour obtenir des oligomères, dégradation contrôlée des oligomères pour obtenir les dimères cycliques (les lactides), purification des lactides par distillation et polymérisation des lactides par ouverture des cycles afin d'obtenir le PLA des masses moléculaires élevées (Garlotta, 2001; Auras *et al.*, 2004; Gupta et Kumar, 2007).

Parce que l'acide lactique contient un atome asymétrique, il peut former les stéréoisomères *L* et *D*, dont les structures chimiques sont présentées à la figure 2.2. Le dimère peut donc contenir les formes *LL*, *LD* et *DD*. En conséquence, le PLLA résulte en utilisant seulement des *LL*-lactides, le PDLA résulte de *DD*-lactides et le PDLLA est obtenu des *LD*-lactides. La forme *L* est la plus répandue suite à une fermentation et les grades commerciaux de PLA contiennent donc la forme *L* en prédominance. Des faibles quantités de *LD*-lactides ou *DD*-lactides peuvent rester toutefois comme impuretés dans une masse majoritaire de *LL*-lactides et elles vont participer à la polymérisation avec ce dernier en créant des zones sur la chaîne macromoléculaire qui ne pourront plus cristalliser. De ce fait, la cristallinité diminue au fur et à mesure que la concentration en isomère optique *D* augmente. Le PLA qui contient plus de 85% *L*-LA est semicristallin et celui qui contient de 15 à 85% *L*-LA est strictement amorphe (Bigg, 2005).

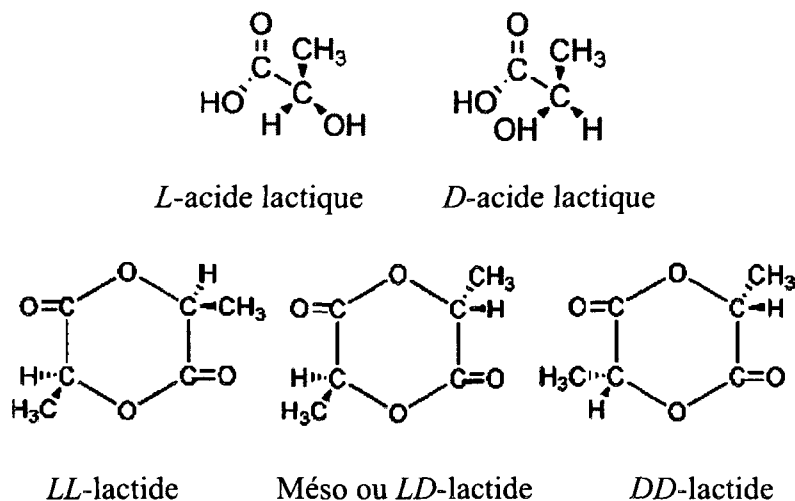


Figure 2.2 Structures chimiques de *L*-acide lactique, de *D*-acide lactique et de leurs trois dimères.

La stéréochimie des chaînes polymériques et la masse moléculaire affectent les propriétés physiques et mécaniques, la température de mise en œuvre, la dégradabilité et le comportement en cristallisation. Le PLA peut être produit avec une cristallinité maximale de 45%. Le PLA amorphe a une densité 1.248 g/cm³ et la phase cristalline de 1.290 g/cm³. La température de transition vitreuse se situe autour de 55°C et la température de fusion passe de 178 à 140°C au fur et à mesure que le contenu en isomère *D*-LA augmente de 0 à 15% (Bigg, 2005; Garlotta, 2001). Les propriétés mécaniques s'améliorent avec l'augmentation de la masse moléculaire et de la cristallinité (Perego *et al.*, 1996).

Les propriétés optiques, physiques et mécaniques du PLA sont souvent comparées avec celles du PET (Auras *et al.*, 2003; Auras *et al.*, 2005; Auras *et al.*, 2006; Dorgan,

2001). Le PLA est transparent, rigide et relativement fragile, avec un faible taux de cristallisation ce qui est avantageux pour la fabrication des films bi-orientés et des produits thermoformés. Comme pour le PET, dont on contrôle la cristallinité par l'ajout de co-monomères de type éthylène glycol, on a l'avantage de pouvoir contrôler les propriétés du PLA en contrôlant le rapport des isomères optiques *L* et *D*. Toutefois, les températures de fusion et de transition vitreuse du PLA sont moins élevées que pour le PET et le PS. Le PLA montre des perméabilités intermédiaires entre le PS et le PET pour le CO₂, l'O₂ et la vapeur d'eau. L'absorption et la perméabilité des films de PLA pour différents gaz ne sont pas influencées par le branchement des chaînes ou par des changements dans la stéréochimie, mais elles sont dominées par le contenu cristallin développé durant leur bi-étirage (Lehermeier *et al.*, 2001; Oliveira *et al.*, 2004; Oliveira *et al.*, 2006; Tsuji *et al.*, 2006a).

Outre sa température d'utilisation plus basse, un autre désavantage du PLA est qu'il se dégrade plus facilement durant la mise en forme. Sa dégradation aux températures élevées est de nature thermique, mécanique, oxydative ou hydrolytique, ou une combinaison des celles-ci. (Dorgan, 2001; Garlotta, 2001; Bigg, 2005; Mitomo *et al.*, 2005; Pillin *et al.*, 2008).

La dégradation hydrolytique, désirable une fois que son cycle d'utilisation est fini, est largement influencée par la cristallinité, de façon à ce qu'un PLA cristallin se dégrade en approximativement 2 ans alors qu'un PLA amorphe peut se dégrader en quelques semaines. Le PLA se dégrade facilement par l'hydrolyse de la liaison ester et

sa dégradation ne nécessite pas la présence d'enzymes pour catalyser cette hydrolyse. Sa dégradation dépend aussi de la température, du temps et de la présence d'impuretés.

2.1.2 Mélanges poly(acide lactique)/amidon thermoplastique

Le PLA est un polymère fragile. Il a été démontré que la rigidité du PLA augmente avec l'ajout de granules d'amidon, mais ceci se fait au détriment de sa fragilité. Pour pallier à ce désavantage, des plastifiants peuvent être introduits dans le PLA pour augmenter son taux de cristallisation et diminuer sa température de transition vitreuse (Jacobsen et Fritz, 1996; Ke et Sun, 2001). Mais, même en plastifiant le PLA, le mélange avec les granules d'amidon montre des propriétés mécaniques peu intéressantes par rapport au PLA pur. La plastification des granules d'amidon est un autre choix. Le mélange PLA/amidon, 50%/50%, dont l'amidon est plastifié avec l'eau en concentration de 10% à 50%, ne montre toutefois pas une augmentation sensible de l'élongation à la rupture (Pan et Sun, 2003). De même, les propriétés mécaniques ne montrent pas d'améliorations significatives même quand différents types d'amidons sont utilisés. La variation du rapport amylose/amylopectine ne change pas beaucoup les propriétés mécaniques, c'est-à-dire que l'élongation à la rupture ne varie que de seulement de 3 à 4,5% (Ke *et al.*, 2003).

Les mélanges de PLA avec l'amidon thermoplastique (TPS) au lieu de l'amidon granulaire ont été étudiés à partir de 2001. À l'addition de TPS, on observe une légère réduction de T_g du PLA ce qui pourrait indiquer un transfert de plastifiant ou la

présence d'oligomère de PLA due à la dégradation. Quoi qu'il en soit, les interactions entre les deux polymères étaient très faibles et menaient seulement à des mélanges très hétérogènes. Les auteurs recommandèrent donc la compatibilisation du mélange PLA/TPS (Martin et Avérous, 2001). Le seuil de percolation du mélange PLA avec amidon thermoplastique commence à 10-40% PLA et la co-continuité est retrouvée pour 60-80% PLA (Schwach et Avérous, 2004).

L'extrusion réactive est la méthode la plus utilisée pour compatibiliser les mélanges de PLA avec l'amidon. Une première variante est l'ajout des molécules bifonctionnelles pour lier chimiquement le PLA et les granules d'amidon. Le méthylène diphenyle diisocyanate (MDI) a été essayé comme agent de couplage dans des composites contenant 45% d'amidon (Wang *et al.*, 2001a; Wang *et al.*, 2001b; Wang *et al.*, 2003). Même si l'interface a été modifiée, la résistance mécanique et l'élongation à la rupture furent très peu améliorées.

Une deuxième route est le greffage sur la surface des granules d'amidon d'un polymère compatible avec le PLA ou des chaînes de PLA. Par exemple, le méthyle acrylate a été greffé et polymérisé sur la surface des granules d'amidon (Lutfor *et al.*, 2000). Des études similaires ont été réalisées en préparant l'amidon-g-poly(acryle amide) par extrusion réactive (Willett et Finkenstadt, 2003). Ces méthodes de greffage ont servi comme modèles pour réaliser le greffage de *L*-acide lactique et la polymérisation de *L*-acide lactique sur la surface d'amidon en obtenant ainsi l'amidon-g-poly(acide lactique) (Chen *et al.*, 2006). L'amidon-g-poly(acide lactique) a été ensuite utilisé comme agent de couplage dans le mélange PLLA/amidon qui a montré

une meilleure performance par rapport au mélange sans agent de couplage. Pour une addition de 10% d'amidon greffé, l'élongation à la rupture a été augmentée de 1.5% à 8.7%. Ce greffage de PLA sur les macromolécules d'amidon, même s'il mène à des résultats encourageants, est difficile à accomplir à l'échelle industrielle à cause du coût élevé des catalyseurs, du long temps de réaction et de la nécessité d'utiliser de grandes quantités de solvants pour purifier les polymères modifiés.

Une troisième route d'extrusion réactive est la modification du PLA par greffage d'une unité réactive qui va réagir à son tour avec une fonction chimique qui se trouve sur la macromolécule d'amidon. L'utilisation de PLA greffé avec de l'acide acrylique comme agent de couplage dans le système PLA/granules d'amidon, a conduit à l'augmentation de la résistance à la rupture de 15 MPa à 45 MPa (Wu, 2005). L'anhydride maléique (AM) est une autre molécule qui peut être greffée sur le PLA et qui est préférable à l'acide acrylique grâce à sa plus faible toxicité et au fait qu'elle ne s'homo-polymérise pas durant l'extrusion réactive. Le premier greffage de l'AM sur le PLA a été réalisé par Carlson *et al.* (1999) et Mani *et al.* (1999). Le procédé a nécessité une concentration de 2% d'AM, 0.25-0.5% d'initiateur (2,5-diméthyl-2,5-di-(*tert*-butylperoxy) hexane) et une température de 180 à 200°C. Les résultats ont montré que approximativement 0.6% d'AM a été greffée sur le PLA. Le mélange de PLA-g-AM avec granules d'amidon a montré une augmentation de l'adhésion interfaciale (Dubois et Narayan, 2003). La résistance en traction de tels composites fut aussi augmentée par le greffage mais l'élongation à la rupture est demeurée en deçà ou similaire à celle du PLA pur (Zhang et Sun 2004a). Pour augmenter la ductilité de ce mélange, l'acétyle

triéthyle acétate (ATC) a été ajouté comme plastifiant, ce qui a contribué à l'augmentation de l'élongation à la rupture à environ 150% mais au détriment de la rigidité du matériau (Zhang et Sun 2004b).

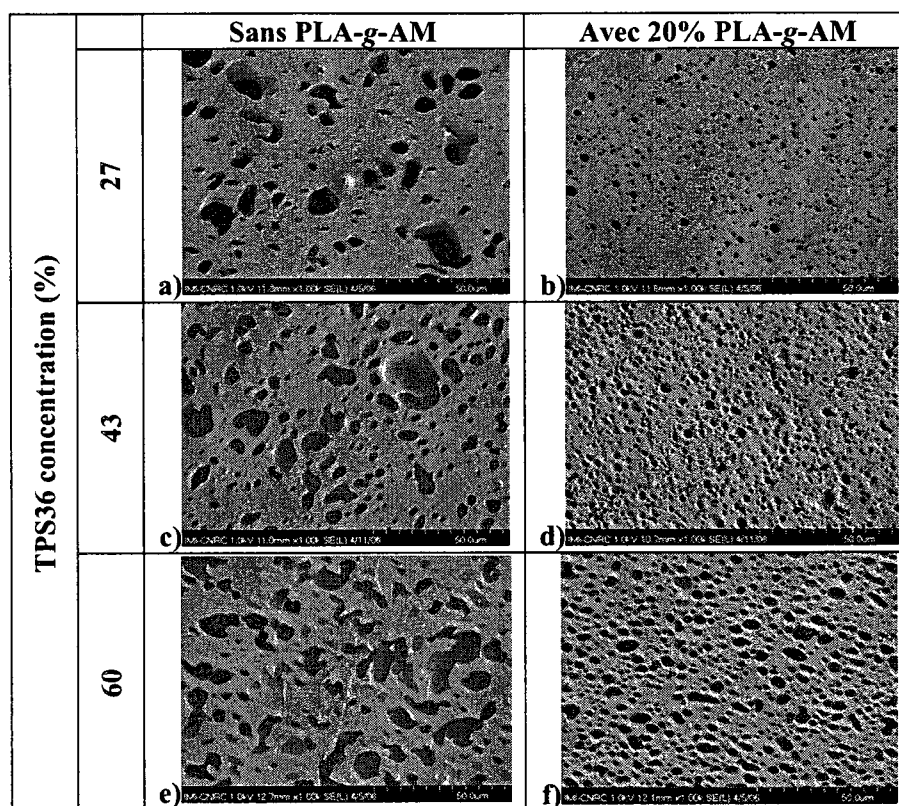


Figure 2.3 Morphologies des mélanges TPS/PLA avant et après la modification interfaciale avec PLA-g-AM (Huneault et Li, 2007).

Concernant le mélange PLA/TPS, sa compatibilisation a été rapportée récemment par Huneault et Li (2007). Ils ont utilisé le greffage de l'AM sur le PLA dans les mêmes conditions que Carlson *et al.* (1999). La compatibilisation de PLA et TPS avec

PLA-g-AM a démontré une diminution importante de la dimension de la phase dispersée et des augmentations significatives de l'élongation à la rupture. Les comparaisons des morphologies et des élongations à la rupture pour les mélanges compatibilisés et non-compatibilisés sont présentés dans la figure 2.3 et 2.4 respectivement.

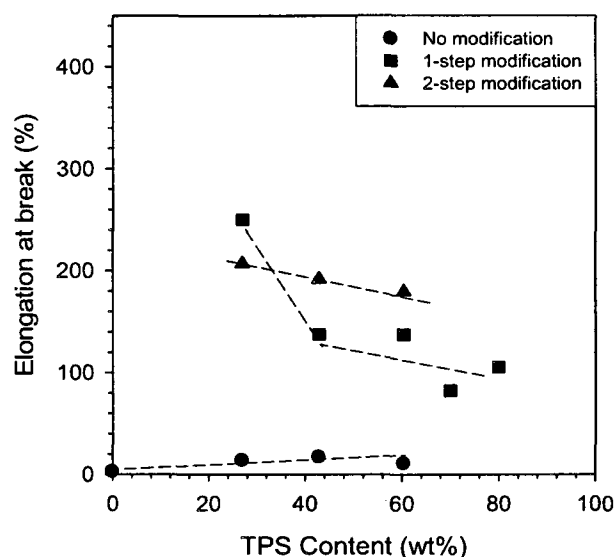


Figure 2.4 Élongation à la rupture en fonction du contenu en TPS pour le mélange PLA/TPS et PLA/PLA-g-AM/TPS (Huneault et Li, 2007).

Cette méthode de compatibilisation avec PLA-g-AM a servi pour obtenir les mélanges PLA/TPS qui ont été moussés et dont les résultats seront discutés dans le cadre de la première étude de cette thèse (Chapitre 4).

2.2 Cristallisation des polymères

2.2.1 Aspects thermodynamiques

Les chaînes macromoléculaires, à l'état fondu, sont distribuées de façon aléatoire, peu ordonnée. En les refroidissant en deçà de la température de fusion, les chaînes macromoléculaires cristallisent en formant des régions ordonnées qui alternent avec des zones amorphes, moins ordonnées.

Du point de vue thermodynamique, si les chaînes macromoléculaires avaient une longueur infinie et formaient un cristal idéal de dimensions illimitées avec une tension de surface négligeable, ce cristal serait en équilibre avec le polymère en état fondu à une température nommée température de fusion d'équilibre, T_f^e (Hoffman et Weeks, 1962; Hiemenz, 1984). Les polymères réels forment des cristaux de dimensions finies (non-idéaux), et ils ont donc une température de fusion, T_f , moins élevée que la température de fusion d'équilibre. De plus, parce que les aspects cinétiques particuliers de cristallisation dans le cas des polymères interagissent avec les aspects thermodynamiques, la température de cristallisation, T_c , est différente et moins élevée que T_f .

Comme il est montré à la figure 2.5, pour des températures au-delà de T_f^e , un cristal a une énergie libre plus élevée que le polymère à l'état fondu. Alors, pour des températures plus élevées que T_f^e , le processus de fusion des cristaux est spontané parce que $\Delta G_{fusion} = G_{liquide} - G_{cristal} < 0$ et le système est stable à l'état liquide. En

sens contraire, pour des températures plus basses que T_f^e le processus de formation des cristaux est spontané parce que $\Delta G_{\text{crystallisation}} = G_{\text{cristal}} - G_{\text{liquide}} < 0$. À la température de fusion d'équilibre et pour une pression constante, les deux phases coexistent et ont la même énergie libre, et alors $\Delta G = 0$.

$$\Delta G = \Delta H_f - T_f^e \Delta S_f = 0 \quad \text{Éq. 2.1}$$

Et donc en isolant T_f^e

$$T_f^e = \frac{\Delta H_f}{\Delta S_f} \quad \text{Éq. 2.2}$$

où ΔH_f et ΔS_f sont respectivement les variations d'enthalpie et d'entropie à la fusion.

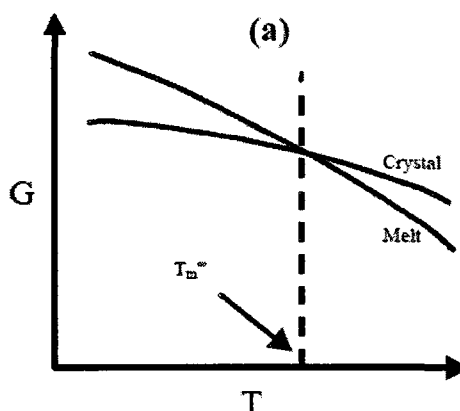


Figure 2.5 Variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température dans le cas des cristaux et du polymère fondu (Hiemenz, 1984).

Conformément à l'équation 2.2, la température de fusion d'équilibre d'un polymère est déterminée par les modifications d'enthalpie et d'entropie subies par le système qui

passe de l'état amorphe à l'état cristallin. Le ΔH_f et ΔS_f sont tous les deux positifs. Il s'en suit que la température de fusion augmente avec une augmentation de ΔH_f et inversement, diminue avec une augmentation de ΔS_f . Le ΔH_f dépend des forces intermoléculaires présentes dans le cristal et donc du type de lien (hydrogène, polarité, etc.), de la régularité de la chaîne (tacticité, isomérisation) et de la capacité des chaînes à former un arrangement compact (empêchement stérique). La variation d'entropie est plus difficile à mesurer mais dépend de la variation du nombre de conformations possibles lorsque le polymère passe de l'état cristallisé à l'état liquide. Celle-ci est grandement fonction de la rigidité de la chaîne (énergie de rotation, groupes latéraux volumineux) (Sperling, 2006; Stein et Powers, 2006; Painter et Coleman, 2008). Dans le cas du PLA, la chaleur de fusion est de 93 J/g. Ceci est relativement faible par rapport à des polyesters courants comme le PET ($\Delta H_f = 125$ J/g). Il s'en suit que le PLA a une température de fusion plus faible par rapport à des polymères de rigidité similaire.

2.2.2 Modèles de cristallisation

La littérature présente plusieurs modèles d'arrangement cristallin qui ont à la base deux modèles principaux. Un premier modèle, le modèle des franges, a été élaboré par Hermann, Gerngross et Abitz (1930) et développé plus tard par Yoon et Flory (1979). Ce modèle explique la formation des domaines cristallins par l'organisation des fragments de chaînes macromoléculaires à petite échelle (10 nm). Les franges représentent les portions des chaînes qui lient les domaines cristallins à ceux amorphes.

Alors, les domaines cristallins jouent le rôle de points de branchement. Le deuxième modèle de base, le modèle des lamelles, a été introduit par Storks (1938) qui a observé expérimentalement par la méthode de diffraction d'électrons que l'épaisseur d'un film cristallisé de gutta-percha était beaucoup plus petite que la longueur des chaînes macromoléculaires du polymère. Il propose le repliement des chaînes sur elles-mêmes générant la croissance des cristaux sous forme des lamelles. Le modèle des lamelles représente le modèle de base pour expliquer la cristallisation des polymères en partant de l'état fondu et, dans la littérature, on le retrouve sous différentes autres formes modifiées: le modèle de repliage « switchboard » proposé par Flory (1962), le modèle de repliage régulier avec surface lisse (pour les chaînes flexibles) proposé par Hoffman (1964), le modèle de repliage irrégulier avec surface inégale (pour les chaînes rigides) proposé aussi par Hoffman (1964) et le modèle de solidification proposé par Ficher *et al.* (1979).

Pour les solutions très concentrées ou pour un polymère à l'état fondu qui est refroidi, les lamelles cristallines s'organisent en forme de spirales en formant des agglomérations grâce aux interactions inter-chaînes. Ces agglomérations de lamelles ont une morphologie sphérique appelées sphérulites (Keith et Padden, 1964).

2.2.3 Cinétique de cristallisation

Le passage d'un polymère de l'état liquide à l'état de solide semicristallin implique deux phases importantes. La première étape est la nucléation (germination) primaire qui consiste en la formation des nuclei par un mécanisme homogène, due aux

fluctuations thermiques des chaînes à l'état fondu, ou hétérogène due à l'existence d'impuretés. La deuxième étape est la croissance des germes stables qui a lieu via une nucléation (germination) secondaire.

La nucléation et la croissance des sphérulites peuvent être définies par le taux de nucléation et le taux de croissance des cristaux. Ces paramètres de cristallisation peuvent être déterminés en conditions isothermes ou non-isothermes. En conditions réelles de mise en forme la cristallisation des polymères a lieu durant des changements de température et est donc généralement non-isotherme.

La quasi-totalité des modèles existants concernant la cinétique de cristallisation sont dérivés de l'équation d'Avrami conçue pour le domaine de la métallurgie (Avrami, 1939; 1940; 1941). L'équation d'Avrami a été modifiée plusieurs fois au cours du temps pour être adaptée au cas particulier de la cinétique de cristallisation des polymères. Le degré de cristallisation effective en conditions isothermes, X_r , dépend des constantes d'Avrami, k et n , comme suit :

$$X_r = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Éq. 2.3}$$

Les constantes d'Avrami donnent un diagnostic sur le mécanisme de cristallisation. La constante k dépend de la forme des cristallites en croissance, du nombre de nuclei et du type de nucléation. La constante n dépend seulement de la forme des cristallites et du type de nucléation. Le demi-temps de cristallisation, défini comme étant le temps nécessaire pour développer 50% de la cristallinité maximale du polymère, peut être décrit par l'équation :

$$t_{1/2} = \sqrt[n]{\frac{\ln 2}{k}} \quad \text{Éq. 2.4}$$

Au fil du temps, l'équation d'Avrami a été adaptée par de nombreux auteurs afin d'élargir son champ d'application pour différents polymères, pour inclure le temps d'induction des nuclei ou pour tenir compte de différents taux de refroidissement utilisés en pratique etc. (Tomlins, 1997). Le modèle de Sestak et Berggren (1971) considère que la cristallisation isotherme est un processus de réaction auto-catalytique en deux étapes, c'est-à-dire la génération des sites de nucléation et la croissance des cristaux en partant de ces sites, et peut être défini par l'équation suivante :

$$f(X_r) = X_r^m (1 - X_r)^n \quad \text{Éq. 2.5}$$

où m et n sont les constantes de réaction correspondantes aux deux étapes.

En partant de l'équation d'Avrami, Urbanovici et Segal (1990, 1996) ont développé l'équation 2.6 qui aide à mieux décrire la cinétique de cristallisation du PLA en introduisant un troisième paramètre cinétique, $p > 0$.

$$X_r = 1 - \left[1 + (p-1)(kt)^n \right]^{\frac{1}{1-p}} \quad \text{Éq. 2.6}$$

Ce paramètre représente le degré de déviation du modèle Urbanovici-Segal par rapport au modèle Avrami et il a montré une valeur d'environ 1.09 pour le PLA. De plus, quand $p \rightarrow 1$, l'équation d'Urbanovici devient similaire à l'équation d'Avrami.

Il a été observé que, pour le même polymère, l'augmentation de sa masse moléculaire ou de sa polydispersité menaient à la déviation de la linéarité de la représentation de l'équation d'Avrami. Pour résoudre ce problème, Hieber (1995) a

proposé une équation quadratique pour décrire la dépendance du demi-temps de cristallisation de la température :

$$\frac{1}{t_{1/2}} = (\ln 2)^{-1/n} \exp[-(B_1 + B_2 T + B_3 T^2)] \quad \text{Éq. 2.7}$$

où B_1 , B_2 et B_3 sont des paramètres obtenus en partant de données ajustées en fonction d'une courbe maîtresse générée par plusieurs études existantes pour i-PP et PET de différents poids moléculaires.

Concernant la cristallisation en conditions non-isothermes, Nakamura *et al.* (1973), Patel et Spruiell (1991), et Chan *et al.* (1995) ont élaboré des formes intégrées ou dérivées de l'équation d'Avrami. L'équation de Nakamura a la forme suivante :

$$X_r = 1 - \exp\left[-\left(\int_0^t K(T) dt\right)^n\right] \quad \text{où } K(T) = k(T)^{1/n} \quad \text{Éq. 2.8}$$

Dans cette équation, k et $k(T)$ représentent respectivement le taux de cristallisation isotherme et non-isotherme et $K(T)$ est donné par l'équation 2.9 :

$$K(T) = J_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T - T_\infty)} - \frac{A(T_m^0 + T)}{2T^2(T_m^0 - T)}\right] \quad \text{Éq. 2.9}$$

où J_0 et A sont les constants du matériau, U^* est l'énergie d'activation des segments de chaîne, R est la constante universelle des gaz, T_∞ est la température où la diffusion des chaînes cesse et T_m^0 est la température de fusion d'équilibre.

Une équation similaire à l'équation 2.8 a été développée par Kamal et Chu (1983) :

$$X_r = 1 - \exp\left[-\int_0^t k(T) n t^{n-1} dt\right] \quad \text{Éq. 2.10}$$

où $k(T)$ est une fonction de la température mais pas explicitement pour le temps t . Pour une température constante cette équation mène à l'équation d'Avrami.

L'équation 2.11 a été introduite par Sifleet *et al.* (1971) pour déterminer le temps d'induction des nuclei en conditions non-isothermes :

$$\bar{t} = \int_0^{t_i} \frac{dt}{t_i(T)} = 1 \quad \text{Éq. 2.11}$$

Chan et Isayev (1994) ont introduit l'équation 2.12 pour définir le temps d'induction de germes en conditions isothermes :

$$t_i = t_c \exp(T_0/T) \quad \text{Éq. 2.12}$$

où t_c et T_0 sont les constantes du matériau indépendantes de la température T .

Le degré de cristallinité obtenu dans un polymère qui refroidit avec un taux constant de refroidissement, $\varphi = -\partial T / \partial t$, peut être calculé en utilisant l'équation suivante (Ozawa, 1971) :

$$X_r = 1 - \exp\left[-\frac{\kappa(T)}{\varphi^n}\right] \quad \text{Éq. 2.13}$$

où κ est la constante du taux de cristallisation dépendante de la température et n est le paramètre d'Avrami.

Le modèle de Malkin *et al.* (1984) est un exemple de modèle de cristallisation qui ne peut pas être réduit au modèle d'Avrami et nécessite plusieurs paramètres pour déterminer le taux de cristallisation d'un polymère :

$$X_r = 1 - \frac{C_0 + 1}{C_0 + \exp(C_1 t)} \in [0,1] \quad \text{Éq. 2.14}$$

où C_0 est le paramètre de Malkin donné par le rapport entre le taux de croissance du cristal, G , et le taux de nucléation primaire I , $C_I = aG + bI$ est la constante de Malkin du taux de cristallisation reliée au taux globale de cristallisation, et a et b sont des constantes spécifiques.

Un deuxième modèle fondamental concernant la cinétique de cristallisation des polymères est le modèle d'Hoffman-Lauritzen (1960) qui est applicable aux polymères qui possèdent des chaînes macromoléculaires linéaires et flexibles. Ce modèle accorde une attention spéciale à l'énergie nécessaire pour la formation des nuclei par le repliement des chaînes. La clé du processus de cristallisation est la nucléation d'une nouvelle couche sur la surface d'une lamelle déjà existante. Il est supposé que dans le polymère en cours de cristallisation, il existe un ensemble de cristaux de différentes épaisseurs qui ont différents taux de croissance. De cette façon, le taux global de croissance est imposé par le taux le plus élevé et l'épaisseur du domaine cristallin formé correspond à l'épaisseur du cristal avec le taux de croissance le plus rapide. Conformément à cette théorie, le taux linéaire de croissance des cristaux (sphérulites) diminue au fur et à mesure que le domaine cristallin grandit et que sa tension de surface augmente:

$$G_r = G_0 \exp\left(-\frac{U^*/R}{T - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T \cdot \Delta T \cdot f}\right) \quad \text{Éq. 2.15}$$

où G_0 est un facteur pré-exponentiel, $T_\infty = T_g - 30K$, T_g est la température de transition vitreuse, $\Delta T = T_m^o - T$, T_m^o est la température de fusion d'équilibre, K_g est l'énergie de surface des cristaux et f est un terme de correction.

Comme le modèle d'Avrami, le modèle d'Hoffman-Lauritzen (1960) a été amélioré continuellement ces derniers 50 ans pour être adapté aux résultats expérimentaux. Tous les autres modèles dérivés du modèle d'Hoffman-Lauritzen ont été développés en partant du phénomène de nucléation classique (nuclei induits par des fluctuations locales de la densité) et du phénomène de croissance des cristaux (par répliage des chaînes macromoléculaires et formation des lamelles). Yeh et Geil (1967), Katayama (1967), Lindenmeyer (1974), Schultz *et al.* (1981), Olmsted *et al.* (1998), Allegra et Meille (1999), Strobl (2006), et beaucoup d'autres font partie de ceux qui ont apporté des améliorations importantes au modèle Hoffman-Lauritzen.

2.2.4 Cristallisation du poly(acide lactique)

Durant leur transformation, les polymères sont fondus, soumis à différents types d'écoulements et/ou déformations et ensuite refroidis. Après la mise en forme, leur cristallinité finale dépendra de leur vitesse de cristallisation et du taux de refroidissement. Quand le taux de cristallisation est faible ou que le taux de refroidissement est élevé, il est possible que le polymère ne puisse pas cristalliser suffisamment. On aura dans ce cas recours en pratique à l'introduction d'agents de nucléation ou des plastifiants dans sa composition. Le type d'écoulement subi à l'état fondu (cisaillement, élongation) et la déformation imposée entre la température de fusion et celle de transition vitreuse (étirement uniaxial ou biaxial) sont aussi des paramètres qui peuvent augmenter le taux de cristallisation obtenu dans un polymère durant son cycle de mise en forme.

2.2.4.1 Cristallisation statique du PLA

En dépit de la vaste littérature scientifique sur les propriétés thermiques du PLA, son comportement durant la cristallisation en conditions statiques, isothermes et non-isothermes, et la structure de ses cristaux ne sont pas encore complètement élucidés. Trois formes cristallines sont rapportées pour le PLA dans la littérature: la forme α obtenue durant la cristallisation en partant de l'état amorphe ou de l'état fondu, la forme β obtenue durant un fort étirement aux températures proches de celle de la cristallisation et la forme γ qui correspond à une cristallisation épitaxiale.

Kalb et Pennings (1980) ont démontré que le PLLA peut cristalliser en conditions isothermes en solution ou en partant de l'état fondu et que la formation des sphérulites commence après un temps d'induction de 1 minute à une température de cristallisation de 120°C. Le taux de croissance des sphérulites à cette température a été déterminé comme étant de 10.6 $\mu\text{m}/\text{min}$, valeur similaire à celle de PP. Le comportement cristallin de PLLA est grandement influencé par le contenu en *D*-LA, par son poids moléculaire et aussi par la température de cristallisation (Migliaresi *et al.* 1991). Bigg (1996) montrent que l'ajout de la forme *meso* (*DL*) dans le PLA diminue la cristallinité et que le PLA ne cristallise plus quand le contenu en *DL* est de 20% et plus. Il a été montré que le taux de cristallisation diminue avec le poids moléculaire, de façon à ce que pour un PLLA avec un poids moléculaire de plus de 400000 g/mole la cristallisation est complètement inhibée (Bigg, 2005).

Urbanovici *et al.* (1996) ont utilisé l'équation 2.6, présentée antérieurement, pour modéliser la cristallisation isotherme du PLLA. Dans leur étude, le demi-temps de cristallisation à 110°C était de 6 minutes et il augmente à 20 minutes si la température de cristallisation est de 130°C. Le paramètre d'Avrami, n , varie entre 2.8 et 3, ce qui correspond à une nucléation homogène et une croissance bidimensionnelle des cristaux. Kolstad (1996) montre l'importance du contenu en *meso*-lactide. Pour un PLLA optiquement pure obtenu par polymérisation, l'addition de chaque 1% de *meso*-lactide augmente de 40% le demi-temps de cristallisation. Huang *et al.* (1998) ont étudié l'effet du contenu en *meso*-lactide (de 0 à 12%) dans la cristallisation isotherme d'un PLLA de masse moléculaire de 120000 g/mole. À l'addition de seulement 6% *meso*-lactide, le taux de cristallisation diminue de 60 fois pour une température de cristallisation (T_c) de 117°C et 340 fois pour une température de cristallisation de 135°C. Il montre aussi que la forme *meso* est rejetée de la structure des cristaux.

Le PLA montre un seul ou un double pic de fusion en fonction de la valeur de température où la cristallisation isotherme a été réalisée. La présence de ce double pic de fusion a été extensivement étudié par Di Lorenzo (2006a, 2006b), Yasuniwa *et al.* (2006, 2007, 2008), Shieh et Liu (2007). Quand T_c est faible, des cristaux imparfaits et instables (α') se forment simultanément avec les cristaux de forme α . L'enthalpie de fusion présente dans ce cas deux pics, dont le premier, autour de 155°C, est dû à la fusion des cristaux α' qui, à cette température, se réarrangent et passent dans la forme α . Le deuxième pic de fusion, autour de 165°C, apparaît à cause de la fusion des cristaux α . Pour des T_c élevées, seulement les cristaux α se forment en menant à

l'apparition d'un seul pic de fusion. Les formes cristallographiques α et α' se forment et croissent selon des cinétiques différentes de croissance des sphérulites. Plusieurs températures critiques de changement de cinétique de croissance ont été rapportées : 110°C (Pan *et al.*, 2007), 113°C (Yasuniwa *et al.*, 2006, 2007 et 2008) et 118°C (Di Lorenzo, 2006a et 2006b), en fonction de la masse moléculaire et du contenu en *D*-LA de PLA étudiés. Kawai *et al.* (2007) déterminent le fait que le cristal α' se forme pour des températures de cristallisation isotherme plus basses que 90°C et que à 150°C, ces cristaux passent sans fondre dans la forme plus stable α en suivant une transition solide-solide.

Day *et al.* (2006) étudient le comportement en cristallisation isotherme du PLA pour différentes T_c situées entre 100 et 130°C. Dans le cas de la cristallisation isotherme en partant de l'état fondu, le niveau de cristallinité augmente de 31% à 45% et le demi-temps de cristallisation de 6 à 70 minutes quand la T_c augmente de 100 à 130°C. Quand le PLA est cristallisé en partant de son état amorphe, le demi-temps de cristallisation diminue de 70 à 4 minutes si la température de cristallisation augmente de 85 à 105°C. Le paramètre d'Avrami, n , varie autour de 2 ce qui correspond à une croissance linéaire et bidimensionnelle des cristaux.

La dépendance de la structure cristalline formée dans le PLA (M_w de 80000 g/mole) de la température de cristallisation isotherme a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) par Kortaberria *et al.* (2006) et est représentée à la figure 2.6. Ils ont observé que pour une température de cristallisation inférieure à 110°C, le processus de nucléation est très rapide et génère beaucoup de nuclei qui développent des

enveloppes sphériques. Pour des températures plus élevées que 110°C, la nucléation est restreinte mais la croissance des cristaux est favorisée de façon à ce que les lamelles formées s'arrangent dans une superstructure sphérulitique. Cette différence structurale des cristaux est expliquée par Cho et Strobl (2006) par le fait que les distances entre les chaînes macromoléculaires diminuent et que les cristaux deviennent plus ordonnés avec l'augmentation de la température de cristallisation.

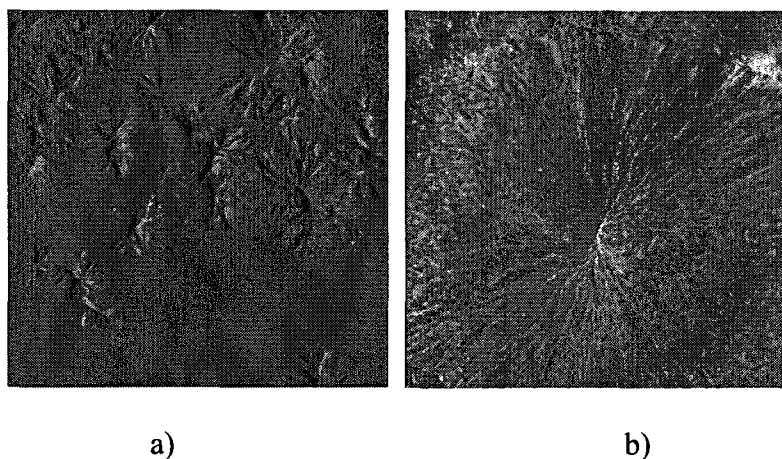


Figure 2.6 Morphologies cristallines obtenues par microscopie à force atomique pour du PLA cristallisé: a) à 80°C et b) à 130°C (Kortaberria *et al.*, 2006).

La cinétique de cristallisation de PLA en conditions non-isothermes a été étudiée en partant de l'état fondu (en refroidissement) et en partant de l'état amorphe (en chauffe). Concernant la cinétique de cristallisation non-isotherme en partant de l'état fondu, le PLA est caractérisé par un taux de cristallisation très faible qui s'explique par la

structure rigide de ses chaînes macromoléculaires. Yasuniwa *et al.* (2004) montrent dans leur étude réalisée sur un PLA de masse moléculaire de 300000 g/mole que l'augmentation du taux de refroidissement de 0.1 à 10°C/min diminue la température de cristallisation de 130°C à environ 100°C, l'enthalpie de cristallisation de 45 J/g à 15 J/g et le niveau de cristallinité de 53% à 19%. Shieh et Liu (2007) montrent qu'un PLA ($M_w=116000$ g/mole) ne cristallise pas durant son refroidissement si un taux de 20°C/min est utilisé. Si le taux de refroidissement utilisé est de 10°C/min et 5°C/min, la cristallinité finale acquise atteindra des valeurs faibles de 2 et 7%, respectivement. Seulement pour un taux de 1°C/min, le refroidissement engendre une cristallinité complète de 33% et en réchauffant l'échantillon la présence du double pic de fusion est observée. Les taux de refroidissement très faibles favorisent la formation de cristaux imparfaits aux températures en-dessous de la température optimale de cristallisation. En réchauffant l'échantillon, le double pic apparaît à cause du phénomène fusion-recristallisation-fusion des cristaux α' . Des observations similaires ont été faites par Wang et Mano (2005) et Ling et Spruiell (2006a).

Mano *et al.* (2004) et Ling et Spruiell (2006b) étudient la cristallisation non-isotherme en partant, cette fois, de l'état amorphe (froid). Mano *et al.* (2004) considèrent la variation du poids moléculaire du PLA utilisé dans leurs tests comme un paramètre influençant la cinétique de cristallisation froide non-isotherme. Pour un taux de chauffage de 2°C/min, il est démontré que l'augmentation du poids moléculaire du PLA n'affecte pas la cristallinité finale mais a une influence importante dans la structure lamellaire des cristaux. Les dimensions des cristaux formés par un PLA avec

un poids moléculaire élevé sont plus grandes. Cette cristallisation froide non-isotherme est associée à une croissance tridimensionnelle des cristaux avec la formation des cristaux imparfaits dans les stades initiaux de cristallisation.

2.2.4.2 Cristallisation en présence des agents de nucléation

L'augmentation du taux de cristallisation du PLA durant sa mise en forme est très importante pour l'obtention de matériaux avec une cristallinité élevée et, implicitement, une température supérieure d'utilisation. Cette augmentation peut être engendrée, entre autres, par la présence des agents de nucléation qui ont le rôle de diminuer la barrière d'énergie libre spécifique à l'étape de formation des nuclei.

Kolstad (1996) montre que la cinétique de cristallisation de poly(L-lactide-*co-meso*-lactide) est grandement modifiée en ajoutant du talc comme agent de nucléation. Une augmentation de 500 fois de la densité de nucléation a été obtenue avec l'ajout de 6% de talc. Harris et Lee (2008) ont comparé l'effet de nucléation du talc et de l'éthylène bis-stéaramide dans la cristallisation du PLA (1.4% *D-LA*) durant un procédé de moulage par injection. Les deux agents de nucléation, pour une concentration de 2%, ont induit une cristallinité maximale de 18% dans les pièces injectées. L'utilisation de 2% de talc a diminué le demi-temps de cristallisation de PLA de 38.2 à 0.6 minutes, alors que 2% d'éthylène bis-stéaramide l'a diminué à 1.8 minutes. Pour développer une cristallinité maximale, les échantillons ont été soumis à un recuit statique à 80°C. La figure 2.7 montre l'évolution de la cristallinité et de la résistance thermique de ces échantillons en fonction du temps de recuit. L'ajout de 2% d'agent de nucléation

permet d'atteindre une cristallinité maximale de 42% en 20 minutes, pendant que pour le PLA pur, un temps de recuit trois fois plus long est nécessaire. Cette augmentation de cristallinité permet aussi l'augmentation de 20°C de la résistance thermique. Il est important d'observer aussi que l'effet du talc a été plus important que celui de l'éthylène bis-stéaramide.

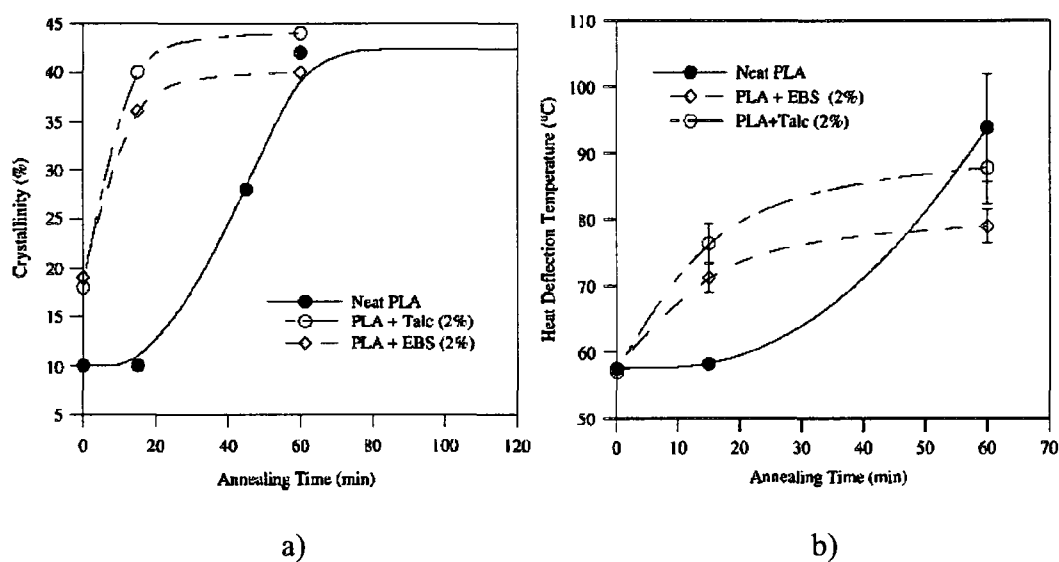


Figure 2.7 Cristallinité (a) et résistance thermique (b) en fonction du temps de recuit statique à 80°C du PLA, PLA + 2% talc et PLA + 2% éthylène bis-stéaramide (Harris et Lee 2008).

Kita et Yoshida (2005) utilisent un autre agent inorganique de nucléation, la pyrophyllite, pour augmenter la cristallinité et la résistance thermique de PLA ($M_w = 140000$ g/mole). Dans les travaux de Ruogu *et al.* (2007), le carbonate de calcium, l'oxyde de titane et le sulfate de baryum en concentration de 0.5 à 2% ont servi pour

augmenter la cristallinité finale du PLA (4% *D*-LA) de 0 à 15% durant un processus de cristallisation en partant de l'état amorphe. Kawamoto *et al.* (2007) ont démontré que l'hydrazide de benzoyle, un agent organique de nucléation, est plus efficace que le talc.

Les montmorillonites font parties d'une classe spéciale d'agents de nucléation. Elles sont utilisées en mélange avec le PLA en formant des nanocomposites pour modifier sa performance mécanique, tout en ayant des conséquences sur la performance thermique et sur sa morphologie. Day *et al.* (2006) ont montré que le demi-temps de cristallisation est amélioré à l'addition de 2% de montmorillonite par rapport au PLA pur (figure 2.8). Le plus grand effet peut être observé pour des températures situées entre 110°C et 130°C où le taux de cristallisation a été grandement modifié.

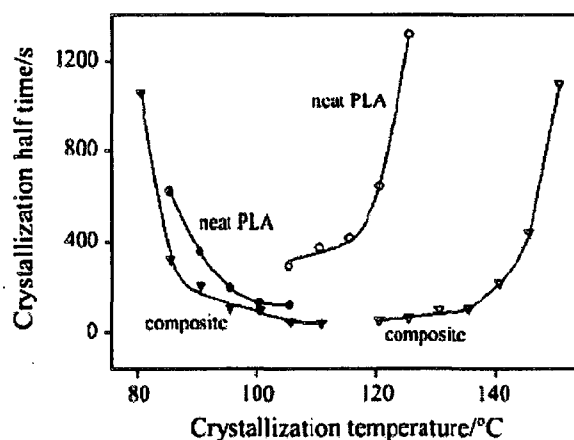


Figure 2.8 Demi-temps de cristallisation en fonction de la température de cristallisation isotherme pour PLA seul et avec 2% de montmorillonite (Day *et al.*, 2006).

Les montmorillonites augmentent donc le taux de cristallisation de PLA en jouant le rôle d'agents de nucléation, mais leur effet est beaucoup plus faible que celui du talc. Des quantités plus élevées de montmorillonites (4-10%) sont nécessaires pour atteindre des niveaux de cristallinités comparables à ceux atteints en utilisant 0.5-1% de talc. Les nanocomposites à base de PLA sont largement discutés dans la littérature et plus de détails peuvent être trouvés dans les travaux suivantes : Krikorian et Pochan (2004a et 2004b), Ray *et al.* (2002a et 2002b), Ray et Okamoto (2003a et 2003b), Nam *et al.* (2003), Pluta *et al.* (2002), Pluta (2004), Di *et al.* (2005a), Lewitus *et al.* (2006) et Lin *et al.* (2007).

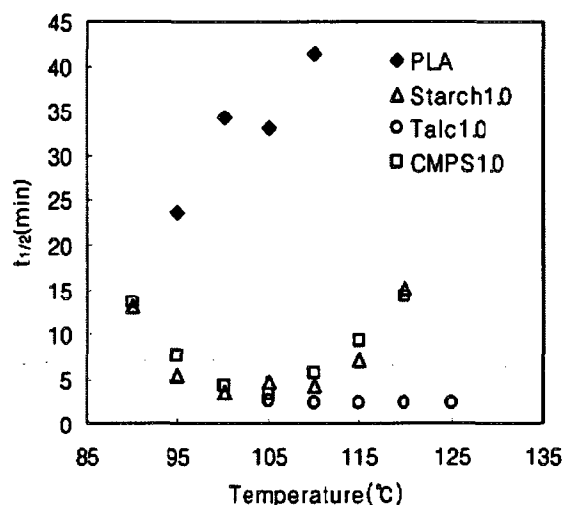


Figure 2.9 Effet du talc, amidon et amidon plastifié et modifié sur le demi-temps de cristallisation de PLA (Kang *et al.*, 2008).

L'amidon, sous forme de granules (Ke et Sun, 2003; Zhang et Sun, 2004c) ou plastifié (Park *et al.*, 2000; Kang *et al.*, 2008) a été aussi étudié comme agent de

nucléation du PLA. La figure 2.9 présente le demi-temps de cristallisation du PLA ($M_n=98000$ g/mole) en fonction de la température. À une température de cristallisation isotherme de 100°C, le demi-temps de cristallisation du PLA pur est de 35 minutes. L'addition de 1% d'amidon ou d'amidon plastifié diminue le demi-temps de cristallisation à environ 4 minutes. Le niveau de cristallinité a aussi été augmenté de 2.4% pour le PLA pur, à 26% avec l'ajout de 1% amidon et à 30% avec l'ajout de 1% d'amidon plastifié. Dans les mêmes conditions toutefois, l'ajout de 1% de talc était plus efficace et a permis de monter la cristallinité à 36%.

Une deuxième phase polymérique peut aussi parfois servir comme agent de nucléation dans la matrice de PLA. Les mélanges PLA/20% poly(butylène succinate) (Yokohara et Yamaguchi, 2008), PLLA/10% PDLA (Tsuji *et al.*, 2006b), PLA/30% protéines de soja (Zhang *et al.*, 2006) ou PLA/25% fibres cellulosiques (Mathew *et al.*, 2006) ont aussi montré une faible augmentation du taux de cristallinité, de la résistance thermique et/ou du module élastique par rapport au PLA pur.

2.2.4.3 Cristallisation en présence des plastifiants

Une autre route importante souvent empruntée en pratique pour augmenter le taux de cristallisation d'un polymère semicristallin est l'addition de plastifiants durant sa mise en forme. Un plastifiant est une petite molécule soluble dans la matrice polymérique qui augmente la mobilité des chaînes, de façon à ce que la cristallisation soit cinétiquement favorisée. Un plastifiant diminue la T_g , la T_m , augmente le taux de croissance des sphérulites et par conséquent, permet d'augmenter la cristallinité finale.

Une concentration de plastifiant de 2-10% est utilisée habituellement pour une amélioration optimale de la cristallinité. La contrepartie à l'utilisation d'un plastifiant est la réduction de la rigidité du matériau. L'utilisation de PLA dans la fabrication des films pour le secteur de l'emballage alimentaire requiert l'amélioration de ses propriétés mécaniques, plus précisément du module élastique et de l'élongation à la rupture. Afin de réaliser ces améliorations, le PLA a été plastifié avec du triacétine, citrate de tributyle, diéthylène glycol, oligomère de malonate ester ou malonate ester-amide, malonate bishydroxyméthyle (Ljungberg et Wesslén, 2002; Ljungberg *et al.*, 2003a; Ljungberg *et al.*, 2003b; Ljungberg et Wesslén, 2004; Ljungberg *et al.*, 2005). Une étude récente (Yeh *et al.*, 2009) montre que le triacétine ajoutée comme plastifiant en concentration allant jusqu'à 30%, diminue la T_g de PLA (4% *D*-LA) de 62.3°C à 29.2°C, la T_m de 158.8°C à 151.9°C et l'élongation à la rupture augmente de 2.8% à 270%. De plus, après une cristallisation réalisée par un recuit statique, le PLA plastifié avec la triacétine a indiqué la présence des cristaux α et, moins habituel, des cristaux β . Ces derniers apparaissent habituellement suite à l'orientation des chaînes sous déformations élevées. L'utilisation de triphényle phosphate comme plastifiant pour le PLA (2% *D*-LA) a augmenté la vitesse maximale de croissance des sphérulites de 0.28 $\mu\text{m/s}$ ($T_c=132^\circ\text{C}$) pour le PLA pur, à 0.89 $\mu\text{m/s}$ ($T_c=102^\circ\text{C}$) pour PLA avec 30% de plastifiant (Xiao *et al.*, 2009). La classe des citrates utilisés comme plastifiants pour le PLA comporte le citrate d'ester (Labreque *et al.* 1997), le citrate d'acétyle tributyle (Baiardo *et al.*, 2003) et le citrate de tributyle (Ljungberg *et al.*, 2003a et 2003b). À l'exception des citrates, les polyglycols représentent la classe de plastifiants la plus

étudiée dans la littérature dans le cas du PLA. L'efficacité du poly(éthylène glycol) de différentes masses moléculaires ou avec fonctionnalité modifiée, a été confirmé par Pillin *et al.* (2006), Sheth *et al.* (1995), Kulinski et Piorkowska (2005), Jacobsen et Fritz (1996), Lai *et al.* (2004). Dans toutes ces études l'accent a été mis sur l'amélioration des propriétés mécaniques du PLA et moins sur la modification de son comportement en cristallisation. Kulinski et Piorkowska (2005) utilisent un ester de poly(éthylène glycol) de poids moléculaire de 750 g/mol (P750) pour plastifier le PLA ($M_w = 166000$ g/mole et 4% D-LA). Un de leurs résultats, portant sur la croissance des rayons des sphérulites dans le temps pour deux concentrations différentes de poly(éthylène glycol) est présenté à la figure 2.10.

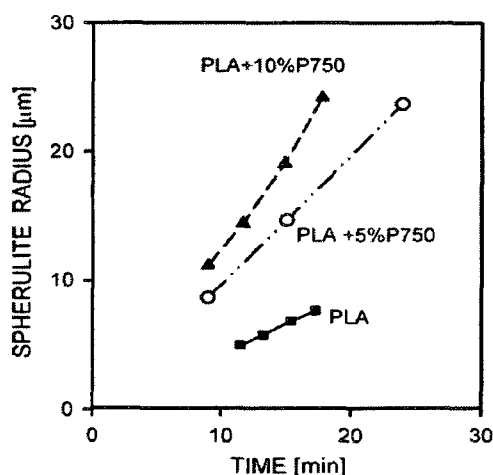


Figure 2.10 Évolution des rayons des sphérulites en fonction du temps de cristallisation isotherme pour PLA, PLA plastifié avec 5% et 10% de P750 (Kulinski et Piorkowska, 2005).

Durant le recuit statique de ces échantillons, la vitesse de croissance des sphérulites a été beaucoup accélérée par la présence de 5 et 10% de plastifiant. Pourtant, si un PLA amorphe plastifié avec 10% de plastifiant a démontré une elongation à la rupture de 550%, un PLA semicristallin, plastifié de la même manière, a montré une habilité restreinte à la déformation plastique.

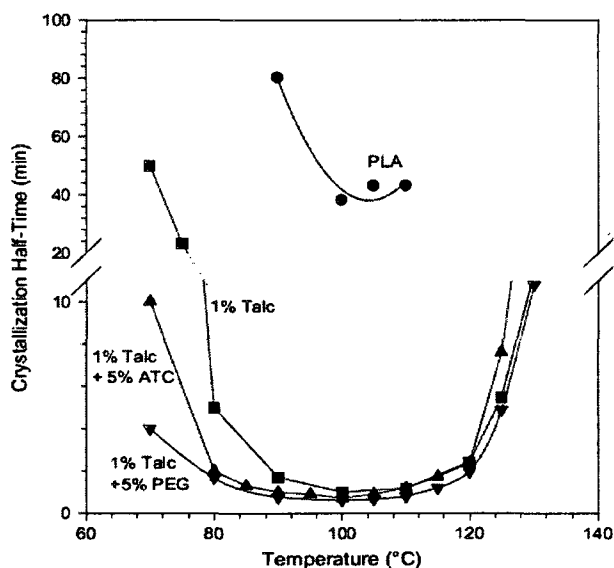


Figure 2.11 Demi-temps de cristallisation en fonction de la température de cristallisation isotherme pour PLA, PLA+1% talc, PLA+1% talc+1% ATC et PLA+1% talc+1% PEG (Li et Huneault, 2007).

Li et Huneault (2007) ont montré que l'ajout simultané d'un plastifiant et du talc dans la composition de PLA (2% *D*-LA) a un effet synergique sur l'augmentation du taux de cristallisation et la diminution du demi-temps de cristallisation. La figure 2.11

montre que le demi-temps de cristallisation du PLA pur, de 40 minutes à la température optimale de cristallisation de 100°C, a été diminué à 60 - 70 secondes en présence de 1% de talc et 5% de PEG ou d'ATC.

2.2.4.4 Cristallisation en présence de CO₂

Les gaz sous pression sont utilisés dans plusieurs processus d'obtention ou de mise en forme des polymères, comme par exemple la polymérisation, l'extraction, l'imprégnation, le mélange et le moussage (Walker *et al.*, 2008). La dissolution du CO₂ sous pression dans un polymère à l'état solide ou fondu produit le même effet qu'un plastifiant conventionnel en réduisant la T_g , la T_m et en facilitant cinétiquement la cristallisation.

Mizoguchi *et al.* (1987) observent que le taux de cristallisation du PET est augmenté en présence de 50 atm de CO₂ et que, durant une cristallisation isotherme à 85°C, le demi-temps de cristallisation est réduit de 36 jours à 10 minutes. Dans l'étude de Takada et Ohshima (2003), PET prouve une diminution de T_g de 25°C et de T_m de seulement 2°C suite au traitement avec 3 MPa de CO₂. Le tert-butyle poly(éther éther cétone), un polymère qui ne cristallise pas en conditions isothermes, a prouvé l'aptitude de cristalliser dans la présence de 90 atm de CO₂ (Handa *et al.*, 2001). Si dans ces conditions la T_g a été diminuée de 215°C à 165°C, la T_m a été augmentée à cause de la formation des cristaux plus ordonnés et plus grands. Dans le cas du polypropylène, Takada *et al.* (2001) ont observé que le CO₂ sous pression diminue le taux de cristallisation dans la région de températures contrôlée par la nucléation et l'accélère

dans la région contrôlée par la croissance des cristaux. Zhang *et al.* (2003) observent que le polypropylène isotactique en présence de 70 atm de CO₂ subit une diminution de T_c de 128 à 115°C et d'enthalpie de cristallisation de 89 à 77 J/g. Une diminution de T_m de 55 à 20°C a été observée pour le PCL, de 120 à 101°C pour le PBS et de 160 à 120°C pour le PLA sous l'effet de 20-27 MPa de CO₂ (Lian *et al.*, 2006).

Concernant le PLA, dans les travaux de Fujiwara *et al.* (2005) et Lopez-Periago *et al.* (2009), des réductions de T_g et T_m ont été observées suite à son exposition au CO₂ sous pression. De plus, le niveau de cristallinité augmentait avec la pression de CO₂ et avec le contenu en L-LA. Oliveira *et al.* (2007) ont étudié le rôle que le rapport L-LA:D-LA joue en ce qui concerne la quantité de CO₂ qui peut être solubilisée dans le PLA. En effet, le CO₂ ne peut pas être dissous dans la fraction cristalline. Ainsi, la solubilité sera plus grande dans le PLA avec 20% D-LA qui demeure amorphe que dans un PLA qui cristallise pendant la dissolution du CO₂.

Une méthode très utilisée pour étudier le comportement cristallin du PLA en présence de CO₂ sous pression est le balayage calorimétrique différentiel sous pression élevée (Takada *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2008a). Takada *et al.* (2004) observent que pour des pressions de 1 et 2 MPa de CO₂, la cinétique de cristallisation de PLA suit l'équation d'Avrami. La T_g et la T_m diminuent et la cristallinité augmente avec l'augmentation de la pression en CO₂, mais la structure des cristaux reste inchangée. Le taux de cristallisation a été accéléré quand la cristallisation isotherme avait lieu à 70°C, une température où la vitesse de cristallisation est limitée par la croissance des cristaux

(figure 2.12a). Le taux de cristallisation a été diminué quand la cristallisation isotherme avait lieu à 120°C, une température située dans la région dominée par la nucléation (figure 2.12b). Cet effet est en grande partie dû à la diminution de la température optimale de cristallisation. Tel qu'attendu, le talc a un effet positif sur la cristallisation du PLA seulement dans la région dominée par la nucléation.

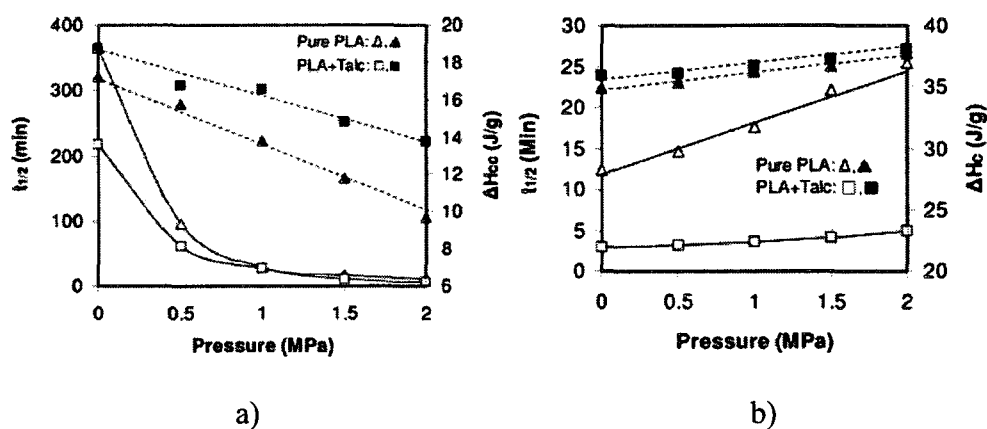


Figure 2.12 Effet de la pression sur le demi-temps (symboles vides) et l'enthalpie de cristallisation (symboles pleins) : a) 70°C et b) 120°C pour PLA pur (△, ▲) et PLA avec 1% de talc (□, ■) (Yu *et al.*, 2008a).

La même influence du CO₂ sur la cinétique de cristallisation de PLA a été observée par Reignier *et al.* (2009). La figure 2.13 montre que, pour un PLA avec 4% D-LA, le demi-temps de cristallisation a été diminué de 5 heures à environ 30 minutes et la T_c optimale de 110°C à 80°C en présence de 3.9% CO₂.

L'effet du CO₂ sur le taux de cristallisation des polymères a aussi été observé en conditions dynamiques, c'est-à-dire en conditions de mise en forme. Le moussage en

présence de CO_2 mène à l'obtention de mousses avec une cristallinité élevée pour plusieurs polymères. L'augmentation du taux de cristallisation, de la cristallinité et la réduction de la température de cristallisation avec l'augmentation de la concentration de CO_2 ont été observés durant le moussage de poly(éthylène téréphtalate) (Baldwin *et al.*, 1995), du polycaprolactone (Xu *et al.*, 2004), du polypropylène linéaire et branché (Naquib *et al.*, 2005), du polyester aliphatique (Xu *et al.*, 2006) et du polycarbonate (Zhai *et al.*, 2007).

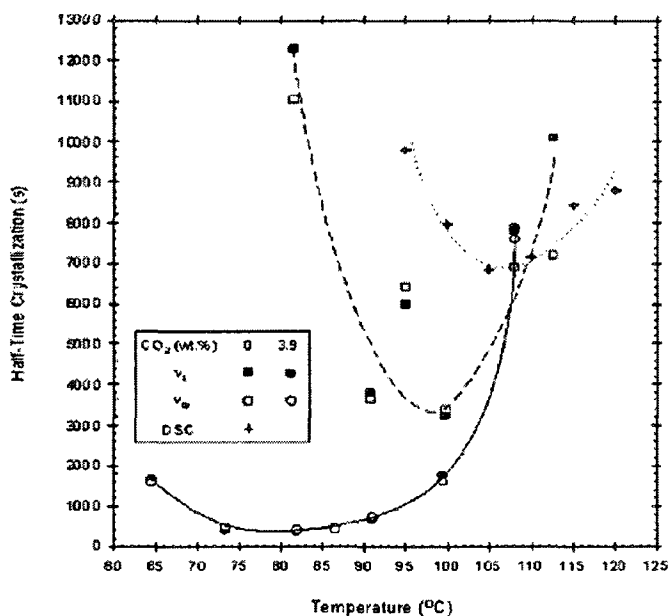


Figure 2.13 Effet du CO_2 (0% et 3.9%) sur le demi-temps de cristallisation de PLA pour différentes températures de cristallisation. (+) - DSC, (■●) - méthode volumétrique et (□○) - ultrasons (Reignier *et al.*, 2009).

La littérature ne comporte que peu d'études sur le changement du comportement cristallin du PLA durant le moussage en présence de CO₂. Ce sujet sera discuté à la section 2.5 dédiée aux mousses à base de PLA.

2.2.4.5 Cristallisation sous contraintes

Orientation en solution ou à l'état fondu

Flory (1947) et Andrews *et al.* (1971) ont montré que les élastomères peuvent cristalliser durant leur déformation à une température où aucune cristallisation ne pourrait être produite en condition isothermes. Flory postule que l'entropie des chaînes macromoléculaires diminue durant leur orientation à cause de la diminution du nombre des conformations possibles. Dans ces conditions, la température de fusion est décrite par l'équation :

$$T_m(\lambda) = \Delta H_f / \Delta S(\lambda) \quad \text{Éq. 2.16}$$

où λ est le niveau d'extension (orientation) des chaînes, ΔH_f est l'enthalpie de fusion qui n'est pas affectée par l'extension et ΔS est le changement d'entropie. Conformément à cette équation, la température de fusion augmente parce que l'entropie diminue durant l'extension des chaînes macromoléculaires ce qui favorisera leur cristallisation. Ensuite, l'expression de la température de fusion d'un seul cristal a été introduite par Hoffman et Weeks (1960) :

$$\frac{1}{T_m(\lambda)} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{\Delta S(\lambda)}{\Delta H_f} \quad \text{Éq. 2.17}$$

où T_m^o est la température de fusion d'équilibre, c'est-à-dire le point de fusion d'un seul cristal idéal. Pour déterminer le taux de croissance en fonction de la déformation et la température où cette déformation se produit, il suffit d'extraire le $T_m(\lambda)$ de l'équation 2.17 et de l'introduire dans l'équation Hoffman-Lauritzen (éq. 2.15) :

$$K_f(\lambda, t) = G_0 \times \exp\left(-\frac{U^*/R}{T - T_\infty}\right) \times \exp\left(-\frac{K_g}{T \cdot (T_m(\lambda, t) - T) \cdot f}\right) \quad \text{Éq. 2.18}$$

où le facteur de correction f est donné par l'équation : $f = \frac{2T}{T + T_m(\lambda, t)}$ Éq. 2.19

Ces équations sont applicables pour un écoulement idéal en cisaillement ou en élongation. Mais des modèles viscoélastiques sont nécessaires pour décrire la cristallisation des polymères à l'état fondu durant leur orientation. Koscher et Fulchiron (2002) démontrent que les taux élevés de cisaillement réduisent le temps d'induction et forment plus de nuclei. Le nombre de nuclei additionnels formés durant l'écoulement est déterminé en tenant compte de la viscoélasticité du polymère. Kim *et al.* (2005) ont développé une équation qui prédit le taux de cristallisation en fonction de la diminution de l'entropie des chaînes macromoléculaires avec l'augmentation du taux de cisaillement. Day *et al.* (2006) ont développé un modèle où le taux de nucléation en écoulement est lié au temps de relaxation des molécules, et implicitement à la déformation et au taux de déformation.

Il a été observé que la cristallisation suite à la déformation des polymères en solution mène à la formation de structures shish-kebab (Schultz, 2001) alors que dans

le cas des polymères fondus se forment des structures linéaires-fibrillaires (Keller, 1955; Schultz et Petermann, 1984; Eder *et al.*, 1990).

En pratique, une fois fondus, les polymères semicristallins peuvent être transformés en fibres, films, articles soufflés ou moulés, mousses, en utilisant un procédé de mise en forme spécifique. La cristallinité obtenue dans le produit final dépend du type d'écoulement subi par le polymère à l'état fondu et de la nature des déformations appliquées durant son refroidissement, entre la température de fusion et celle de transition vitreuse. Indépendamment de la situation, la cristallisation se produit suite à l'orientation des chaînes macromoléculaires en favorisant cinétiquement leur cristallisation (McHugh, 1982; Eder *et al.*, 1990; Guo et Narh, 2002; Kumaraswamy, 2005).

La cristallisation d'un polymère à l'état fondu peut se produire en cisaillement ou durant un écoulement extensionnel. Si durant le cisaillement, la cristallisation se produit après que les conditions d'équilibre ont été atteintes, la cristallisation en écoulement extensionnel débute une fois que l'écoulement est commencé. La cristallisation durant l'écoulement à l'état fondu a été observée expérimentalement en cisaillement pour le polyéthylène linéaire (Tan et Gogos, 1976), le poly(1-butène) isotactique, le polypropylène isotactique (Bove et Nobile, 2002), le polypropylène (Watanabe *et al.*, 2003), le poly(acide lactique) (Ghosh *et al.*, 2007), et en écoulement extensionnel pour le polyéthylène (McHugh *et al.*, 1993), dans le cas d'obtention des fibres pour le polypropylène (Ishizuka et Koyama, 1977) et le poly(acide lactique) (McHugh *et al.*, 2004).

Orientation à l'état solide

La prédisposition des polymères semicristallins à cristalliser est considérablement augmentée par la déformation qui impose l'orientation des chaînes macromoléculaires, diminue leur entropie et facilite donc le passage à l'état cristallin. Ainsi, durant une déformation uniaxiale ou biaxiale, un niveau de cristallinité plus élevé peut être obtenu dans un intervalle de temps beaucoup plus court que dans des conditions statiques.

La cristallinité des polyesters est particulièrement sensible à la déformation. Par exemple, la cristallinité obtenue durant une déformation uniaxiale dans les fibres de PET, dépend du facteur d'orientation macromoléculaire et de la température, et peut être détectée en utilisant la méthode de biréfringence (Alfonso et Verdoni, 1978; Gupta et Auyeung, 1989; Ryu *et al.*, 1998). La cristallinité obtenue dans les films de PET durant une déformation uniaxiale ou biaxiale augmente rapidement avec la contrainte appliquée et, une fois que l'orientation atteint une valeur critique, le taux de cristallinité reste constant (Salem, 1994; Buckley *et al.*, 1996; Varma *et al.*, 1998). Le développement de la cristallinité dans un film de PET en déformation uniaxiale ne se déroule pas sous forme de sphérulites et la croissance de cristaux bidimensionnels ne dépend plus de la température pour un taux de déformation plus élevé que 4 (Dargent *et al.*, 1996). Chaari *et al.* (2003) ont observé que le développement de la cristallinité en fonction de la déformation correspond à trois régimes différents : à faible taux de déformation la cristallisation ne se produit pas, à un taux intermédiaire la cristallisation est complétée durant la déformation, et à un taux très élevé la cristallisation continue après la cessation de la déformation. Dans une étude complémentaire, ils ont établi que

la cristallisation comporte trois étapes distinctes: la formation des germes, la croissance anisotropique des germes et la croissance transversale des cristallites (Chaouche et Chaari, 2004).

En ce qui concerne le PLA, une des premières observations concernant le développement de sa cristallinité durant l'étirement biaxial a été faite par Smith *et al.* (2001a, 2001b). Ils ont observé que, après une déformation biaxiale simultanée de 4x4 à 80°C, la cristallinité obtenue dans les films de PLA est de 25% pour un contenu en stéréo-isomère *D*-LA de 4%. Bigg (2005) constate que même pour un PLA avec 20% *DL*, qui en conditions isothermes idéales ne cristallise pas, une faible cristallinité peut se développer durant une déformation biaxiale de 3x3. Kокturk *et al.* (2002) ont remarqué que la structure moléculaire ramifiée retarde l'habilité du PLA à cristalliser durant une déformation. Dans le film de PLA en étirement uniaxial, la partie amorphe subit une importante orientation durant les premiers stages de déformation et, au-delà d'une déformation critique, des cristaux tridimensionnels de type β se développent. La probabilité de former des cristaux de type β augmente avec le taux de déformation et avec la température, la température optimale étant de 130°C (Sawai *et al.*, 2003; Sawai *et al.*, 2006).

Une étude de cristallisation des films de PLA (4% *D*-LA) durant leur déformation uniaxiale aux différentes températures a été réalisée par Mahendrasingam *et al.* (2005). Ils ont observé que pour un étirement réalisé entre 80°C et 100°C, le taux de cristallisation est élevé et les cristaux forment des structures fibrillaires. Par contre,

pour températures plus grandes, de 110°C et 120°C, la cristallinité durant l'étirement se développe lentement et les cristaux formés ont une orientation très faible.

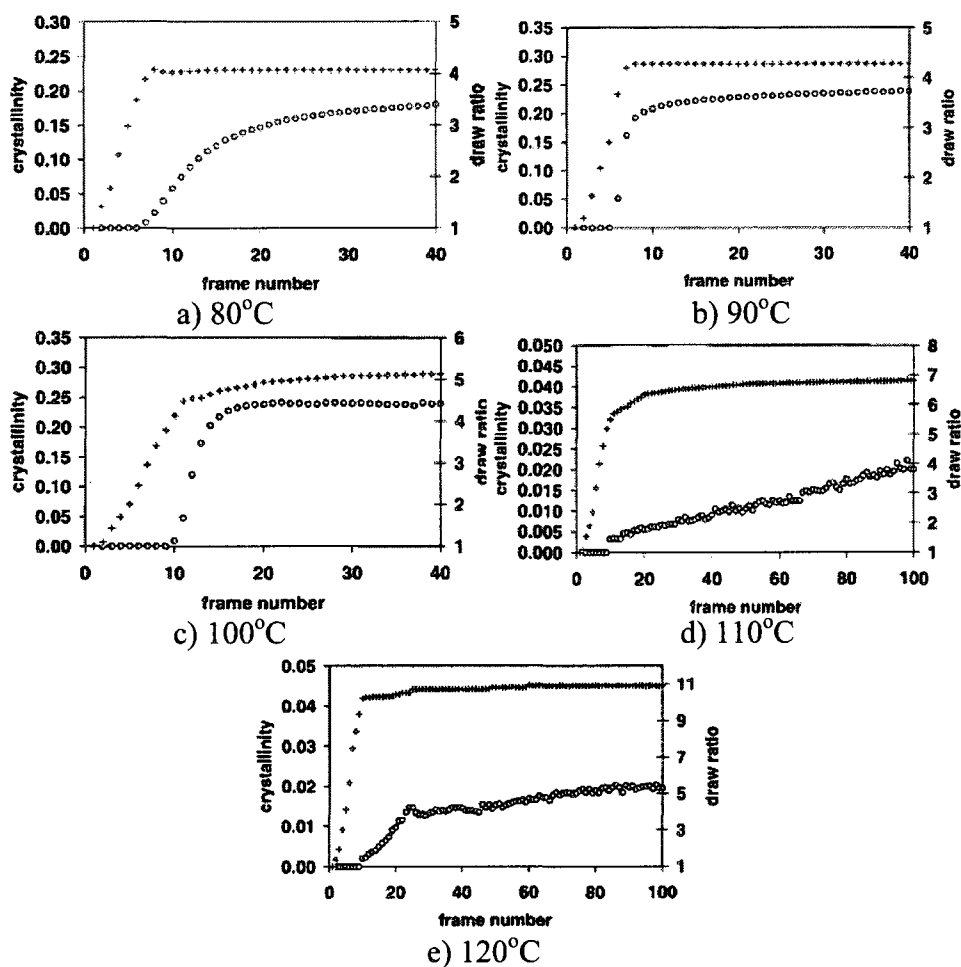


Figure 2.14 Développement de la cristallinité en fonction de l'étirement, du temps et de la température pour des films de PLA (4% D-LA). La déformation est représentée par +, la cristallinité par o, et un «frame» correspond à 0.12 s. (Mahendrasingam *et al.*, 2005).

Dans la figure 2.14 on peut observer qu'un étirement de 4x à 100°C développe 25% de cristallinité et, à 120°C développe à peine 1-2%. Ce changement de comportement en cristallisation s'attribuerait à l'apparition de la relaxation des chaînes macromoléculaires simultanément avec leur rétraction, phénomènes qui sont plus présents aux températures plus élevées soit au-delà de 100°C.

La figure 2.15 présente des thermogrammes obtenues en DSC pour des films de PLA (4% D-LA) bi-étirés à 90°C avec un taux de déformation de 1 m/min (Chapleau *et al.*, 2007). Des déformations de 4x4 et plus réalisées en quelques secondes développent des cristallinités de 15-20% dans un PLA qui autrement nécessiterait quelques heures pour développer la même cristallinité en conditions isothermes à 100°C.

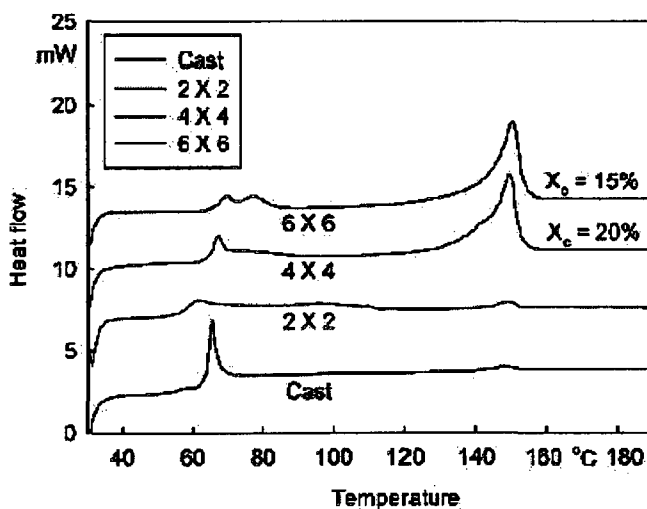


Figure 2.15 Thermogrammes obtenues en DSC pour des films bi-étirés de PLA (Chapleau *et al.*, 2007).

Les propriétés mécaniques d'un film étiré de PLA ne dépendent pas seulement de sa cristallinité mais aussi de l'orientation induite dans les zones amorphes (Tanaka et Young, 2006; Wong *et al.*, 2008). En général, une orientation élevée dans les deux régions apparaît pour des températures autour de 120°C mais, si une déformation de 1.8x est suffisante pour orienter la forme cristalline, la forme amorphe nécessite au moins une déformation de 4.5x pour être orientée.

Une étude récente montre que le mode d'étirement des films de PLA est aussi important pour développer la cristallinité. Ou et Cakmak (2008) ont appliqué trois types d'étirement à 70°C pour des films de PLA avec un contenu de 8% en *D*-LA. Ils ont démontré qu'un étirement biaxial simultané ne développe pas un niveau de cristallinité aussi élevé qu'un étirement uniaxial. Quand le film cristallin obtenu en déformation uniaxiale est déformé encore dans la direction transversale, l'orientation cristalline est détruite et le niveau de cristallinité est diminué. Yu *et al.* (2008b) ont souligné le rôle du talc comme agent de nucléation dans la cristallisation durant des faibles déformations. La cristallisation induite par la déformation a été aussi observée pour les films de PLA/PHB (Park *et al.*, 2004), dans le cas des fibres de PLLA/PDLA 50%/50% (Furuhashi *et al.*, 2006) et pour des films de PDLLA obtenus par soufflage (Stoclet *et al.*, 2007).

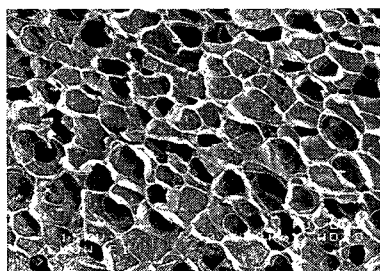
2.3 Mousses polymériques

2.3.1 Généralités

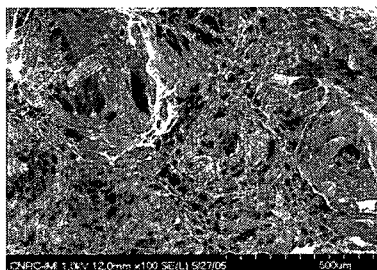
L'obtention des mousses polymères implique l'usage d'un agent de moussage physique ou chimique et, éventuellement, d'additifs comme des agents de nucléation ou autre agent visant à modifier la rhéologie de la matrice polymère. L'agent de moussage idéal devrait être ininflammable, non toxique, inerte, sans odeur, de faible coût et bénin pour l'environnement. Il existe deux catégories d'agents de moussage: les agents physiques et les agents chimiques. La catégorie des agents physiques de moussage comporte les gaz atmosphériques et les liquides volatils. L'azote et le dioxyde de carbone sont incontestablement intéressants au niveau de leur inertie chimique, de leur coût et du point de vue environnemental mais leur plage d'utilisation en moussage est relativement restreinte due à leur faible solubilité dans les polymères et leur diffusivité élevée. Les agents volatils utilisés pour le moussage sont les hydrocarbures aliphatiques linéaires (iso- et n-butane, iso- et n-pentane), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) qui seront progressivement retirés du marché entre 2010 et 2020 en vertu du protocole de Montréal à cause de leur faible mais réel potentiel d'endommagement de la couche d'ozone, et les hydrofluorocarbures (HFC) qui n'ont pas d'effet destructeur envers la couche d'ozone. Les agents chimiques de moussage sont des substances qui se décomposent et forment un gaz (généralement de l'azote ou du dioxyde de carbone) à une température supérieure à la température de fusion du polymère. Le bicarbonate de sodium et les azodicarbonamides sont les plus utilisés. Ces agents sont sous forme solide et sont mélangés avec le polymère avant le

processus de moussage. L'usage des agents chimiques est destiné à des réductions de densité relativement faibles, en deçà de 30 à 40%, et ne sont pas couramment utilisés pour la fabrication des mousses de consommation courante.

Les mousses peuvent être classifiées en fonction de leur rigidité en mousses souples ou rigides. En fonction de la densité, on définit les mousses de basse densité comme ayant une densité inférieure à 100 kg/m^3 . Les mousses de haute densité sont définies comme ayant une densité supérieure à 500 kg/m^3 . On classifiera aussi les mousses en fonction de la connectivité entre les cellules.



a) cellules fermées :
PS et 7% HFC134a



b) cellules ouvertes :
PS/TPS 70%/30%, 7% HFC134a PS/TPS 15%/85%, 7% HFC134a

Figure 2.16 Exemples de morphologies des mousses (Mihai, mémoire de maîtrise, 2005).

Par exemple, à la figure 2.16 on retrouve une mousse de PS à cellules fermées ainsi que des mousses à cellules ouvertes obtenues en moussant par extrusion un mélange PS/TPS en présence de HFC134a, un hydrofluorocarbure. De plus, en fonction des dimensions des cellules, on utilisera les termes des mousses microcellulaires si les cellules ont entre 10 et 50 μm , et ultra-microcellulaires si les dimensions des cellules sont inférieures à 10 μm (Lee, 2000). Les principales technologies pour mousser les polymères sont l'extrusion mono ou bi-vis. Il existe aussi des méthodes en autoclave, en injection-moulage, et en moussage réactif mais celles-ci dépassent le cadre de notre étude et ne sont pas adaptés pour la production commerciale des mousses de PLA.

2.3.2 Le moussage par extrusion

Les premières étapes du processus de moussage par extrusion qui précèdent l'injection du gaz, c'est-à-dire l'alimentation, le transport, la plastification et la fusion du polymère, sont identiques avec celles d'une extrusion conventionnelle. Immédiatement avant le point d'injection de l'agent de moussage, il est nécessaire de sceller dynamiquement la vis en créant un pic de pression en amont du site d'injection d'agent moussant afin d'empêcher celui-ci de revenir en amont. Dans le cas de l'extrudeuse bi-vis, ceci est fait en utilisant des éléments de vis restrictifs dans le profil de l'extrusion bi-vis. Dans le cas de l'extrusion mono-vis, ceci pourra être réalisé en utilisant une vis dite à deux stages. Au-delà du point d'injection, la géométrie de la vis doit assurer la dissolution complète de l'agent de moussage dans le polymère fondu, le refroidissement de la solution polymère fondu/agent de moussage et le pompage

jusqu'à la sortie de la filière. La qualité finale des mousses sera fonction de la solubilité et de la diffusion de l'agent de moussage maintenu sous pression dans le polymère fondu, du degré de plastification du polymère dû à la présence de l'agent de moussage, du niveau de nucléation des cellules, de leur croissance et, finalement, de la stabilisation de la structure cellulaire.

2.3.2.1 Solubilité et diffusion de l'agent de moussage

Le coefficient de solubilité, S , d'un gaz en conditions idéales d'équilibre, est défini comme étant la concentration de gaz absorbé par unité de masse de polymère (C) divisé par la pression du gaz (p), selon la loi d'Henry:

$$S = C/p \quad \text{Éq. 2.20}$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{Éq. 2.21}$$

où S_0 est le facteur pré-exponentiel, ΔH_s est l'enthalpie d'absorption, R est la constante universelle des gaz et T est la température. De façon générale en extrusion-moussage, on s'intéressera à la concentration d'agent de moussage qui est solubilisée dans le polymère. En vertu des équations 2.20 et 2.21, on notera que l'augmentation de la température et la diminution de la pression entraîne une réduction de la concentration solubilisée. Le coefficient de solubilité d'un gaz dans un polymère dépend de la mobilité et de la structure de ses chaînes mais aussi des interactions chimiques qui ont lieu entre le gaz et le polymère. On considère en général que la solubilisation s'effectue seulement dans la partie amorphe du matériau.

La mobilité du gaz dans le polymère est représentée le coefficient de diffusion D :

$$D = \frac{Fl}{S(p_1 - p_2)} \quad \text{Éq. 2.22}$$

où F est le taux de transfert du gaz par diffusion, l est l'épaisseur du polymère, S est la solubilité et $p_1 - p_2$ est la différence de pressions partielles entre les deux surfaces du polymère.

2.3.2.2 Plastification du polymère

Durant le processus d'extrusion-moussage un polymère rencontre deux étapes importantes du point de vue rhéologique : la diminution de sa viscosité immédiatement après l'injection d'agent de moussage sous pression qui vient plastifier le polymère et l'augmentation subite de sa viscosité par dé-plastification immédiatement après la sortie de la filière, lorsque la séparation des phases a lieu et l'agent de moussage diffuse à l'extérieur du polymère vers les cellules gazeuses en expansion.

Ma et Han (1982), Han et Ma (1983a, 1983b) ont examiné la rhéologie de plusieurs polymères fondus en présence d'un agent de moussage et ont rapporté une diminution de la viscosité relative en fonction de la concentration d'agent moussant (figure 2.17). Ceci se définit par le degré de plastification du polymère en présence d'un agent moussant, (VRF), qui représente le rapport entre la viscosité de la solution et la viscosité du polymère pur calculé pour un taux de cisaillement fixe. Cette diminution de la viscosité peut être expliquée par l'augmentation du volume libre du polymère qui

mène à une diminution de la température de transition vitreuse et aussi par l'effet de dilution induit par l'agent moussant (Lee, 2000; Gendron, 2005).

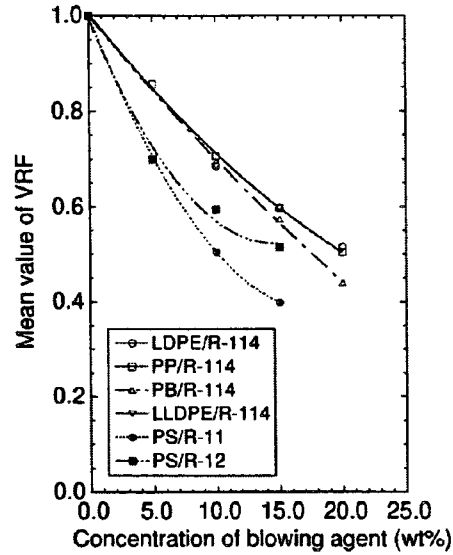


Figure 2.17 Le facteur de réduction de la viscosité en fonction de la concentration d'agent de moussage pour différentes paires polymère-agent de moussage (Gendron, 2005 tiré de Ma et Han, 1982).

Les valeurs de la viscosité d'un polymère pour deux températures différentes sont liées par la fraction du volume libre f par l'équation 2.23 :

$$\ln \eta = \ln A + \frac{B}{f} \quad \text{où} \quad f = \frac{(\nu - \nu_0)}{\nu} \quad \text{Éq. 2.23}$$

où A et B sont des constantes, ν est le volume total occupé par le polymère et ν_0 est son volume effectif. Quand le polymère est à l'état liquide, soit au dessus de sa température de transition vitreuse, le volume libre est défini comme étant :

$$f = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad \text{Éq. 2.24}$$

où f_g est le volume libre à la température de transition vitreuse T_g et α_f est le coefficient d'expansion thermique pour le volume libre. En tenant compte de ces équations on obtient la loi de Williams-Landel-Ferry qui peut s'appliquer au mélange polymère fondu - agent moussant (Williams *et al.*, 1955):

$$\log \frac{\eta}{\eta_g} = -\frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + T - T_g} \quad \text{Éq. 2.25}$$

où c_1 et c_2 sont des constantes du matériau qui reflètent la dépendance du volume libre à la température. Parce que c_1, c_2 sont des constantes, le seul paramètre qui dépend de la concentration en agent moussant est la température de transition vitreuse, T_g . Ainsi, la chute de viscosité reliée à l'addition de l'agent moussant dans un polymère fondu est principalement due à la diminution de T_g .

La dilution du polymère par l'agent de moussage est le deuxième paramètre qui mène à la diminution de la viscosité conformément à l'équation suivante (Ferry, 1970) :

$$\log \eta_s = \log \eta_p + \alpha \log \Phi_p \quad \text{Éq. 2.26}$$

où η_s est la viscosité après l'effet de dilution, η_p est la viscosité du polymère non-dilué, α est une constante ayant une valeur entre 3.5 et 5 et Φ_p est la fraction volumique du polymère dans le mélange polymère-agent moussant (Lee, 2000). Ce dernier effet de dilution introduit une diminution beaucoup plus faible de la viscosité du polymère que l'effet de la diminution de T_g .

Pour maintenir l'agent de moussage solubilisé dans le polymère fondu, il faut qu'une pression élevée soit utilisée. L'équation 2.27 exprime cet effet de la pression sur la T_g de la solution polymère fondu/agent de moussage :

$$T_g' = T_g + D_3 P \quad \text{Éq. 2.27}$$

où T_g' est la température de transition vitreuse à la pression P et D_3 est le facteur de pression.

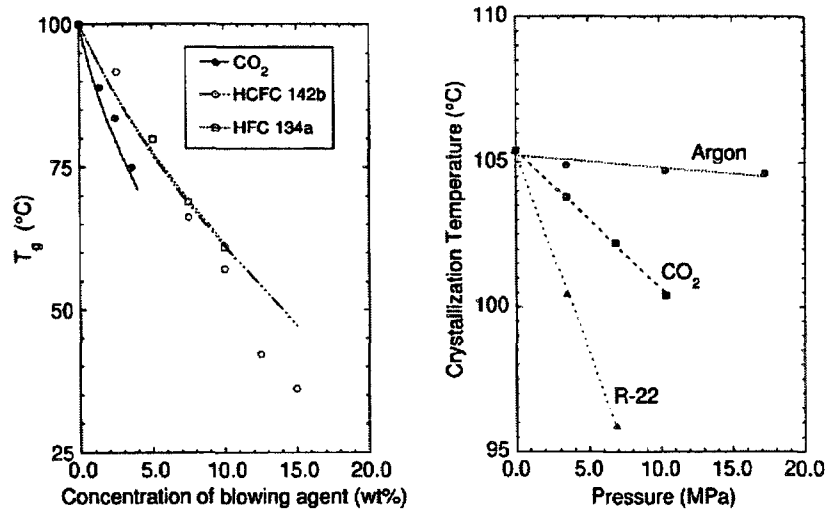


Figure 2.18 Diminution de T_g pour le PS et de T_c pour le LDPE en fonction de la concentration d'agent de moussage et de la pression respectivement. (Gendron, 2005; Dey *et al.*, 1994).

Parce que les équations antérieures ne peuvent pas être appliquées pour les polymères cristallins, Kadijk et van de Brule (1994) ont proposé une équation modifiée généralisée :

$$\eta_0 = A \exp \left\{ \frac{B}{T - T_r} + \frac{\kappa P}{T - T_r} \right\} \quad \text{Éq. 2.28}$$

où A , B , κ et T_r sont des constantes pour chaque polymère. Pour les polymères semicristallins, l'équation 2.28 devient :

$$\eta_0 = D' \exp \left\{ \frac{E_\eta}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{(T_g + D_3 P)} \right) \right\} \quad \text{Éq. 2.29}$$

où E_η est l'énergie d'activation du polymère. Comme on peut l'observer dans la figure 2.18, la solubilisation d'un agent de moussage dans un polymère amorphe diminue la T_g , alors que dans le cas d'un polymère cristallin, une diminution de T_c est aussi observée.

2.3.2.3 Nucléation et croissance des cellules

La solution homogène formée par l'agent de moussage et le polymère fondu se trouve, dans l'extrudeuse, dans un équilibre thermodynamique aussi longtemps que un niveau de pression adéquat est maintenu. La chute brusque de la pression à la sortie de la filière brise cet équilibre et les deux phases se séparent pour regagner un nouvel état d'équilibre thermodynamique. Durant la chute de pression, une partie des molécules d'agent de moussage forment des nuclei et, parce que les distances libres moyennes entre ces nuclei sont petites, les autres molécules d'agent de moussage vont diffuser très facilement pour les atteindre. Cette agglomération et déplacement des molécules représentent le processus de nucléation des cellules qui peut avoir lieu de façon homogène (à cause de fluctuation de concentration à l'intérieur du matériau), ou hétérogène (à cause de la présence des particules d'agent de nucléation), ou par la cavitation (sur des surfaces poreuses) (Lee, 2000).

Un nucleus qui contient n molécules de gaz est défini par l'équation de Gibbs :

$$C(n) = N \exp(-W(n)/kT) \quad \text{Éq. 2.30}$$

où $W(n)$ est le travail nécessaire pour soutenir un cluster, N est le nombre des molécules dans l'unité de volume, k est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Alors, le taux de nucléation est donné par :

$$J = B \cdot N \exp(-W(n)/kT) \quad \text{Éq. 2.31}$$

où B est un facteur de fréquence.

Dans des conditions métastables, le travail devient :

$$W = \sigma A - (P_g - P_l) V_b + n(\mu_g - \mu_l) \quad \text{Éq. 2.32}$$

où σ est la tension de surface, A et V_b sont la surface et le volume de la cellule, P_g et P_l sont la pression du gaz et du liquide, et μ_g et μ_l sont leurs potentiels chimiques respectifs.

Sous conditions d'équilibre, les potentiels chimiques sont égaux et l'équation du travail devient :

$$W = 4\pi r^2 \sigma + (4/3) \pi r^3 (P_g - P_l) \quad \text{Éq. 2.33}$$

où r est le rayon de la cellule. L'équation de taux de nucléation homogène a été formulée par Blander et Katz (1975) :

$$J = N (2 \sigma / (\pi m))^{1/2} \exp(-16 \pi \sigma^3 / (3kT(P_g - P_l)^2)) \quad \text{Éq. 2.34}$$

où m est la masse d'une molécule d'agent de moussage. Parce que dans le cas d'un polymère à l'état fondu la nucléation est influencée aussi par la diffusion du gaz (D) et aussi par la viscosité du polymère (η), ils ont apporté des corrections à l'équation 2.34 qui prennent en compte ces paramètres :

$$J_D = N D (C_b - C_l) (kT/\sigma)^{1/2} \exp(-16 \pi \sigma^3 / (3kT(P_g - P_l)^2)) \quad \text{Éq. 2.35}$$

$$J_\eta = N \sigma / \eta (\sigma/kT)^{1/2} (P_b / (P_b - P_l)) \exp(-16 \pi \sigma^3 / (3kT(P_g - P_l)^2)) \quad \text{Éq. 2.36}$$

Plus tard, Ruengphrathuengsuka (1992) et Shafi *et al.* (1996) ont corrigé ces équations respectivement pour un fluide non-newtonien et pour la croissance induite par la diffusion durant la nucléation. Plus de détails peuvent être trouvés dans Lee (2000).

La nucléation hétérogène se produit quand la solution polymère fondu/agent de moussage contient des impuretés (agent de nucléation) et les nuclei se forment au point de contact entre la solution et la surface de l'impureté. Blander et Katz (1975) proposent l'équation pour le travail nécessaire pour former n nuclei :

$$W = \sigma_{lg}A_{lg} + (\sigma_{sg} - \sigma_{sl})A_{sg} - \Delta PV_b + n(\mu_g - \mu_l) \quad \text{Éq. 2.37}$$

où les indices lg , sg , sl signifient les surfaces de contact liquide-gaz, solide-gaz et solide-liquide. L'équation de la nucléation hétérogène a la forme finale :

$$J = N^{2/3} (1 + \cos\theta) / 2 (2\sigma / (\pi m F))^{1/2} \exp(-16 \pi \sigma^3 / (3kT(P_g - P_l)^2)) \quad \text{Éq. 2.38}$$

où θ est l'angle de contact et F est $(2 + 3\cos\theta - (\cos\theta)^3)/4$ un facteur géométrique.

La nucléation par cavitation est provoquée par la présence des discontinuités dans le fluide, discontinuités qui consistent en des variations locales de pression ou de vitesse produites par des perturbations externes. La présence des microcavités sur la surface solide (baril, filière d'extrusion) peut aussi provoquer la cavitation (Lee, 2000). Han et Han (1988) démontrent que la nucléation des cellules durant le moussage par extrusion est produite par l'écoulement et le cisaillement et, en conséquence, la nucléation ne suit pas un modèle classique. Ils suggèrent que la nucléation soit induite

par la contrainte en cisaillement près des parois de la filière où les nuclei sont générés par cavitation. La cavitation apparaîtrait à cause de la rugosité des parois et des fluctuations thermiques imposées par le transfert de chaleur entre le métal et la solution polymère fondu/agent de moussage. Lee (1993) observe que la contrainte en cisaillement réduit la barrière énergétique pour l'apparition des nuclei et il développe un modèle de nucléation par cavitation. Chen *et al.* (2002) montrent qu'en augmentant la contrainte d'écoulement, le nombre des cellules formées dans la mousse (équivalent avec le nombre des nuclei) augmente aussi. Ils suggèrent que les nuclei sont allongés sous des contraintes élevées et, ces nuclei, ayant une surface plus grande, vont croître plus facilement. Alors, dans ce cas, la nucléation provoquée par l'écoulement est le résultat de la transformation de l'énergie mécanique en énergie de surface.

Dans le processus de moussage par extrusion, la chute instantanée de la pression est considérée comme le facteur déclencheur de la nucléation des cellules, nucléation qui peut se produire seulement par un mécanisme hétérogène et/ou par cavitation. La chute de pression a lieu progressivement entre l'entrée et la sortie de la filière, zone où la nucléation peut entrer en compétition avec la croissance de cellules. Pour éviter cette croissance de cellules dans la filière il est nécessaire de maximiser le taux de diminution de la pression (Park *et al.*, 1995).

La croissance des cellules se produit quand les molécules de gaz en excès diffusent vers les nuclei et est un phénomène complexe qui dépend de la viscosité du polymère, de la concentration de l'agent de moussage, de la température, du type et de la

concentration d'agent de nucléation (Lee et Ramesh, 2004). Il existe plusieurs modèles de croissance des cellules et plus de détails peuvent être trouvées dans le livre de Lee et Ramesh (2004). Le plus récent modèle, le modèle viscoélastique modifié de croissance des cellules pour le processus d'extrusion moussage, tient compte aussi de l'influence du coefficient de diffusion du gaz, du refroidissement final de la mousse, de la plastification du polymère par l'agent de moussage et de la perte d'agent de moussage par la surface de la mousse. Le schéma de ce modèle est présenté dans la figure 2.19 (Ramesh et Malwitz, 1999; Lee et Ramesh, 2004). La pression du gaz dans la cellule est définie par :

$$P_g - P_s - \frac{2\sigma}{R} + \int_R^{R_f} (\tau_{rr} - \tau_{\theta\theta}) \frac{dr}{r} = 0 \quad \text{Éq. 2.39}$$

où P_g et P_s sont la pression dans la cellule et dans le polymère respectivement, σ est la tension de surface du polymère, R est le rayon au moment t , R_f est le rayon extérieur, $\tau_{\theta\theta}$ et τ_{rr} sont les contraintes en circonférence et en direction radiale.

La rhéologie du polymère peut être décrite avec l'équation 2.40 et 2.41 :

$$\tau + \frac{\eta_0^*}{G} \dot{\tau}_{(t)} = \eta_0^* \dot{\gamma} \quad \text{Éq. 2.40}$$

$$\eta_0^* = \exp \left[\frac{E_v}{R_g} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] * f(c) \quad \text{Éq. 2.41}$$

où $\tau, \tau_{(t)}$ sont le tenseur de contrainte et la dérivée par rapport au temps, G est le module d'élasticité, $\dot{\gamma}$ est le tenseur de vitesse de déformation, η_0^* est la viscosité au cisaillement nul, E_v est l'énergie d'activation, T est la température de moussage, T_0 est

la température initiale à la sortie de la filière, R_g est la constante universelle du gaz et $f(c)$ est le facteur de réduction de la viscosité (Lee et Ramesh, 2004).

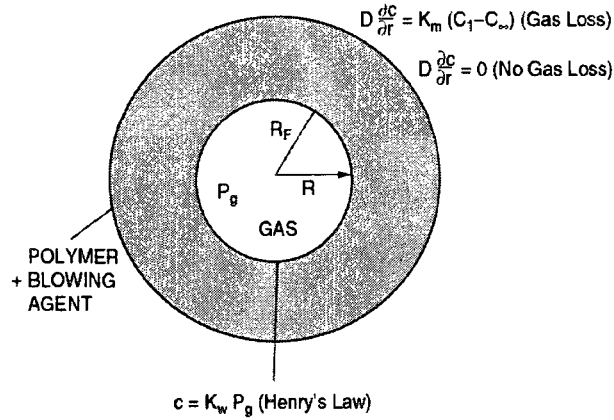


Figure 2.19 Représentation du modèle viscoélastique de croissance de cellules (Lee et Ramesh, 2004).

L'équation pour la croissance radiale a la forme:

$$\frac{d}{dt}(\rho_g R^3) = 3\rho D R^2 \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_{r=R} \quad \text{Éq. 2.42}$$

où ρ_g est la densité d'agent de moussage, ρ est la densité du polymère, D est le coefficient de diffusion et C est la concentration d'agent de moussage.

Les équations de diffusion d'agent de moussage, en fonction de sa concentration (2.43) et de la température (2.44), sont :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_r \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad \text{Éq. 2.43}$$

où $V_r = \frac{R^2 \dot{R}}{r^2}$ est la vitesse en direction radiale.

$$D(C, T) = [(1 + aC)10^{-7}] \times e^{\left[b \frac{c}{T}\right]} \quad \text{Éq. 2.44}$$

où a , b et c sont des constantes qui dépendent de la nature de l'agent de moussage et doivent être déterminées expérimentalement.

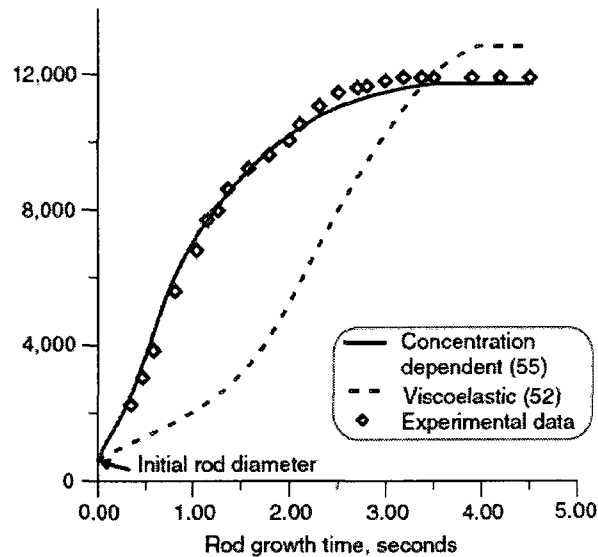


Figure 2.20 Évolution du diamètre de la mousse en fonction du temps. Comparaison entre le modèle viscoélastique (- -) (Arefmanesh et Advani, 1991), le modèle viscoélastique modifié (—), et les données expérimentales (◊) (Lee et Ramesh, 2004).

Ces équations peuvent se résoudre en appliquant des conditions aux limites, spécifiques à chaque système de moussage (moulage par injection ou extrusion) et en

connaissant la valeur du rayon initial de la cellule, R_o qui est approximé par le rayon critique défini par:

$$r^* = 2\sigma/\Delta P \quad \text{Éq. 2.45}$$

où σ est la tension de surface et ΔP la différence de pression entre le polymère fondu et l'agent de moussage dissout dans le polymère. Les prédictions données par ce modèle sont vérifiées expérimentalement (Lee et Ramesh, 2004) et présentées dans la figure 2.20. Il faut remarquer que la croissance des cellules de la mousse a lieu durant un temps extrêmement court, de l'ordre de quelques secondes.

2.3.2.4 Coalescence et stabilisation des cellules

Une fois l'expansion de la mousse terminée, sa qualité est déterminée par la densité de nucléation (de cellules) et son rapport d'expansion volumique. La mousse doit alors se stabiliser en attendant son refroidissement complet afin de maintenir ces caractéristiques. Malheureusement, les phénomènes de coalescence et d'effondrement des cellules peuvent sérieusement diminuer la qualité finale d'une mousse. La coalescence et l'effondrement sont des phénomènes qui doivent être évités dans le processus de moussage et qui limitent la croissance des cellules. La coalescence se produit quand la matrice polymérique est très fluide ou la température est trop élevée à la sortie de la filière. Les cellules ne résistent pas à la pression de l'agent de moussage qui se trouve à l'intérieur, leurs parois deviennent alors très fines et se brisent. Plusieurs cellules fusionnent en une seule, beaucoup plus grande qui s'effondre. Une conséquence importante qui découle du phénomène coalescence/effondrement est la

diminution de la densité cellulaire, l'apparition de non-uniformités morphologiques et l'augmentation de la densité de la mousse, qui auront des répercussions importantes sur sa qualité.

Parmi les paramètres importants pour la stabilisation des mousses, la viscoélasticité du polymère est un élément clé qui détermine sa moussabilité. Le polymère fondu doit avoir un certain niveau de résistance pour soutenir la contrainte et la déformation rencontrées durant l'expansion. Alors, la stabilisation des cellules se réalise par l'augmentation de la ténacité du polymère fondu. Ceci est réalisable dans un premier temps par la diminution de la température de la solution polymère/agent de moussage dans la filière. L'apparition du phénomène de rhéodurcissement, caractéristique aux polymères branchés, offre une possibilité de stabilisation durant l'expansion des parois des cellules. Ce phénomène est associé avec l'incapacité des chaînes macromoléculaires de se désenchevêtrer assez rapidement pour poursuivre la déformation, c'est-à-dire que leur temps de relaxation est plus élevé que le temps caractéristique de déformation. Un autre mécanisme de stabilisation est l'augmentation de la viscosité par dé-plastification. Ceci est particulièrement efficace pour les polymères amorphes, par exemple le PS, dont la T_g est fortement dépendante de la concentration en gaz dissous. La stabilisation des cellules se réalise alors par l'augmentation de la viscosité à cause de la diffusion de l'agent de moussage hors de la matrice polymère. Dans le cas de moussage des polymères semicristallins, la stabilisation de la croissance des cellules peut aussi se réaliser par l'apparition des structures cristallines dans les parois de cellules durant leur expansion, d'où la

nécessité d'une fenêtre d'opération assez étroite, avec des températures avoisinantes de la T_c . La présence de ces structures cristallines augmente la viscosité du polymère, stabilisent la croissance des cellules et renforcent la structure cellulaire.

2.4 Importance de la rhéologie lors de l'extrusion moussage

La rhéologie joue un rôle important dans la compréhension du procédé de moussage, en particulier lors de la croissance puis de la stabilisation des cellules gazeuses. Durant un processus d'extrusion moussage, le polymère à l'état fondu subit dans l'extrudeuse un écoulement en cisaillement, dans la filière un écoulement combiné cisaillement-élongationnel et, durant l'expansion cellulaire, le polymère est exposé à une déformation extensionnelle. La figure 2.21 montre symboliquement la réponse idéale à une déformation extensionnelle lors de la croissance et de la stabilisation. La valeur de la viscosité élongationnelle transitoire durant l'étape de nucléation est faible puisque le taux de déformation est très faible (régime Newtonien). Durant l'étape de croissance des cellules, les parois subissent leur déformation durant laquelle la viscosité élongationnelle augmente de façon linéaire. Dans la zone de stabilisation, cette viscosité a un comportement exponentiel marqué par la présence d'un effet de rhéodurcissement qui vient stabiliser les parois et minimiser la coalescence et la rupture des cellules.

Chez les polymères semicristallins en particulier, la présence du phénomène de rhéodurcissement est essentielle pour stabiliser la structure cellulaire et pouvoir obtenir des mousses de bonne qualité, et ce pour une fenêtre d'opération offrant une certaine

latitude. Ce comportement est associé à un temps de relaxation des chaînes macromoléculaires très long par rapport au temps de déformation des parois de cellules, les chaînes formant un réseau pseudo-branché avec une réponse élastique dominante aux déformations élevées.

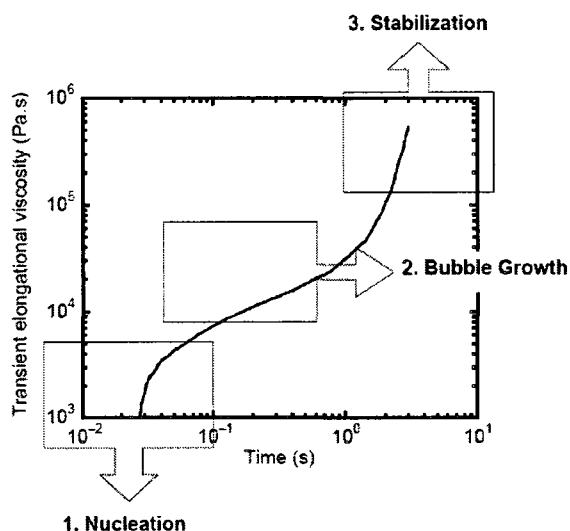


Figure 2.21 Évolution idéale de la viscosité élongationnelle d'un polymère durant la formation de la mousse à la sortie de la filière (Gendron, 2005).

2.4.1 Rhéologie élongationnelle des polymères utilisés dans le moussage

Le rhéodurcissement est attribué normalement aux polymères qui ont des longues macromolécules branchées mais il peut aussi apparaître dans le cas d'une distribution large du poids moléculaire ou, tout simplement dans le cas d'une distribution bimodale (Münstedt, 1980). Le PE linéaire ne montre pas de rhéodurcissement mais l'ajout d'une petite quantité de LDPE branché fait que l'effet de rhéodurcissement augmente significativement (Attala et Romanini, 1983; Yamaguchi et Suzuki, 2001). Le PP

linéaire ne présente pas le phénomène de rhéodurcissement non plus et, afin de faciliter son moussage, il doit subir un branchement de ses chaînes macromoléculaires (Münstedt *et al.*, 2006). Les enchevêtrements créés par ces macromolécules branchées améliorent le comportement durant l'extrusion moussage tel qu'observé à la figure 2.22. Le PP branché utilisé couramment dans le processus de moussage a une élasticité élevée à l'état fondu et une viscosité extensionnelle avec un rhéodurcissement marquant (Bradley *et al.*, 1990).

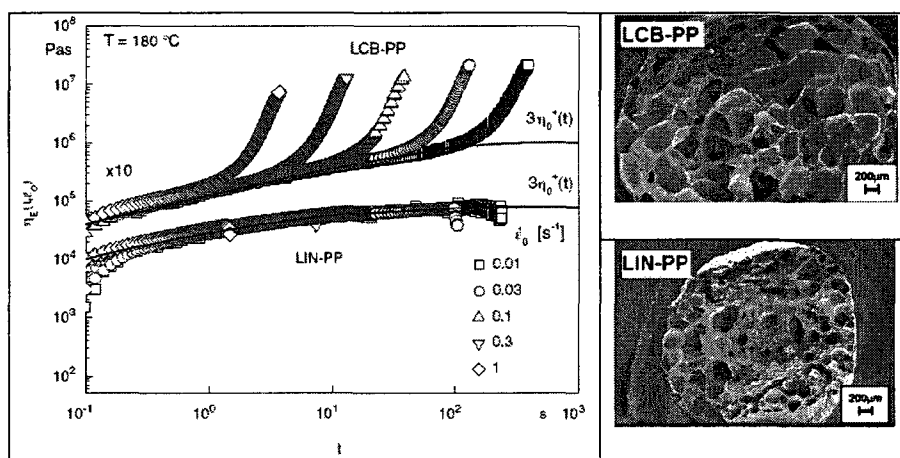


Figure 2.22 Viscosités extensionnelles de polypropylène linéaire (LIN-PP) et branché (LCB-PP) et leurs morphologies de mousses (Münstedt *et al.*, 2006).

Contrairement au LDPE et PP branché, la stabilisation des cellules de mousses de PS ne se fait pas par rhéodurcissement, mais plutôt par le phénomène de déplastification. Pourtant, des tests réalisés sur le PS linéaire et PS branché ont montré qu'ils ont les mêmes temps de relaxation des macromolécules, indifféremment du degré

de branchement (Messé *et al.*, 2001). Alors, l'augmentation de la viscosité du PS durant la phase de croissance est un effet de la séparation et diffusion de l'agent de moussage de la solution PS/agent de moussage vers les cellules.

Les polyesters linéaires, par rapport aux polyoléfinés et au PS, ne se prêtent pas aisément au moussage à cause de leur faible masse moléculaire et de leur structure linéaire.

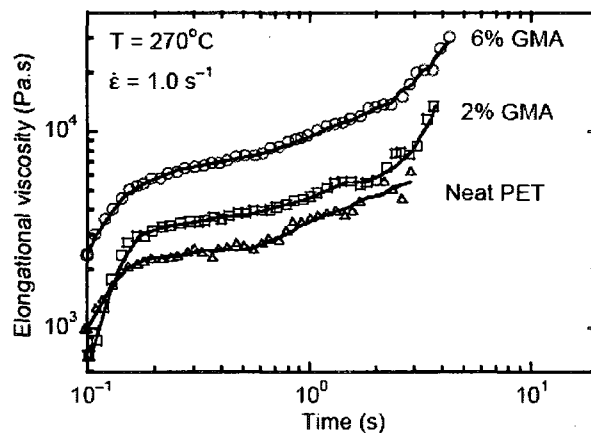


Figure 2.23 Viscosité extensionnelle de PET pur et modifié avec 2% et 6% de glycidyl méthacrylate (Champagne *et al.*, 2003).

Le PET peut subir des extensions de chaînes ou des ramifications par extrusion réactive pour obtenir un PET avec un poids moléculaire plus grand, un index d'écoulement plus élevé, des temps de relaxation plus long et avec un effet de rhéodurcissement approprié au moussage (Yilmazer *et al.*, 2000). L'extrusion réactive de PET peut être réalisée en présence des fonctions époxyes, isocyanates, anhydrides ou

glycidyls (Khemani, 1997). Par exemple, Champagne *et al.* (2003) ont utilisé un copolymère bloc éthylène-méthyle acrylate-glycidyl méthacrylate (E-MA-GMA) pour ramifier le PET avant son moussage. L'augmentation de la viscosité élongationnelle du PET ainsi modifié est illustrée à la figure 2.23. L'énergie d'activation du PET a aussi été augmentée indiquant une structure plus branchée.

2.4.2 Viscosité du PLA en cisaillement

La littérature sur le comportement viscoélastique du PLA est restreinte et assez récente. Comme les autres polyesters linéaires, le PLA à l'état fondu est un fluide faiblement élastique et présente le désavantage de se dégrader facilement aux températures élevées. Afin de contrer la scission des chaînes, certains auteurs ont proposé d'ajouter des peroxydes qui permettent des réactions de branchement (Södergård et Näsman, 1996; Ramkumar et Bhattacharya, 1998). Fang et Hanna (1999) ont observé que la viscosité de PLA en cisaillement diminue avec l'augmentation du contenu en stéréo-isomère *D*-LA. Un PLA avec une stéréorégularité élevée, à cause des forces intermoléculaires plus prononcées, aurait une viscosité plus élevée qu'un PLA contenant plus de stéréo-isomère *D*. Cooper-White et Mackay (1999) remarquent que le PLA nécessite un poids moléculaire beaucoup plus élevé pour avoir une viscosité similaire à celle du PS pour une température donnée, et que sa viscosité augmente avec le poids moléculaire (figure 2.24). Dorgan *et al.* (2000) ont observé qu'un PLA (4% *D*-LA) avec une structure moléculaire à quatre branches possède un temps de relaxation

moyen plus grand en comparaison avec un PLA linéaire qui a le même poids moléculaire ($M_w=260000$ g/mole).

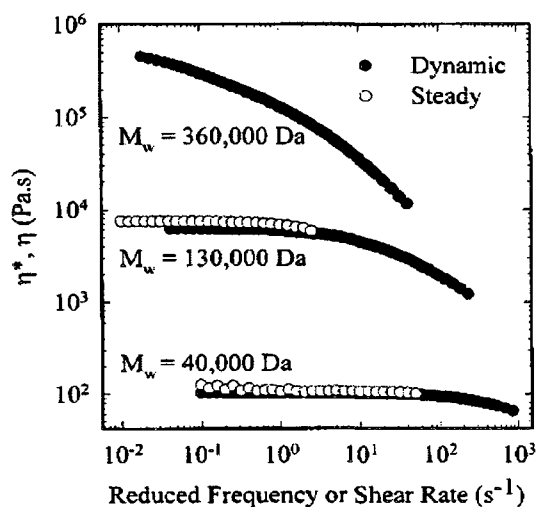


Figure 2.24 Effet de la masse moléculaire sur la viscosité de PLA fondu mesuré à 200°C (Cooper-White et Mackay, 1999).

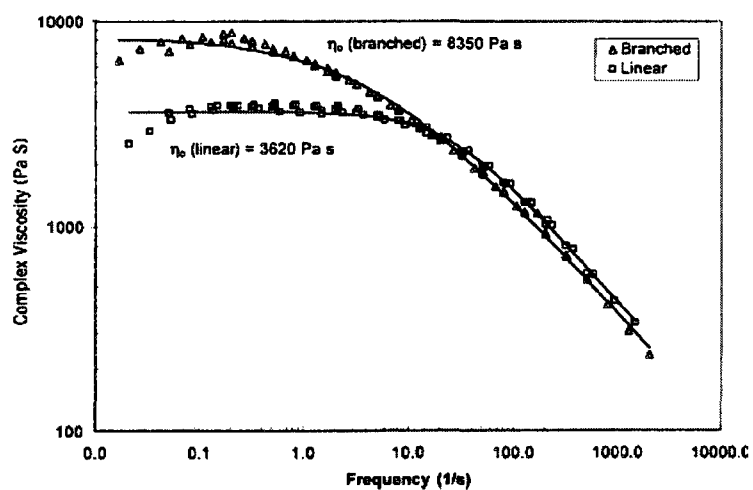


Figure 2.25 Viscosités d'un PLA branché et d'un linéaire de même masse moléculaire (Dorgan *et al.*, 2000).

La figure 2.25 montre que le PLA branché a une viscosité plus élevée pour un cisaillement nul et un comportement rhéofluidifiant plus accentué que le PLA linéaire. Des observations similaires ont été faites par Dorgan et Williams (1999), Lehermeier et Dorgan (2001), Kim *et al.* (2004). Il a été démontré que l'addition de petites quantités de PDLA dans le PLLA mène à la formation de stéréocomplexes qui agissent comme points de branchement dans la matrice en créant un effet d'augmentation apparente de la masse moléculaire. Comme résultat, Yamane *et al.* (2004) ont obtenu des augmentations significatives de la viscosité en cisaillement du PLLA à l'addition de 1-5% PDLA de petite masse moléculaire.

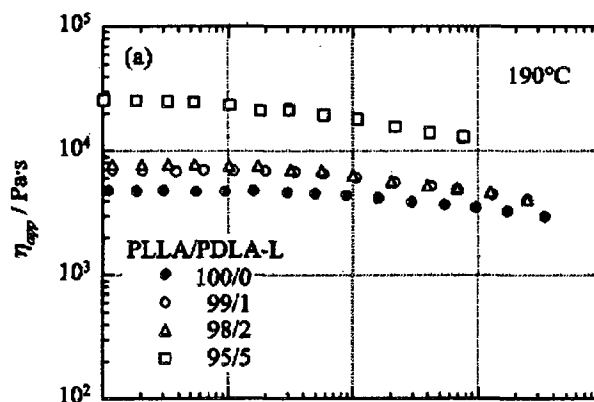


Figure 2.26 Viscosité en cisaillement pour PLLA et PLLA avec 1-5% PDLA (Yamane *et al.*, 2004).

Récemment, Dorgan *et al.* (2005) ont étudié le comportement rhéologique de PLA de poids moléculaire variant de 10^5 à 10^6 g/mol et pour un contenu en stéréo-isomère *D* de 0% à 50%. Il a été déterminé que pour ces compositions étudiées et une température

de 180°C, la viscosité de PLA pour un cisaillement nul est décrite par l'équation suivante :

$$\log(\eta_o) = -14.26 + 3.4 \log(M_w) \quad \text{Éq. 2.46}$$

2.4.3 Viscosité du PLA en élongation

La littérature comporte seulement deux travaux sur la viscosité élongationnelle du PLA. Palade *et al.* (2001) utilisent l'instrument RME, (Rheometrics Elongational Rheometer for Melts), sur des échantillons rectangulaires à 180°C et un taux d'élongation $\dot{\epsilon} = 0.1\text{s}^{-1}$ en déformation uniaxiale. Leurs tests sont réalisés sur deux grades de PLA (2 et 4% *D*) stabilisés contre la dégradation thermique avec 0.25% de tris (nonylphényl) phosphite.

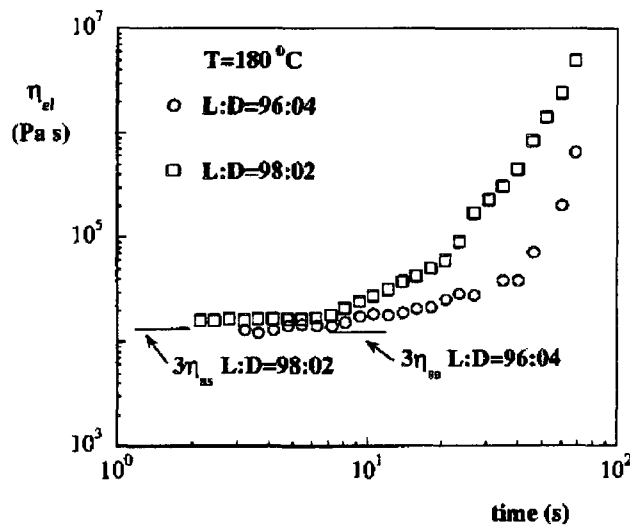


Figure 2.27 Viscosités élongationnelles transitoires à 180°C pour PLA avec 2% *D*-LA et 4% *D*-LA (Palade *et al.*, 2001).

Ils observent un effet prononcé de rhéodurcissement quand le PLA subit des déformations Hencky plus élevées que 6. Cet effet était inattendu pour le PLA qui a une structure linéaire de chaînes et il a été expliqué par le fait que leur PLA étudié contenait de petites fractions de PLA de masse moléculaire très élevée ($M_{z+1} = 1345 \times 10^3$ g/mol). Mais cet effet pourrait aussi bien être un artefact dû au RME.

Yamane *et al.* (2004) ont obtenu des résultats de viscosité élongationnelle pour le PLA ($M_w = 230000$ g/mole) avec un contenu de 1 à 5% de PDLA ($M_w = 45000$ g/mole) à 190°C, en utilisant la méthode de déformation biaxiale du polymère par compression entre deux disques parallèles avec un taux de déformation constant. Leurs résultats, présentés dans la figure 2.28, montrent que si le PLLA pur possède un très faible rhéodurcissement durant la déformation biaxiale, l'addition de 5% PDLA accentue considérablement ce phénomène à cause de la formation des stéréocomplexes qui agissent comme points de branchement dans la matrice de PLLA.

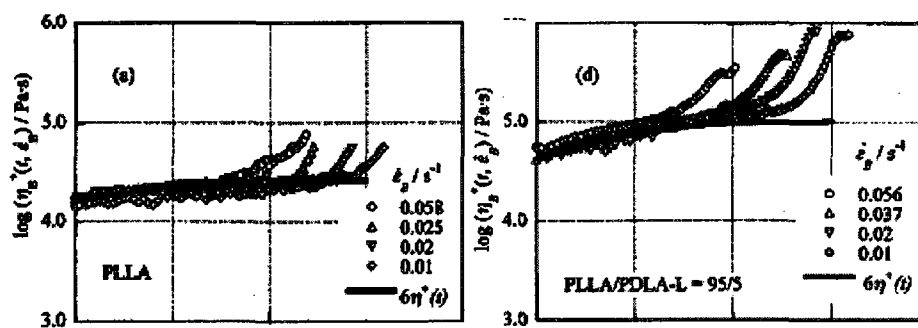


Figure 2.28 Viscosités élongationnelles biaxiales en fonction du temps de PLLA pur et le mélange PLLA avec 5% PDLA (Yamane *et al.*, 2004).

2.4.4 Modification du PLA

Afin d'améliorer le comportement des polyesters durant leur mise en forme, une méthode possible est l'extension ou le branchement des chaînes en utilisant l'extrusion réactive. L'extension/branchement des chaînes dans le cas des polyesters consiste dans l'augmentation de leur poids moléculaire en faisant réagir les bouts de chaînes, c'est-à-dire les groupes hydroxyles et carboxyles, avec des molécules di ou polyfonctionnelles. Le PET a été modifié en utilisant les dianhydrides (Incarnato *et al.*, 2000; Awaja *et al.*, 2004; Forsythe *et al.*, 2006) ou les époxydes (Japon *et al.*, 2001; Xanthos, 2001; Dhavalikar et Xanthos, 2002; Xanthos *et al.*, 2004; Dhavalikar et Xanthos, 2004). Théoriquement, les mêmes méthodes pourraient être appliquées pour le PLA. La littérature présente seulement la modification en utilisant des diisocyanates qui conduisent à l'augmentation de son poids moléculaire (Zhong *et al.*, 1999; Borda *et al.*, 2000; Li et Yang, 2006; Kylma *et al.*, 2001; Tuominen *et al.*, 2002; Ren *et al.*, 2006; Gu *et al.*, 2008).

Malheureusement, ces molécules bi-fonctionnelles utilisées pour augmenter le poids moléculaire ont une fenêtre de processabilité assez limitée et peuvent se dégrader dans un temps court à la température d'extrusion réactive, ou peuvent mener à la formation de gels dans la matrice. Pour éviter ces désavantages, un copolymère multifonctionnel avec des groupes neutres (styrènes, acryliques) et réactifs (époxy) a été développé comme agent de branchement (Karayan et Villalobos, 2004; Villalobos *et al.*, 2006). Il a été appliqué avec succès pour le branchement de PET et PLA (Bloom, 2006; Randall *et al.*, 2005). La figure 2.29 présente la structure chimique de ce

copolymère. Celui-ci a été utilisé aussi pour modifier le PLA dans le cadre de ce projet (Chapitre 6). Dans cette figure, le R_1 - R_5 peuvent être H, CH_3 ou un groupe aliphatique, R_6 un groupe aliphatique et x, y et z peuvent avoir des valeurs entre 1 et 20.

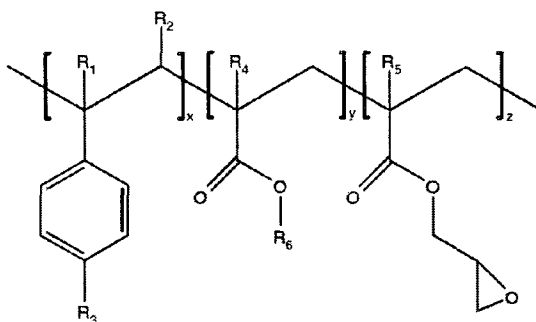


Figure 2.29 Structure chimique générale de l'oligomère styrène - acrylique - époxy (Villalobos *et al.*, 2006).

2.5 Mousses à base de PLA

Le PLA a commencé à être utilisé sous forme cellulaire afin d'obtenir des substrats poreux pour la libération contrôlée de médicaments ou sous forme d'échafaudages, grâce à sa biocompatibilité et biodégradabilité (Lo *et al.*, 1994; Sheridan *et al.*, 2000; Mathieu *et al.*, 2005; Sarazin *et al.*, 2006 etc.). Plus récemment, le procédé d'extrusion-moussage a été utilisé pour étudier le rôle du PLA comme phase dispersée dans une matrice d'amidon, afin d'améliorer l'hydrophobicité, la résistance thermique et l'expansion radiale des mousses d'amidon (Willet et Shrongen, 2002; Guan *et al.*,

2005; Guan et Hanna, 2005; Preechawong *et al.*, 2005; Zhang et Sun 2007a, 2007b; Lee *et al.*, 2008; Hao *et al.*, 2008).

Les mousses à base de PLA obtenues en utilisant le procédé en autoclave en présence de CO₂ pressurisé ont attiré récemment l'attention. La solubilité du CO₂ dans le PLA a été mesurée expérimentalement par Sato (2000). Il observe durant les tests de saturation que le taux de cristallisation de PLA augmente avec la pression en CO₂. Après 3 heures de saturation, la cristallinité atteinte dans le PLA à 60°C et 2 MPa est de 25% et de 35% à 80°C et 1 MPa. La solubilité du CO₂ dans le PLA augmente avec la pression et diminue avec l'augmentation de la cristallinité et de la température. Conformément aux résultats de Sato, à 80°C et 10 MPa, 9% de CO₂ pourrait être dissout dans le PLA. Fujimoto *et al.* (2003), Ray et Okamoto (2003a) et Ema *et al.* (2006) rapportent des résultats concernant les films de PLA (1.7% D-LA)/nanosilicates cristallisés 1.5 heures à 110°C et moussés après en autoclave à l'aide de CO₂. En fonction de la concentration en nanosilicates, les mousses obtenues ont montré des densités de nucléation très élevées, entre 4×10^{11} et 1172×10^{11} cellules/cm³, des dimensions de cellules de 2.6-10 µm mais des densités très élevées entre 460 et 570 kg/m³. La viscosité élongationnelle transitoire des films PLA/nanosilicates, évaluée par la méthode RME, a montré un effet élevée de rhéodurcissement expliqué par la présence des nanosilicates. De plus, ils rapportent que le moussage réalisé en bas de 140°C a favorisé la nucléation de la mousse, alors qu'une température de moussage plus élevée que 140°C a favorisé la croissance des cellules.

Le mélange d'agents de moussage 20% CO₂/80% N₂ a aussi été utilisé avec le procédé autoclave pour mousser le mélange PLA/nanosilicates (Di *et al.*, 2005a). Il a été observé que les nanosilicates agissent comme agents de nucléation et, en augmentant leur concentration, les dimensions de cellules diminuent, leur densité augmente, mais la densité de la mousse augmente aussi. Le même groupe de recherche a modifié le PLA (8% D-LA) par extension de chaînes en utilisant 1,4-butane diol et 1,4-butane diisocyanate (Di *et al.*, 2005b). En appliquant le même procédé de moussage en autoclave, ils ont observé que la densité des cellules de la mousse a augmenté de 7.7×10^5 à 6.7×10^8 cellules/cm³ et la densité de la mousse a diminué de 125 à 92 kg/m³ par rapport à une mousse de PLA non-modifié. Liao *et al.* (2006) ont étudié l'effet de la cristallinité sur les propriétés de mousses de PLA pur. Les échantillons non-moussés ont été premièrement cristallisés en présence de différentes concentrations de CO₂, de façon à ce que les échantillons, avant le moussage en autoclave, aient des cristallinités entre 13 et 20%. Ensuite, la présence de ces cristaux a aidé le moussage en jouant le rôle d'agent de nucléation. Mais, à 20% de cristallinité l'expansion de la mousse a été beaucoup réduite à cause de la rigidité de la matrice. Pour un moussage réalisé à 100°C, les densités des mousses ont présenté des valeurs entre 60 et 400 kg/m³. Aussi, des échantillons saturés à 2.8 MPa de CO₂ et 25°C pour deux jours et moussés à 100°C ont mené à l'obtention d'une structure cellulaire uniforme avec des cellules de diamètre de 30-40 µm et une densité de cellules de 7.93×10^7 cellules/cm³ (Hu *et al.*, 2005). Wang *et al.* (2007) expliquent la cristallisation du PLA moussé en autoclave comme étant le résultat de deux phénomènes: une

cristallisation durant la saturation avec le CO₂ et une cristallisation durant la croissance des cellules de la mousse. Par exemple le PLA, après une saturation avec 2 MPa de CO₂ a montré une cristallinité de 5.2% et, après le moussage, le niveau de cristallinité a augmenté à 23.4%. La densité de la mousse a été diminuée à environ 150 kg/m³.

Concernant le moussage en présence de CO₂ en utilisant le procédé continu d'extrusion, la littérature présente deux études. Reignier *et al.* (2007) ont étudié le moussage d'un PLA amorphe en présence de jusqu'à 10% CO₂. Ils ont observé que la T_g du PLA est diminuée de 8°C pour chaque 1% de CO₂ solubilisé et le coefficient de solubilité a été évalué à 0.95% CO₂/MPa à 100°C. Ils ont obtenu des mousses de basse densité (20-25 kg/m³) seulement quand le CO₂ a dépassé une concentration de 7%. Lee *et al.* (2008) rapportent la même réduction de la densité de la mousse obtenue en partant d'un PLA amorphe avec l'augmentation de la concentration en CO₂.

2.6 Conclusions et limitations de la revue de littérature

Le PLA a des bonnes propriétés physiques et mécaniques, comparables avec celles de PS et PET. Mais, comme premier désavantage, il a une température de transition vitreuse faible, proche d'une éventuelle température d'utilisation. Ce désavantage exige le développement d'une cristallinité élevée durant sa mise en forme pour augmenter sa résistance thermique. La stéréochimie du PLA offre l'avantage de pouvoir contrôler sa cinétique de cristallisation en contrôlant le rapport d'isomères optiques *L* et *D*. Sa cristallinité dépend aussi de son poids moléculaire, de la température de recuit statique et du taux de refroidissement.

Concernant la cinétique de cristallisation du PLA, la littérature présente une grande variété de valeurs de cristallinité maximale et de demi-temps de cristallisation. Cette large gamme de propriétés provient du fait que les résultats présentés impliquent des PLA qui diffèrent en poids moléculaires et en contenu de stéréo-isomère *D*-LA ou en contenu de nucléant. En regardant l'ensemble de la littérature toutefois, il est clair que de longs temps de recuit statique sont nécessaires pour atteindre des niveaux élevés de cristallinité. En pratique, le recuit est difficilement applicable après la mise en œuvre du PLA. Il faudra donc évaluer les conditions nécessaires afin d'obtenir des mousses cristallines directement à la suite du procédé d'extrusion-moussage.

À cause de la rigidité de ses chaînes macromoléculaires, le PLA a un taux de cristallisation alors très faible. À l'état statique et sans la présence d'agents de nucléation, le PLA reste complètement amorphe quand un taux de refroidissement élevé est utilisé. Par exemple, la littérature montre qu'il ne cristallise pas durant son refroidissement en partant de l'état fondu quand un taux de refroidissement supérieur à 20°C/min est appliqué. Il est clair que les taux de refroidissement typiques aux procédés de mise en forme des polymères sont de quelques ordres de grandeur plus élevés. L'addition d'agents de nucléation ou de plastifiants est nécessaire pour augmenter le taux de cristallisation du PLA. Ils agissent via deux mécanismes différents, c'est-à-dire par l'augmentation de nombre de nuclei de cristallisation et par l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires. Selon la littérature, le demi-temps de cristallisation du PLA non-moussé peut diminuer jusqu'à 1 minute si on profite simultanément des deux effets. Lors du moussage, le CO₂ joue aussi le rôle de

plastifiant pour le PLA, en diminuant la T_g et la T_m et en augmentant le taux de cristallisation. En conditions statiques, le demi-temps de cristallisation minimal rapporté pour le PLA en présence de CO_2 est de l'ordre de quelques minutes. Il sera intéressant de constater comment cette accélération de la cristallisation pourra se traduire dans les conditions dynamiques de l'extrusion-moussage.

Un niveau élevé de cristallinité peut aussi être obtenu durant un laps de temps beaucoup plus court que celui nécessaire pour un recuit statique, en appliquant une déformation uniaxiale ou biaxiale. Cette fois le mécanisme consiste en l'augmentation de l'alignement des chaînes macromoléculaires durant l'étirement. En général, la cristallinité acquise durant une déformation dépend du contenu en *D*-LA, de la température, de la déformation et du taux de déformation. La littérature démontre que même pour un PLA qui en conditions isothermes idéales ne cristallise pas, la cristallinité peut se développer durant une déformation biaxiale. En conditions optimales, des niveaux de cristallinité élevés peuvent être développés durant l'orientation des films de PLA pour des intervalles de temps très courts. Encore une fois, le moussage implique, lors de la croissance des cellules de mousse, une déformation biaxiale qui pourra promouvoir la cristallisation et il sera intéressant d'analyser la relation entre l'expansion de la mousse et le développement de la cristallinité.

Le comportement rhéologique du PLA montre aussi des faiblesses du point de vue de l'extrusion-moussage. En effet, le PLA a une élasticité faible à l'état fondu. Les quelques études existantes dans la littérature sur son comportement en cisaillement

proposent des conformations branchées ou l'addition de PDLA comme solutions pour augmenter sa viscosité. Concernant la viscosité élongationnelle, la littérature est assez pauvre en résultats. Le PLA, à cause de la structure linéaire et la nature rigide de ses chaînes qui entraînent un plus faible enchevêtrement macromoléculaire, ne présente généralement pas durant sa déformation le phénomène espéré de rhéodurcissement. Dans les deux travaux existants dans la littérature, le rhéodurcissement est observé pour un PLLA avec une bi-dispersité de son poids moléculaire et pour un PLLA qui contient 5% PDLA.

Malheureusement, une viscosité modérément élevée et l'apparition du phénomène de rhéodurcissement durant une déformation uniaxiale ou biaxiale sont des caractéristiques favorables pour qu'un polymère puisse bien répondre au moussage, plus précisément à la croissance et la stabilisation des cellules. Pour augmenter la viscosité et l'élasticité du PLA, l'extension ou le branchement des chaînes s'avèrent nécessaires. Si la modification de PET a beaucoup été étudiée, la littérature contient seulement un nombre restreint d'études qui traitent de la modification du PLA. Une seule de ces études utilise le PLA modifié dans un processus de moussage en autoclave. Les résultats sont encourageants, mais les niveaux de cristallinité acquis dans les mousses ne sont pas présentés. D'autres études présentent des résultats sur le moussage du PLA en présence de CO₂, mais toujours en autoclave plutôt qu'en extrusion. Dans la plupart des cas, le PLA débutait la cristallisation pendant l'exposition au CO₂ pressurisé nécessaire à la saturation puis était moussé dans une seconde étape. Les mousses obtenues ont montré des cristallinités différentes en fonction de la pression en

CO₂, du temps de saturation ou en fonction de la température de moussage. Pourtant, il faut ne pas oublier qu'une grande fraction de cette cristallinité était développée durant la dissolution du CO₂. Concernant les densités, les valeurs mesurées correspondaient plutôt aux mousses de haute ou de moyenne densité. La méthode continue d'extrusion moussage de PLA en présence de CO₂ a fait l'objet des deux études, mais le PLA étudié était amorphe.

En conclusion, un premier défi important sera d'évaluer dans quelle mesure les conditions dynamiques caractéristiques à un procédé d'extrusion moussage pourraient augmenter le taux de cristallisation du PLA afin d'obtenir des mousses avec un contenu de cristallinité élevé. Un autre défi consistera à évaluer le rôle du CO₂ dans l'accélération du taux de cristallisation et d'établir comment cette cristallinité pourrait intervenir dans le comportement du PLA durant l'extrusion moussage, c'est-à-dire dans la nucléation et la stabilisation des cellules. Un ultime défi, mais tout aussi important que les autres, sera d'améliorer le comportement viscoélastique du PLA par branchement de chaînes afin d'analyser les changements apportées à sa moussabilité durant l'extrusion-moussage.

CHAPITRE 3

ORGANISATION DES ARTICLES

Le premier article, intitulé «Extrusion-moussage de PLA semicristallin et des mélanges de PLA/amidon thermoplastique», présente des résultats obtenus suite au moussage du PLA et du PLA/TPS compatibilisés avec PLA-g-AM. Les mousses obtenues ont révélé des niveaux importants de cristallinité et un contenu élevé en cellules ouvertes. Le mécanisme de rupture de parois est discuté.

Le deuxième article, intitulé «Développement de la cristallinité dans un poly(acide lactique) cellulaire en présence de dioxyde de carbone supercritique», étudie l'effet du contenu en stéréo-isomère *D*-LA et des paramètres d'extrusion sur la morphologie et les propriétés des mousses. La cristallinité développée durant le moussage dépend du contenu en *D*-LA et de la concentration de CO₂. Elle aide à la nucléation et à la stabilisation des cellules. Des structures différentes de rupture des parois sont observées pour les mousses amorphes à cause de l'absence de domaines cristallins.

Le troisième article, intitulé «Rhéologie et extrusion-moussage de poly(acide lactique) modifié par branchement des chaînes», analyse l'effet du branchement de chaîne sur la rhéologie et le moussage d'un PLA semicristallin et d'un PLA amorphe. Les viscosités des matériaux moussés, en cisaillement et en élongation, ont été beaucoup augmentées, mais la cristallisation reste le facteur qui impose les différences les plus considérables entre les deux PLA durant leur moussage.

CHAPITRE 4

EXTRUSION-MOUSSAGE DE PLA SEMICRISTALLIN ET DES MÉLANGES DE PLA/AMIDON THERMOPLASTIQUE

4.1 Présentation de l'article

L'objectif de ce premier article est de relier la composition de la matrice à base de PLA et la concentration d'agent de moussage au développement de la cristallinité de la mousse, à sa morphologie et au mécanisme d'ouverture et de stabilisation des cellules. Afin d'atteindre cet objectif, un PLA semicristallin pur et des mélanges PLA/TPS, PLA/PLA-g-AM/TPS et PLA-g-AM/TPS, ont été moussés par extrusion en utilisant le CO₂ comme agent de moussage. Les mousses obtenues ont été analysées par rapport à leurs cristallinités, densités, contenus en cellules ouvertes et à leurs structures morphologiques. Une première observation importante a été que les conditions rencontrées durant l'extrusion-moussage entraînent une augmentation dramatique de la vitesse de cristallisation du PLA. Une deuxième observation importante a été la découverte d'une structure dentellière causée par la cavitation des parois des cellules. Cette découverte semble indiquer que des cristallites sont déjà présentes dans les parois des cellules durant la phase de croissance cellulaire. Les implications quant au lien entre la nucléation cristalline, la nucléation cellulaire et le mécanisme de rupture de cellules seront commentées.

Cet article a été publié dans « Macromolecular Bioscience » 2007, vol. 7.

4.2 Extrusion foaming of semi-crystalline PLA and PLA/thermoplastic starch blends

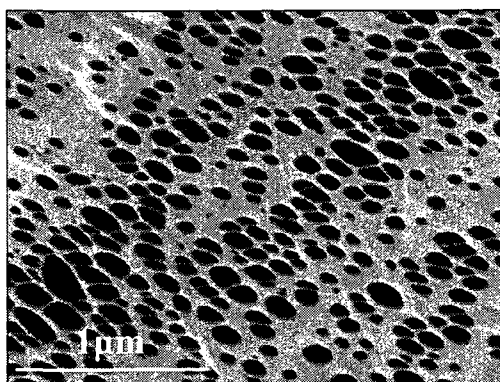
Mihaela Mihai¹, Michel A. Huneault*², Basil D. Favis¹, Hongbo Li²

1. CREPEC, Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal,

P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

2. Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, 75 de Mortagne,

Boucherville, Québec, Canada, J4B 6Y4, Fax: 1 450 641 5105



2D-Cavitated PLA foam cell wall

4.2.1 Summary

Low-density open-cell foams were obtained from polylactic acid (PLA) and from blends of PLA with thermoplastic starch (TPS) using CO₂ as a blowing agent. Two unexpected features were found. First, a 2D cavitation process in the fractured cell walls was unveiled. Elliptical cavities with dimensions in the 100-300 nm range were

aligned perpendicular to large cell cracks clearly exhibiting 2D crazing prior to macroscopic cell rupture. Secondly, a significant crystallization rate increase associated with the CO₂ foaming of PLA was discovered. While the PLA used in this study crystallized very slowly in isothermal crystallization, the PLA foams exhibited up to 15% crystallinity providing evidence for a CO₂ plasticization effect, and the biaxial stretching upon foam expansion provided conditions that could increase the crystallization rate by several orders of magnitude.

Keywords: foam extrusion, polylactic acid, thermoplastic starch, polymer blends

4.2.2 Introduction

One of the most important trends in the polymer field nowadays is the replacement of petroleum-based polymers with biobased ones. Among biobased polymers, polylactic acid (PLA) and thermoplastic starch (TPS) are very attractive due to their availability, relatively low cost and their appealing physical and mechanical properties. PLA is obtained on an industrial scale by ring-opening polymerization of lactide, the cyclic dimer of lactic acid. Because lactic acid has an asymmetric carbon, C_β, the ratio between the two dimer stereoisomers, *L*-lactic acid and *D*-lactic acid, can be used to control the PLA properties and, in particular, its crystallinity. PLA obtained from a monomer feedstock comprising less than 7% *D*-LA (i.e. more than 93% *L*-lactide) will be semicrystalline with a crystalline level that increases with monomer purity to reach around 40% for the pure poly(*L*-lactide). Polymers obtained with more than 7% of the

D-LA are completely amorphous.^[1, 2] The crystalline level of the PLA will modulate its mechanical performance, its permeability, its heat deflection temperature and its biodegradation rate in a composting environment. PLA is a rigid and brittle polymer. Optical and mechanical properties of PLA are often compared to those of PS and PET. In terms of CO₂, O₂ and water vapor barrier, PLA is intermediate between PS and PET. With these properties, PLA has attracted growing interest as a packaging material.^[2, 3] However, it has lower glass transition and melt temperatures when compared to PET and PS. The lower melt temperature can be considered an advantage in terms of energy consuming during the processing step but the lower T_g and the slow crystallization kinetics are drawbacks for many packaging applications that require a temperature resistance that exceeds its glass transition temperature, i.e. 55-57°C. As for PET, one way to partially circumvent this problem is to develop a significant crystalline structure in the material during its processing. This is achieved currently in PLA in processes such as stretch blow molding and thermoforming where the large strains imposed at relatively low temperatures are sufficient to induce PLA crystallization without hampering with the material clarity. Inducing crystallization of PLA in processes that do not involve large amounts of biaxial orientation is less trivial and is currently the subject of a lot of efforts in the scientific community. It is unclear whether PLA foams with significant crystallinity can be produced and how these foams compare with current commodity packaging foams.

Because of its ability to slowly degrade in the human body, PLA has been studied in biomedical application before it has gathered an appeal as a commodity resin. Therefore, it is not surprising that initial reports on PLA foaming deal mainly with a discontinuous batch foaming process for biomedical applications such as tissue engineering scaffolds. A first example is the obtention of highly porous microcellular foams using poly (*D,L*-lactic-co-glycolic acid). The open-cell foams were made by dissolving CO₂ into the material at elevated pressure (ca. 5.5 MPa) and then rapidly reducing the pressure to generate phase separation. The sponges created by this method had a pore size around 100 μm . The porosity was controlled by mixing crystalline and amorphous parts and reached levels up to 93% which corresponded to densities down to 90 kg/m³.^[4] In more recent work on batch CO₂ foaming of PLA, Fujimoto *et al.* (2003) showed that the foam structure also could be controlled by adding different types of clays, acting as foam nucleating agents, in the semicrystalline PLA.^[5] In this case, the foam density was reduced only down to 500 kg/m³, however. As expected for this low density reduction, the foam cells are isolated in the polymer matrix and their size is quite small, varying from 360 nm to 2.5 μm depending on the clay concentration and nature. In another report on PLA nanocomposites batch foaming, Di *et al.* (2005) found that nanoclays acted as foam nucleating agents.^[6] In that case, the foam cells were hexagonal, indicating a much greater density reduction, and the cell size dropped from 225 μm down to around 40 μm with addition of the organoclay.

As for other polyesters, the linear molecular chain structure of PLA does not confer much elasticity in the melt state. This is inconvenient in the foaming process since melt strength is required to stabilize the foam structure prior to cooling and foam solidification. Di *et al.* (2005) reported chain branching of PLA in the melt state followed by batch foaming.^[7] The procedure involved first reacting a small amount of a diol (1,4-butanediol) unto the PLA chain and then using a diisocyanate (1,4-butane diisocyanate) to link chains together through the cyanate-hydroxy bonds. The modified PLA showed an enhanced melt viscosity and elasticity. The modified PLA foams, again obtained by a batch process, showed a two-fold density reduction, from 125 to 66 kg/m³, and a six-fold cell size reduction, from 227 to 37 μ m, when compared to the unmodified PLA.

One important feature of PLA, for our current purpose, is its increased crystallization rate in the presence of CO₂ at high pressures.^[8] CO₂ acts as a plasticization agent thus increasing PLA's crystallization rate and decreasing its glass transition temperature. Liao *et al.* (2006) indicated that small amounts of crystallites could increase the foam nucleation rate but that was possible only for a CO₂-induced crystalline fraction up to 20% in a semicrystalline PLA after which the high crystalline fraction (which cannot be foamed) compromised the foam formation. In the best cases, foam densities down to around 60 kg/m³ were obtained.^[9]

Alongside PLA, thermoplastic starch is also a promising biobased material. Starch comprises two naturally occurring polymers, namely amylose and amylopectin that are both polysaccharides based on α -D-glucose monomeric units. The ratio between amylose and amylopectin is dependent on the starch sources but amylose is typically the minor component accounting for around 25% of the material. Amylose is a linear macromolecule with a molar mass in the range 10^5 - 10^6 g/mol while amylopectin is a branched one, with a larger degree of polymerization and a molecular mass about 10^8 g/mol. The crystalline starch structure disappears when it is subjected to shear at temperatures greater than 70-90°C in presence of plasticizers such as water or glycerol. This transformation is named gelatinization and leads to the so-called thermoplastic starch (TPS). Once the starch phase is gelatinized and properly plasticized, it can flow just as any synthetic polymer and, therefore, is suited for conventional molding and extrusion technologies. The rheological behavior and the mechanical properties of TPS can be fine-tuned with the variation of the plasticizer concentration. One major drawback of TPS for most applications is its highly hygroscopic nature. To circumvent this aspect, the TPS has been melt blended with a number of other polymers. The blend properties depend greatly on the composition and nature of the blended components enabling fine-tuning of properties that could potentially suit a wide range of applications. Extensive reviews have been published on TPS blending and TPS plasticization.^[10-13]

One way to foam starch is to vaporize the high water content that is comprised in humid starch. This can be achieved by a batch process known as foam baking in which the polymer ingredients are rapidly heated in a mold. Vaporization of the water expands the material up to the mold walls resulting in a molded product similar to those obtained from expanded polystyrene (PS) beads. One example of this is given in the literature for baked foams of a blend of TPS and polyvinyl alcohol (PVOH).^[14] Because of the inherent long cycle time, this type of process cannot be as readily and economically used for large scale production than continuous processes such as extrusion.

Interest in the extrusion of pure starch foams first came from the food processing industry. In a report by Hutchinson *et al.* (1987), the mechanical properties of pure starch foams have been studied as a function of the extrusion parameters and of the water content used as the blowing agent.^[15] Correlation between mechanical properties of starch foams, foam density, and cell wall shapes were proposed.^[16] Water-foamed starch also has found utilization in non-food applications such as packaging foams known as loose fillers. Densities similar to that of the PS loose fillers can be attained. Contrarily to polystyrene (PS) however, the TPS foams are compostable and their volume can be decreased by dissolving them in hot water.^[17] Most applications, however, demand water insolubility. For this purpose, Fringant *et al.* (1998) proposed to coat the foams with a more hydrophilic material such as acetylated starch.^[18] A second approach consists of foaming the acetylated starch directly instead of the pure

starch.^[19] Acetylated starch has reduced water solubility and is a less polar material. Other routes to decrease water solubility include the use of waxy starch (amylopectine) instead of regular starch and of course, the blending of the TPS with another less hygroscopic polymer. For foaming application, TPS has been blended with poly(tetramethylene adipate-co-terephthalate), polycaprolactone, poly(hydroxyl butyrate-co-valerate), poly(butylene-succinate), cellulose acetate, polyvinyl alcohol, and PLA.^[20-22] The addition of 5 wt.-% to 20 wt.-% PLA was shown to improve the quality of water-foamed TPS.^[21] Foam density was reduced from 62 to 19 kg/m³ upon addition of 20 wt.-% PLA while the radial expansion ratio increased from 21 to around 44. In another study on extruded foams based on starch, up to 40 wt.-% of semicrystalline PLA was added as a second phase. The expansion ratio was slightly improved, from 13.4 to 19.2.^[22] However, this addition did not change the water solubility, the foam densities or the compressibility of foams. The PLA was utilized with the purpose of increasing materials elasticity but did not lead to significant improvements in the foams final properties.

Foaming of TPS/PLA blends in which the PLA is the matrix has not been reported yet. One reason for this may have come from earlier findings reported by Martin and Averous (2001), which showed that the lack of affinity between the two polymers lead to extremely coarse blend morphologies and in all cases to very brittle materials.^[23] Recently however, Huneault and Li (2007) reported successful compatibilization of TPS and PLA by adding maleic anhydride grafted PLA to the blends.^[24] The dispersed

TPS phase size was shown to be decreased by one order of magnitude by interfacial modification while the elongation at break increased from 5-20% to the 150-250% range when different interfacial modification strategies were applied. The current work builds on these findings and evaluates the foamability of PLA/TPS blends and the effect of interfacial modification using PLA-g-MA. In terms of foaming agent, water has been used in all reported TPS based foams. For most applications, water-free TPS materials will be desired and in the special PLA/TPS case, the presence of water as a foaming agent would result in important hydrolysis of PLA. In this context, CO₂ has been selected as a blowing agent. It is a low cost, non-flammable chemical that is highly soluble in PLA and, therefore, is a promising blowing agent for this system. The resulting foam's properties will be discussed in terms of cell morphology, density, and the crystalline content in the PLA will be analyzed through X-ray diffraction and thermal analysis.

4.2.3 Experimental

4.2.3.1 Materials

The selected PLA grade was PLA 2002D supplied by NatureWorks. It is a semi-crystalline extrusion material composed of approximately 4% of *D*-lactic acid monomer. It was dried at 65°C for a minimum of 8 hr prior to use. Such drying has been reported to be sufficient to decrease the moisture level below 250 ppm and, thus, to prevent hydrolysis of PLA in the molten state. The grafting of maleic anhydride onto PLA was performed in a separate extrusion step using 2% maleic anhydride (MA) and

0.25% peroxide initiator, 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy)hexane or Luperox 101[®], both obtained from Aldrich Chemical Company, Inc. The process configuration for the reactive extrusion step was reported previously.^[24]

The wheat starch used was Supergel 1201 from ADM–Ogilvy. According to manufacturer's data, the starch composition was 75 wt.-% amylopectine and 25 wt.-% amylose. The starch plasticizers were glycerol and water. The latter was removed during the compounding process described below leading to a water-free TPS where glycerol was the sole plasticizer. The TPS used in the present study, after in-process moisture elimination, comprised 70 wt.-% starch and 30 wt.-% glycerol.

CO₂ with a purity of 99.9% was used as the foaming agent. The talc used as the nucleating agent was Mistron Vapor-R grade from Luzenac Corp. It had a median particle size of 2 μm and a specific surface of 13.4 m²/g. Its concentration was set to 0.5 wt.-%.

The viscosity of the investigated material was reported previously and was measured using rotational rheometry in the case of PLA and TPS/PLA blends, and by on-line capillary rheometry in the case of pure TPS.^[24] Since the foaming process is highly sensitive to the materials rheology, we reproduced, in Figure 4.1, the main rheological features of the pure materials at 180°C.

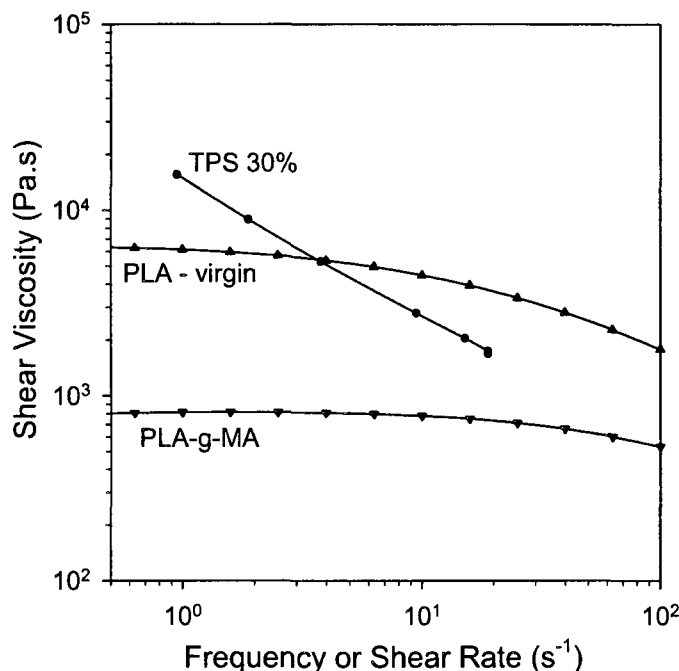


Figure 4.1 Viscosity of PLA, PLA-g-MA and TPS at 180°C. Data for PLA is a complex viscosity as a function of frequency. Data for TPS is shear viscosity as a function of shear rate.^[24]

The pure PLA exhibits a well defined Newtonian plateau typical of linear chain structures with a zero-shear viscosity around 5 kPa·s. The viscosity of the PLA-g-MA is significantly lower from that of the virgin PLA. It also exhibits a clearly defined Newtonian region but the zero-shear viscosity is decreased to 800 Pa·s, a 6-fold decrease when compared to the extruded PLA control. The TPS viscous behavior is clearly very different from that of PLA. The TPS does not exhibit any viscosity plateau in the investigated shear rate range and is highly shear thinning. This is typical of branched or entangled polymer melts. Earlier work on blend rheology indicated that

limited PLA hydrolysis occurred as a consequence of the blending process with TPS. Hydrolysis could be expected since the TPS necessarily comprises a higher humidity level than the dried PLA. Fortunately, this residual water is not free and thus not prone to migrate from the highly hygroscopic TPS phase to the hydrophobic PLA phase. The final blend viscosity thus remained in an acceptable range for processing.^[24]

4.2.3.2 PLA/TPS Foam Extrusion

The blending procedure was based on the work of Rodriguez *et al.* (2003) in which the starch was fed in a slurry form to produce glycerol plasticized TPS/polyethylene blends.^[25] In the current study, however, the twin-screw extrusion process had to be adapted in order to incorporate and dissolve the blowing agent into the polymer in the second half of the extruder. A sketch of the screw configuration is presented in Figure 4.2. The extruder is a Leistritz 34 mm co-rotating twin-screw extruder. It was operated at a screw rotation speed of 150 rpm and for total flow rate of 10 kg/hr. A suspension made from starch / glycerol / water was fed into extruder segment 0 at a controlled rate using a volumetric slurry pump. Precise feed rate values were obtained by monitoring the loss-in-weight on the starch suspension reservoir. The first two extruder-segments after feeding were used to heat and gelatinize the starch. Sections 3 and 4, operated at 110°C, were used to remove the water by atmospheric and then by vacuum vaporization, respectively, to obtain a water-free glycerol-plasticized starch.

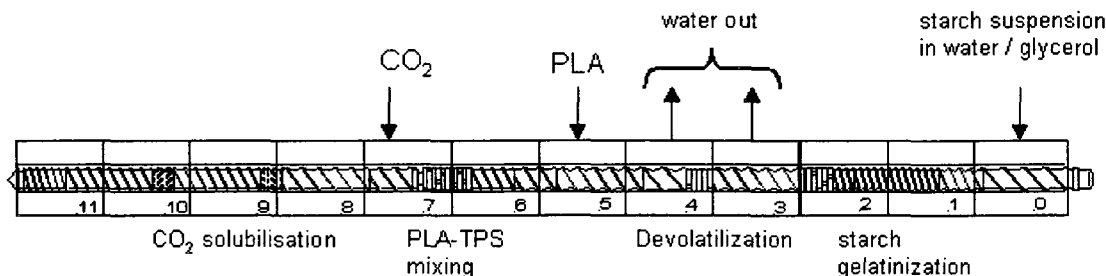


Figure 4.2 Twin-screw extruder configuration used to prepare the TPS/PLA blends and to incorporate the CO₂ blowing agent in a single continuous operation.

Molten PLA or PLA mixed with PLA-g-MA was pumped into the twin-screw segment 5 using a 25 mm single-screw extruder. The feed rate of the PLA/PLA-g-MA was controlled using a loss-in-weight feeder. The polymer and plasticized starch were mixed together in segment 6 and 7. The CO₂ was pumped into barrel segment 7 using a HPLC pump and the rest of the extruder length was used to solubilize the blowing agent in the polymer blend and to bring the material temperature to the desired final extrusion temperature. The screw configuration was designed to conceal the high blowing agent pressure used in the latter portion of the extruder. This was achieved by placing a pair of shear disks upstream from the blowing agent injection point. These screw elements generate a restriction to polymer flow, increase the pressure locally, and thus creates a polymer melt seal that prevents leakage of the blowing agent upstream. A gear pump was placed at the end of the extrusion line to maintain a high-pressure level in the extruder and to prevent premature bubble nucleation prior to the

polymer exit from the extrusion die. In all cases, the materials were extruded through a 2 mm diameter cylindrical die. All foam samples were kept in polyethylene bags at room temperature and 50% relative humidity prior to morphological and crystallinity characterization. All samples were dimensionally stable during that period.

4.2.3.3 CO₂ injection pressure measurements

The gas injection pressure was recorded, as this is of practical importance from a technological point of view, but also because it gives a direct indication on the solubility of the blowing agent. This was achieved by measuring the gas pressure at the gas injection point in the second part of the extrusion line, i.e. into zone 7. This extruder portion was only partially filled by the polymer. Since the polymer was simply conveyed in that extruder portion, it exerted very little pressure. Therefore, the measured pressure corresponded mainly to the pressure exerted by the blowing agent-polymer solution. By definition, at steady state, the concentration of blowing agent solubilized in the polymer must equal the CO₂ concentration fed in the extruder. Since the blowing agent concentration was fixed by the operation, the only variable in the system was the blowing agent pressure, which had to adjust itself to a level that provided the required solubilization rate. Thus, the pressure-concentration data generated by this method was similar to solubility data obtained in a closed vessel using a microbalance but characterized the material in dynamic conditions. The measurements were carried out at a uniform temperature of 180°C for all CO₂ concentration.

4.2.3.4 Morphological characterization

For unfoamed samples, scanning electron microscopy (SEM) was carried out on blend surfaces prepared by a microtome at -100°C . The TPS phase was selectively extracted to enhance contrast. This was done by subjecting the sample to an HCl 1M aqueous solution at ambient temperature for 3 h. The samples were then cleaned in a bath of demineralized water using ultrasounds for 3 min. For the foamed samples, SEM observations were carried out on cryogenically fractured samples perpendicular to the extrusion direction. The selective extraction was not applied for these foamed samples. All foamed surfaces were sputter coated with a gold/palladium alloy.

4.2.3.5 Foam density and open-cell content

The densities of the foams were determined by a water immersion method. In these measurements, at least three specimens were considered for each formulation and were cut using a razor blade at ambient temperature since the PLA was the matrix and its glass transition temperature is around 55°C . Open-cell fractions, for the foams, were determined with Pycnometer AccuPyc 1330 from Micromeritics using at least three specimens from each formulation. The applied pressure (N_2 gas) was set to a low value of 0.07 MPa to minimize collapse of the cellular structure and the measures were taken after the pressure has reached an equilibrium value for 15 minutes. All measured values were over 60%. Since the precision of pycnometry is questionable at these high values, we refrained from using this data to compare individual samples.

4.2.3.6 Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC analysis was used to evaluate the crystalline content of selected samples and to measure the isothermal crystallization rate at 100°C. For the initial crystallization measurements, the samples were heated at 20°C/min and the enthalpy of crystallization upon heating, ΔH_c , and melting enthalpy, ΔH_m , were measured. The initial crystalline content in the samples is given by $(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_f$ where ΔH_f is the theoretical heat of fusion of 100% crystalline PLA. A value of 93 J/g was taken as PLA's theoretical heat of fusion.^[31] The isothermal crystallization curves of PLA, nucleated with 1 wt.-% talc, were determined by measuring the energy released over time at a given temperature. For this purpose, the samples were heated to 200°C in the DSC, held at that temperature for 5 min to erase the thermal history and then rapidly cooled to 100°C. The total crystallinity developed at a given time is readily obtained by integration of the DSC heat flow curves. For the pure PLA without nucleation agent, the crystallization was so slow that the heat flow signal was below the precision range of the DSC apparatus (Perkin-Elmer, DSC-7). Therefore, the developed crystallinity could not be monitored on-line during the isothermal crystallization. The method used in this case was to anneal the samples at the crystallization temperature for a predetermined time and then measure the sample crystallinity on a heating scan as above for the initial crystallinity evaluation. Annealing times up to 6 hr were used to monitor the crystalline growth rate of pure PLA.

4.2.3.7 X-ray diffraction

Wide-angle X-ray (WXR) diffraction patterns of the foamed products were obtained with an X-ray diffractometer (D-8, Bruker). The samples were exposed to an X-ray beam with the X-ray generators running at 40 kV, and 40 mA. The scanning was carried out at a rate of 0.03°/s in the angular region (2θ) of 2-40°. The foams were compressed at room temperature using a Carver Press for 10 min to collapse the foam structure and make dense bars. Then the surfaces of the bars were carefully smoothed for XRD testing using fine sand paper to remove any skin on the sample surface and to access the bulk of the material. As amorphous controls, bars were injection molded in a mold held at 25°C. As fully crystallized controls, the same bars were annealed for 12 hr at 100°C.

The crystallinity fraction X_C in samples was quantified based on the ratio of the crystalline peak area I_C over the sum of $I_C + I_A$ where I_A was the area of amorphous background for the same material. Even though, this approach was less physical than integration of heat flow curves such as in DSC, it has been shown to provide reliable information.^[26] The DSC and X-Ray diffraction measurements were reproduced a minimum of three times and the absolute error on the crystalline level was found to be within $\pm 2\%$ and $\pm 1\%$, respectively.

4.2.4 Results and discussion

The initial blend morphology was observed on materials extruded without blowing agent. The presence of the blowing agent, by its plasticizing effect may induce changes

in the dispersion dynamics, but the blend morphology prior to foaming gives an indication of the blend's compatibility since the dispersed phase size is directly related with the blends interfacial tension in the melt state. Figure 4.3 shows only SEM micrographs for the blends comprising 33 and 50 wt.-% of TPS. In Figures 4.3b and 4.3d, the PLA in the blends was substituted by a 50:50 blend of PLA and of the PLA-g-MA.

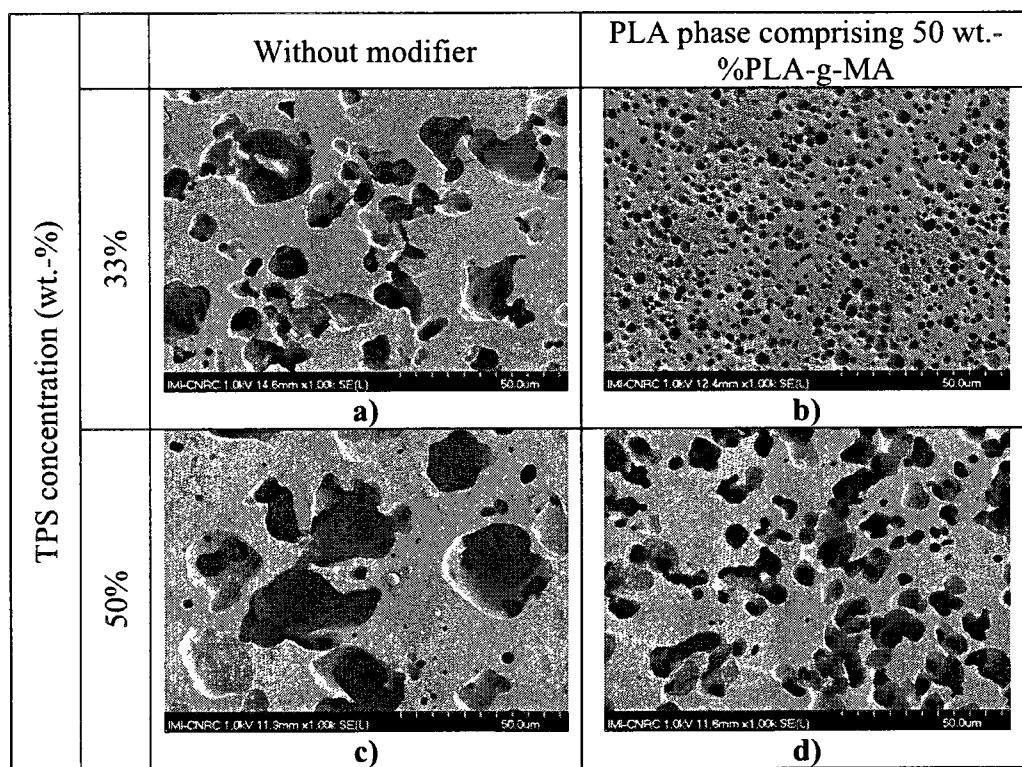


Figure 4.3 TPS/PLA blend morphology for blends without (left column) and with PLA-g-MA (right column) for TPS concentrations of 33 and 50 wt.-%.

Since the TPS phase has been extracted prior to observation to improve contrast, it is represented by the holes (darker regions) on the micrograph. For the unmodified blends, the morphology is very coarse as expected for the uncompatibilized blend. The TPS phase presents a non-uniform size distribution with particles ranging between 5 μm and 20 μm for the 33 wt.-% TPS blend and between 15 μm and 40 μm for the 50 wt.-% TPS. The particles generally had irregular non-spherical shapes indicating that the starch grain structure had been destroyed and that the TPS could deform freely. However, the high interfacial tension between the blend's components prevented dispersion at a finer level. By contrast, the TPS particles in the blends containing PLA-g-MA were much finer and more homogeneously dispersed. In the 33 wt.-% TPS case, the particles were nearly spherical with diameters ranging between 1 and 5 μm . The grafted PLA, therefore, decreased the TPS phase size significantly through interfacial reactions. For the 50 wt.-% TPS blend, the TPS particles were more irregular in shape but the TPS was still the dispersed phase and no signs of co-continuity were observed.

The ability to dissolve the physical blowing agent into the polymer is of primary importance in the foaming process. For this reason, the solubility curves, i.e. CO_2 pressure – concentration relationship, were measured in the extruder as a mean to rapidly assess the solubility of CO_2 in PLA and in the TPS.

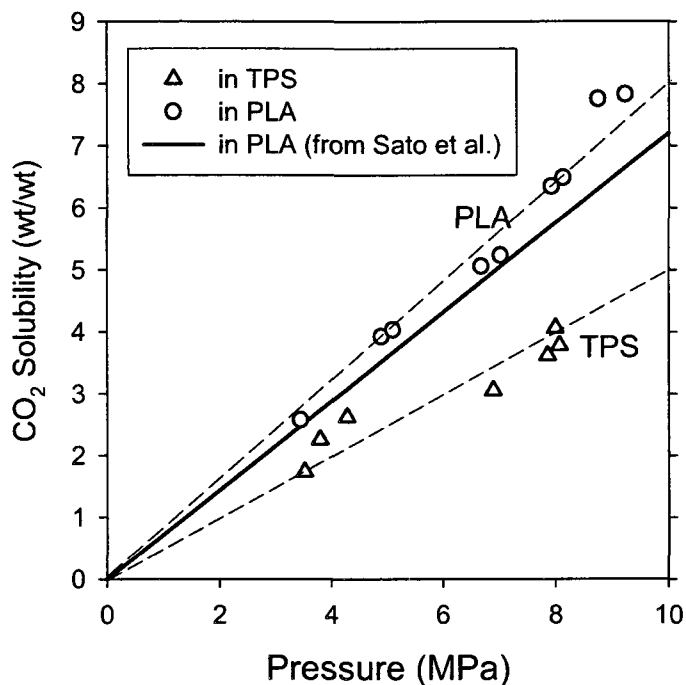


Figure 4.4 CO₂ solubility as a function of pressure in PLA and TPS at 180°C. The dotted lines represent experimental data obtained from extruder in-line measurements, while the solid line is from Sato.^[27]

Figure 4.4 presents the CO₂ blowing agent concentration as a function of the CO₂ gas pressure measured over the gas-polymer solution at 180°C in the closed gas-pressurized portion of the extruder. As mentioned in the experimental section, the pressure-concentration relationship measured by this method was in principle similar to those recorded using a dedicated microbalance apparatus except that the measurement was carried out in a dynamic environment instead of a quiescent one. As expected, the CO₂ solubility increased linearly with pressure for both materials. The solubility of CO₂ was slightly higher in PLA at 0.8 wt.-%/MPa than in the TPS at around 0.5 wt.-%

wt.-%/MPa. This means that the PLA phase will solubilize more CO₂ than the TPS phase for a given operating pressure. The PLA data interpolated from Sato *et al.* (2000) was drawn on Figure 4.4 for comparison.^[27] That group reported solubility data obtained with a microbalance in quiescent conditions. The line shown in Figure 4.4 is linearly interpolated from their data at 170°C and 190°C. From Sato *et al.* data, we estimated CO₂ solubility in PLA at 180°C of 0.72 wt.-%/MPa. This was relatively close to the data found using the dynamic extruder data and was within the 10% accuracy limit associated to solubility measurement even when using sophisticated microbalance setup. Thus, we can conclude that the CO₂ was solubilized up to its equilibrium value in the dynamic extruder environment even within the short extruder residence time.

Even though the amount of CO₂ that can be solubilized in PLA and TPS increases linearly up to elevated pressure without any apparent discontinuity, the foam fabrication experiments led to a rather surprising observation. The CO₂ incorporation into PLA or TPS/PLA blends led to very poorly expanded foams until we reached a critical CO₂ level around 7 wt.-% at which the foams suddenly exhibited high expansion ratio and a significant density reduction. Further addition of CO₂ up to around 10 wt.-% did not lead to significant density changes. Similar results were recently found in the foaming of a different PLA grade, which was totally amorphous due to a higher *D*-lactic acid monomer ratio.^[28] Therefore, the critical CO₂ level required for low-density foaming seems to be a general feature of PLA.

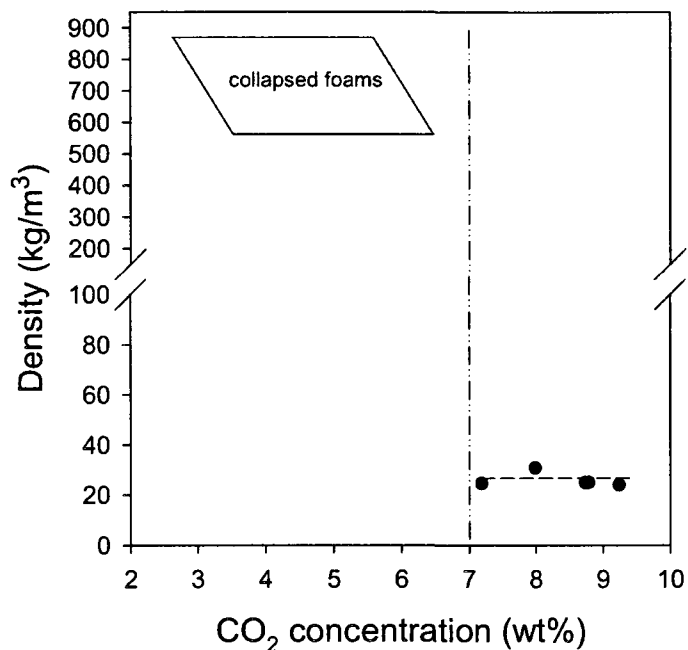


Figure 4.5 Variation of PLA foam density as a function of CO₂ concentration.

This behavior is described in Figure 4.5, which shows the foam density as a function of blowing agent concentration. In the extrusion foaming process, the solubilization of the blowing agent decreases the polymer melt viscosity. Therefore, to maintain sufficient melt strength, it is necessary to progressively decrease the process temperature as the blowing agent content is increased. In the present case, at concentrations of CO₂ between 1 to 7 wt.-%, the foams collapsed significantly regardless of the extrusion temperature which was systematically decreased from 180 to 100°C in an effort to find some satisfactory processing window. The density of these materials fluctuated in the 600-900 kg/m³ range indicating that the blowing agent essentially escaped from

materials before foam formation. In contrast, for CO₂ concentration between 7 and 10 wt.-% into pure PLA, PLA-g-MA and the 33% TPS / PLA, the foam was suddenly formed and the density dropped off to values all around 25 kg/m³. For these experiments, the final extrusion temperature was set at 100°C as a standard condition that enabled fabrication of good quality foam and acceptable screw torque. As mentioned before, the foam extrusion process temperature could be decreased significantly compared to conventional extrusion processes due to the plasticizing effect of the blowing agent, which reduced the viscosity of the polymer. The optimal foaming temperature is generally a compromise between sufficient fluidity for bubble growth and sufficient melt strength to stabilize the foam once it has expanded.

PLA and blends of TPS/PLA were foamed using a constant CO₂ concentration of 8 wt.-% to investigate formulation effects on foam density and morphology. Figure 4.6 presents foam density as a function of TPS fraction in the blend for different levels of PLA substitution by the MA grafted version. As a control, mixtures of PLA and PLA-g-MA were first foamed followed by blends comprising TPS, with and without the PLA-g-MA. Surprisingly, the PLA, PLA-g-MA and the 33% TPS / PLA blend all exhibited a similar density, around 24 kg/m³, regardless of the modified PLA fraction. For the 50% TPS / PLA blend, however, the results differed dramatically depending on the grafted MA content. The non-modified blends showed much lower density reduction than the modified ones. It is clear here that the large TPS domains observed

in the microscopic analysis on the un-foamed blends were detrimental to foam formation.

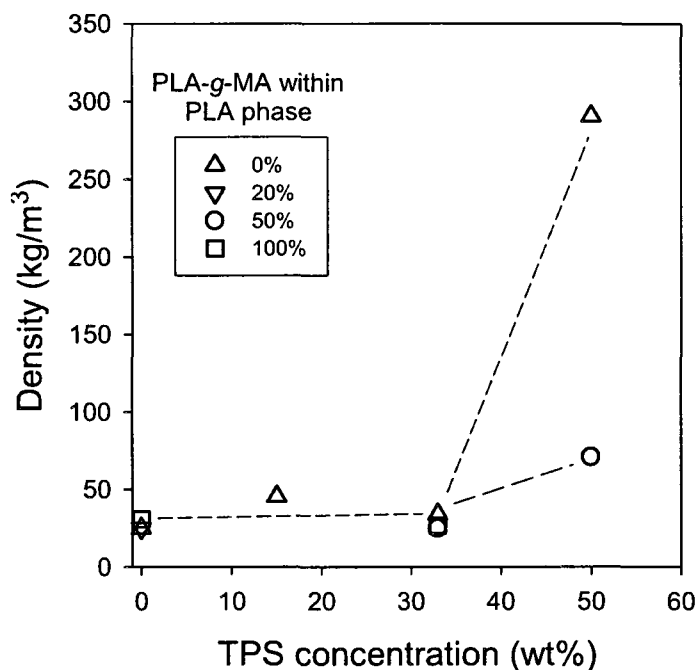


Figure 4.6 Foam density as a function of TPS content with various PLA-g-MA levels within the PLA phase. Foams produced at 100°C using 8 wt.-% CO₂, and 0.5 wt.-% talc.

Microscopic observation of fractured foam surfaces was carried out to investigate the effect of blend composition on the foam morphologies and is reported in Figure 4.7. Figures 4.7 a, b, and c present respectively the morphology of foams for unmodified PLA, a 50:50 mixture of PLA and PLA-g-MA, and PLA-g-MA. For the pure PLA foam and the 50:50 mixture, the cell dimension distributions were relatively uniform, with cell sizes between 50-100 μm .

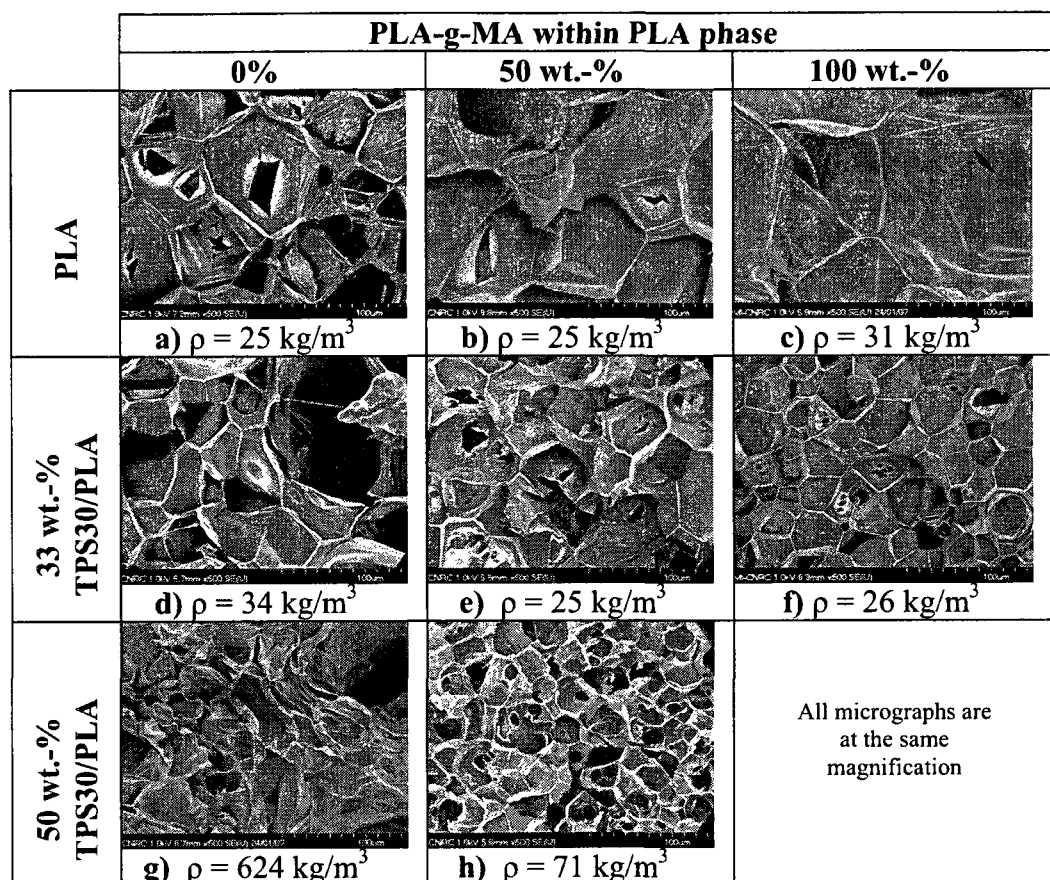


Figure 4.7 SEM micrographs of foam of PLA and TPS/PLA blends. The foams were produced in the same conditions as in Figure 4.6. Open cells (i.e. cells with broken walls) are present for all compositions.

For the PLA-g-MA foam, the cell walls were larger and the average cell diameter exceeded $100 \mu\text{m}$. Figures 4.7 d, e, and f present the morphologies of the 33% TPS / PLA foams in which the PLA phase comprised, respectively, 0 wt.-%, 50 wt.-% and 100 wt.-% of the grafted PLA-g-MA. The addition of 33 wt.-% of TPS to PLA drastically changed the foam morphology. In the absence of modified PLA (Fig. 4.7d),

the foam had a bimodal morphological structure with finer cells around 30 μm and larger ones around 150-200 μm . For the foam with 50 wt.-% of PLA-g-MA in the PLA phase (Fig. 4.7 e), the cells were more uniform and finer, at around 40 μm , than in the pure PLA foams. When blending the TPS only with the PLA-g-MA, the foam obtained showed a further reduction in cell dimensions down to 20 μm (Figure 4.7 f). Figures 4.7 g and h present the morphology of 50 wt.-% TPS / PLA foams, again with unmodified PLA and with the 50:50 mixture of PLA and grafted PLA. In this case, it is important to keep in mind that the foam density was reduced dramatically from 600 to 70 kg/m^3 upon addition of the PLA-g-MA. The foam of the unmodified blend showed clear signs of cell collapse while the one containing the grafted resin has a morphology that was very close to that of the 33% TPS blends.

All foams presented up to now had a high proportion of open cells. In Figures 4.8 and 4.9, higher magnification of foam morphologies for pure PLA and PLA/TPS blends are presented for the purpose of examining, more closely, the cell opening phenomena. The micrographs presented in Figure 4.8a show a single foam cell where one wall is ruptured. On the left part of the micrograph, is a section view of the cell walls. These are clearly less than 1 μm thick.

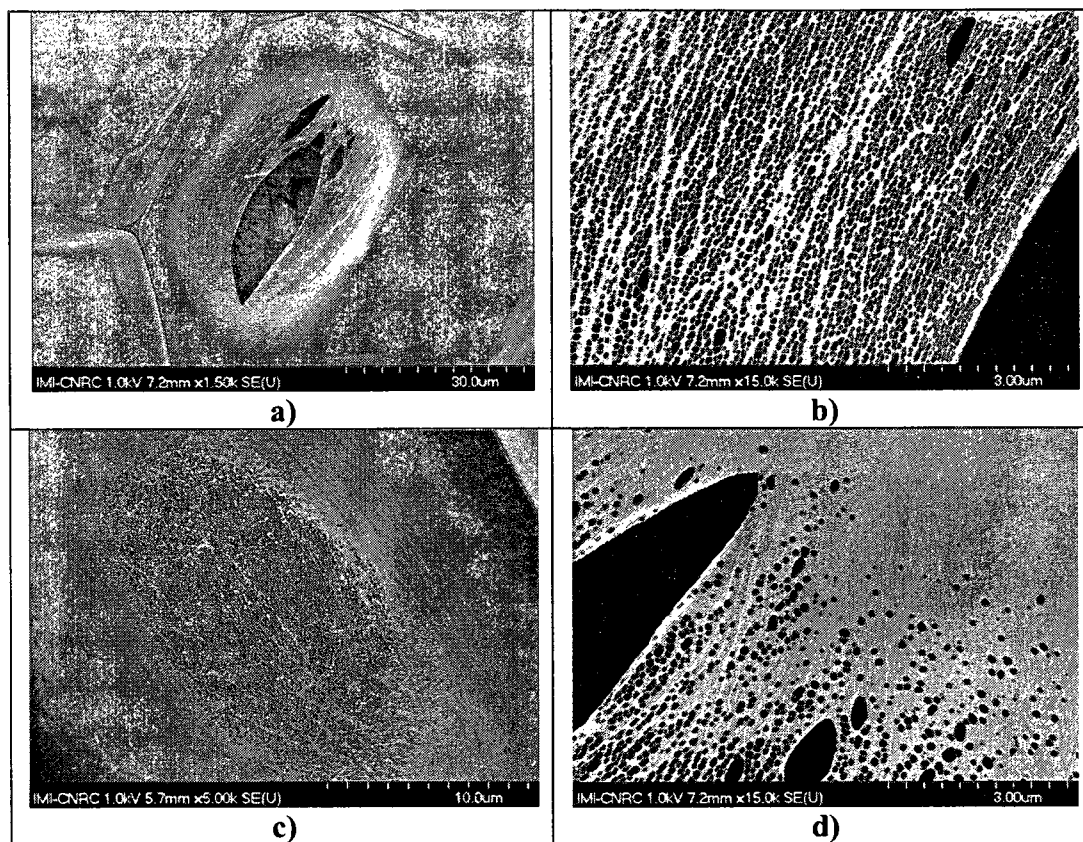


Figure 4.8 SEM micrographs showing a) one ruptured cell b) details of the cell wall close to the crack, c) a cavitated cell wall without rupture d) details near the crack end.

The higher magnification micrograph of a section adjacent to the inter-cell opening (Figure 4.8b) reveals a very interesting and peculiar structure. The thin PLA wall is completely covered by extremely fine holes. These are slightly elongated in the direction of the crack and have a long axis that varied typically between 100 and 300 nm. The holes and fibrils were not randomly distributed. On the contrary, the holes

were preferentially arranged in lines parallel to the main cell opening and the fibrils separating these holes were in the direction perpendicular to the main crack. This peculiar morphology reminds that of fibrils created perpendicular to crazes (and parallel to the tensile stress direction) in glassy materials. Therefore, we can postulate that near the end of the foam cell expansion, when the cell thickness has been reduced to submicron levels, crazes formation appearing perpendicular to the main stress direction are resisted by the formation of PLA microfibrils. These morphologies are similar to the crazes observed in amorphous and semi-crystalline polymers upon deformation at temperatures below their T_g . The crazes, generally observed in 3D in thick parts, can develop in 2D (i.e. holes in a planar surface) when the film is below a critical thickness.^[29] It has been postulated that crazes in semi-crystalline polymers are initiated in amorphous zones between crystal lamellae.^[30] As we will discuss later, the PLA used in this study develops a crystalline structure during the foaming process. To confirm the relationship between the crystalline structure and this 2D crazing phenomenon, we carried out a similar SEM investigation on amorphous PLA foam (NatureWorks grade 8302) obtained in similar foaming conditions from another study.^[28] Large holes were present in the amorphous foam cell walls but no sign of 2D crazing was found in that case. This supports the existence of a relationship between the PLA crystal structure and the 2D crazing observed.

It is interesting to reflect on the initiation and evolution of this fracture process. The foam expansions, and thus the tensile stress within cell walls, are driven by the rapid

diffusion of the CO_2 dissolved in the polymer matrix to the growing foam cell. Therefore, hole and fibril formation therefore must occur while a certain amount of CO_2 is still present in the cell walls and that the pressure within the cell is sufficient to drive its expansion. The formation of the larger crack will rapidly release the blowing agent to adjacent cells, which in turn will stop the cell growth. This macrocrack formation must necessarily be catastrophic in nature since by relieving the cell pressure it rapidly removes the driving force of the fracture process. Thus, it can be postulated that the fracture occurs in the following steps. First, the microcrazes/fibrils structure is formed in a region of high stress. The holes appearing at this point are sufficiently limited in size so that the rate of CO_2 diffusion from the walls to the foam cell is greater than the gas that escapes through the porosity. Therefore, this lace-structure is further stretched and thinned down to a point where a macrocrack is initiated or to a point where gas pressure has been sufficiently relieved to stop the deformation process. Note that some cell walls, with cavitation but without macrocracks, were occasionally found upon SEM examination. An example is shown in Figure 4.8c. For the cell walls that underwent rupture, it can be postulated that rupture was initiated at some thinner spot or on some defect. Since the stress is maximum at the center of the cell wall, we assume the macrocrack will, most probably, be initiated near the wall center and will then propagate perpendicular to the main stress by breaking a series of successive fibrils. The crack propagates rapidly until it meets an uncavitated region, which terminates the process. This region will be more difficult to deform since it is not cavitated and stresses at this point will be smaller since this portion is closer to the cell

junction (i.e. strut). This is supported by Figure 4.8d which shows the region near the end of a macrocrack. The density of holes decreases progressively as we approach the crack tip showing that the crack was terminated in a un-cavitated region.

It is noteworthy that, from a macroscopic point of view, these foams did not show signs of cell collapse and exhibited high radial expansion ratios and low densities. This supports the fact that the cell wall failure mechanism was rapid and that cells were opened relatively late in the foam expansion process. The other macroscopic observation that supports the postulated mechanism is the very limited effect of blowing agent concentration in the foaming concentration range of 7-10 wt.-%. It seems that a minimum critical level is necessary to reduce PLA viscosity and to increase the thermodynamic instability required to initiate foaming but as soon as these conditions are met, the foam expansion becomes limited by cell wall opening occurring at a certain wall stretching ratio.

It was of interest to see if this cavitation mechanism would be present in blends containing the TPS phase. A second immiscible phase could potentially act as a defect that could initiate cracks in the cell walls and promote cell opening. Figure 4.9 presents high magnification micrographs of a cell with an open cell wall in the case of 50 wt.-%/PLA foam, in which half of the PLA phase was replaced by grafted PLA. In Figure 4.9a, we see part of one foam cell surrounded on the left side of the picture by well-formed struts.

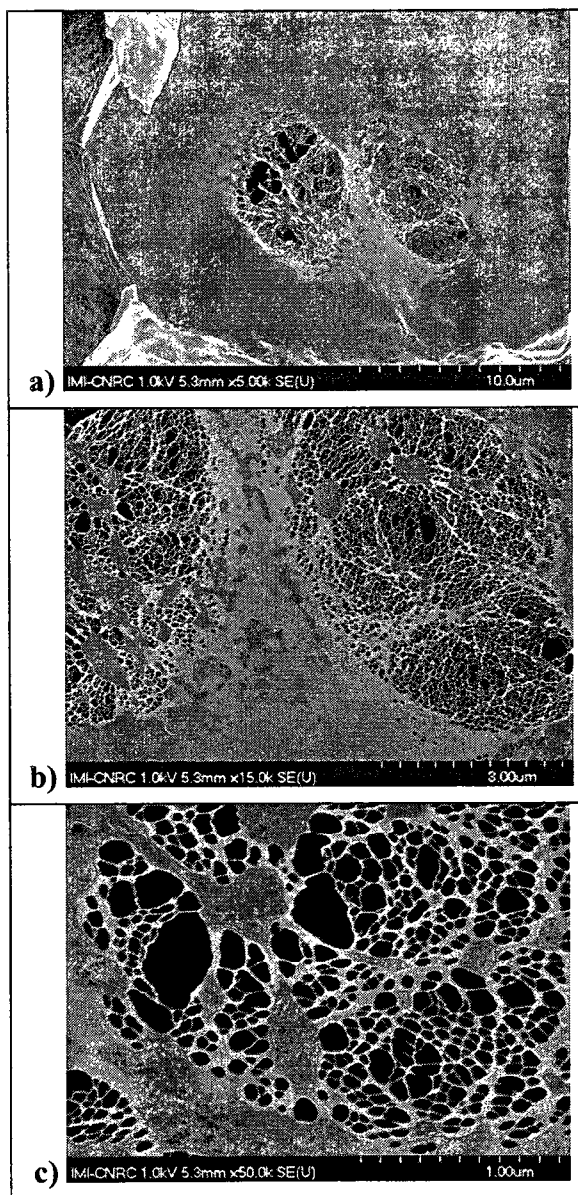


Figure 4.9 SEM micrographs showing a) one ruptured cell wall and b)-c) details of the cell wall opening in 50 wt.-% TPS / PLA (PLA containing 50 wt.-% PLA-g-MA).

A ruptured region is found in the middle of the cell wall. It is different from the ruptures found in the pure PLA foams. Instead of a clear crack surrounded with small oriented holes, the wall shows a circular region where a more ductile failure occurred. Higher magnification micrographs are presented in Figures 4.9b and 4.9c. The TPS phase appears as darker regions on these micrographs. The holes have appeared in the PLA phase leading to a network of very thin PLA fibrils separated by voids of uneven dimensions from 50 nm to 400 nm. The TPS formed larger fibrils and elongated particles with diameters between 200 nm and 1 μm . No holes were found in the darker TPS phase. It is noteworthy that the TPS phase was deformed and dispersed to a much finer level in the foaming process than in the unfoamed case (see Figure 4.3d).

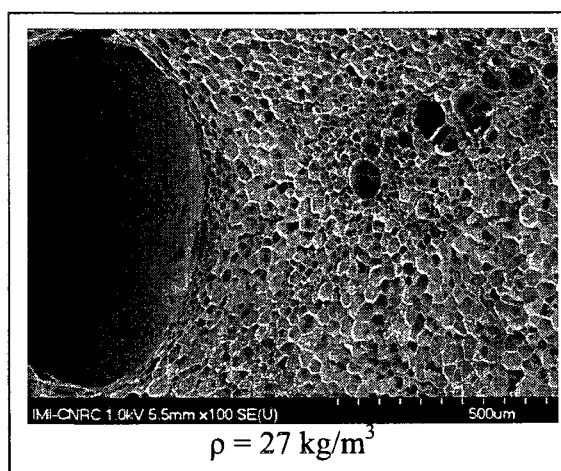


Figure 4.10 Low magnifications SEM for the 33 wt.-% TPS / PLA-g-MA blend foamed with 10 wt.-% CO_2 .

Similar cavitation was found at the higher CO₂ concentrations used. However, more macroscopic changes were observed however in low magnification SEM. For example, Figure 4.10 presents the morphology of a 33 wt.-% TPS / PLA-g-MA blend foamed with 10 wt.-% CO₂ compared to 8 wt.-% in results presented above. The 10 wt.-% CO₂ foam exhibited similar cell sizes (25-50 μm) and similar density (30 kg/m³) to the one blown with 8 wt.-% CO₂. However, large cavities, up to 0.5 mm wide, were present throughout the foamed extrudates. These large cavities are typically found when the blowing agent is not totally solubilized in the extrusion process and are known as blow holes to foam extrusion practitioners. Therefore, it seems that at that concentration, the CO₂ cannot be entirely solubilized in the twin screw mixing process. This indicates that the PLA foaming process window is relatively narrow in terms of CO₂ agent concentration.

Figure 4.11 presents the morphology of pure PLA foamed without talc using 8 wt.-% CO₂. This micrograph is to be compared with Figure 4.7a where 0.5 wt.-% talc was used as a nucleating agent. The foams with and without the talc show no difference in cell sizes. Furthermore, the measured foam densities were similar. This was most probably due to the high CO₂ content used in our experiments. For high blowing agent concentration, the heterogeneous nucleation induced by talc was surpassed by the heterogeneous nucleation induced by the CO₂ concentration fluctuation. In addition, in the present extrusion foaming conditions, the CO₂ was injected in a supercritical state and could form clusters that later played the role of nucleating agents. It also should be

noted that the whitened region around the cell wall macrocracks is a cavitated area similar to those reported in Figures 4.8 and 4.9 for foams containing 0.5 wt.-% talc. Thus, this removes any doubt concerning the potential link between the presence of talc and the observed cavitation mechanism.

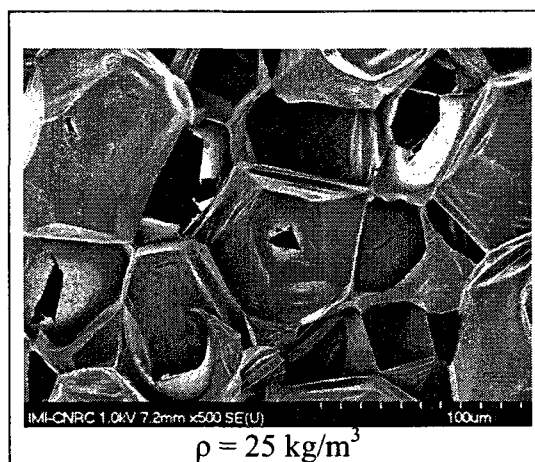


Figure 4.11 PLA foamed in similar conditions as in Figure 4.7a but without talc.

Figure 4.12 presents the crystalline fraction development for PLA without and with 1 wt.-% talc under isothermal crystallization. Also included as a secondary graph in Figure 4.12 is the crystallization half-time as a function of temperature for PLA with talc. The crystallization half-time is defined as the time between the start of the isothermal crystallization and the point where 50% of the ultimate crystallization fraction is completed. It can be taken as a measure of overall rate of crystallization. The half-time curve presents a parabolic shape with an optimum crystallization temperature

(i.e. half-time minimum) around 100°C. This shape is expected from the competing effect of increased chain mobility and decreasing nucleation rate as a function of temperature. The crystalline level developed as a function of time at the optimum crystallization temperature is presented in the main graph of Figure 4.12.

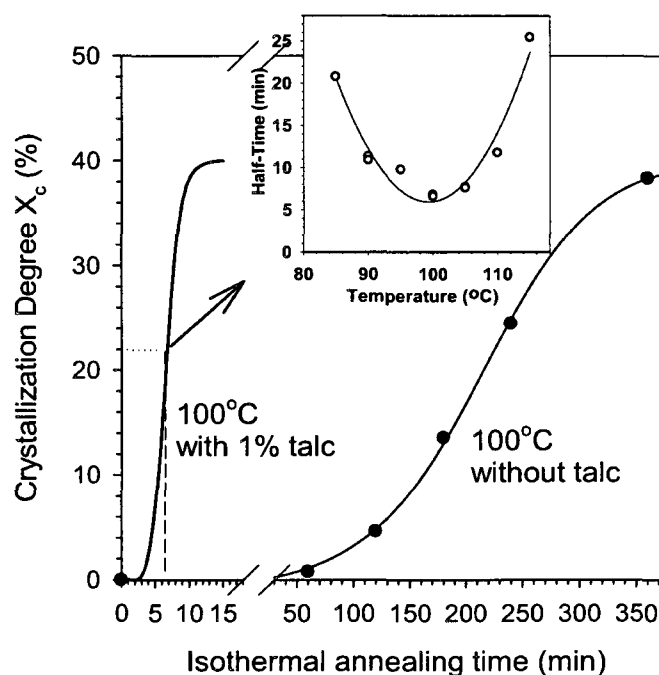


Figure 4.12 Crystalline fraction developed in isothermal conditions for PLA with and without talc. The half-time is the time required to reach half of the maximum crystallinity at a given temperature.

As expected, the crystalline level for PLA, with and without talc, follows a sigmoid curve to reach a plateau at around 40%. It is the time-scale rather than the shape or the maximum crystallinity that is of interest here. Note that no significant crystallinity was

found for pure PLA after one hour of annealing and that it took up to 4 h to develop 20% crystallinity which corresponds to half of the ultimate crystallinity. Thus, this PLA has a very slow crystallization rate. However, for PLA with 1 wt.-% talc, the half-time of crystallization was shortened from hours to around 6 min. While the presence of talc did not modify the nucleation rate for the foaming process, the current data indicated that the talc can have a strong crystalline nucleation effect for PLA.

The presence of CO₂ was shown to accelerate PLA crystallization in isothermal conditions and therefore it was interesting to investigate if significant crystallinity could be achieved during the foaming process and if the talc continued to play its nucleating role in this situation.^[8] Figure 4.13 presents a heating and cooling DSC scan of a pure PLA foam (without any talc). Upon initial heating, the T_g and enthalpic relaxation peak in the 55-60°C area was followed by a crystallization exotherm in the 90-120°C range and by a well defined melting endotherm. The foam initial crystalline level was given by the difference between the melting and crystallization enthalpies. Up to 15% crystallinity was found. This was a very high value considering that this crystallinity must be achieved in a few seconds rather than in hours like in the isothermal crystallization test. When the melt was cooled back after the heating run, no crystallization exotherm was observed showing that the material did not have the ability to crystallize in quiescent cooling conditions. It is clear that even though low extrusion temperatures were used, the PLA could not significantly crystallize in the extrusion process since this would rapidly increase the viscosity of the material,

resulting in an abrupt stop of the extruder. Therefore, it can be postulated that the CO₂ plasticized PLA developed this significant crystallinity after exiting the die and most probably during cell growth when the cell walls were being stretched. Biaxial deformation is known to be very efficient at inducing PLA crystallization. The combination of enhanced chain mobility due to CO₂ plasticization and of strain-induced crystallization provided, in a few seconds, the same crystalline level as an isothermal annealing of more than 2 h.

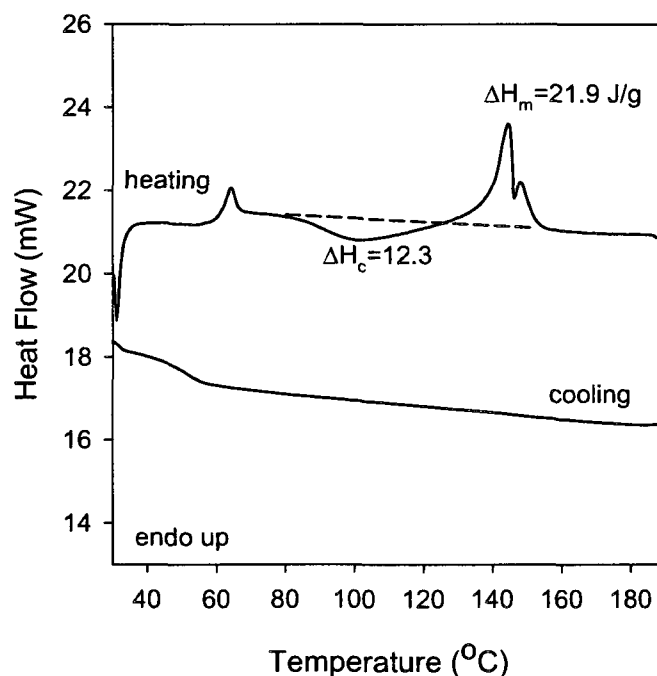


Figure 4.13 DSC thermogram performed on foamed PLA (without talc).

To further support these findings, independent crystalline content measurements were carried out using X-ray diffraction (XRD). In the DSC measurement, an incorrect

baseline position can yield significant errors on the integration of the crystallization and melting peaks especially for low crystallization rate materials. This obviously can modify the calculated crystalline level. By contrast, XRD measurements are made at room temperature and are in direct relation with the crystallinity present in the sample.

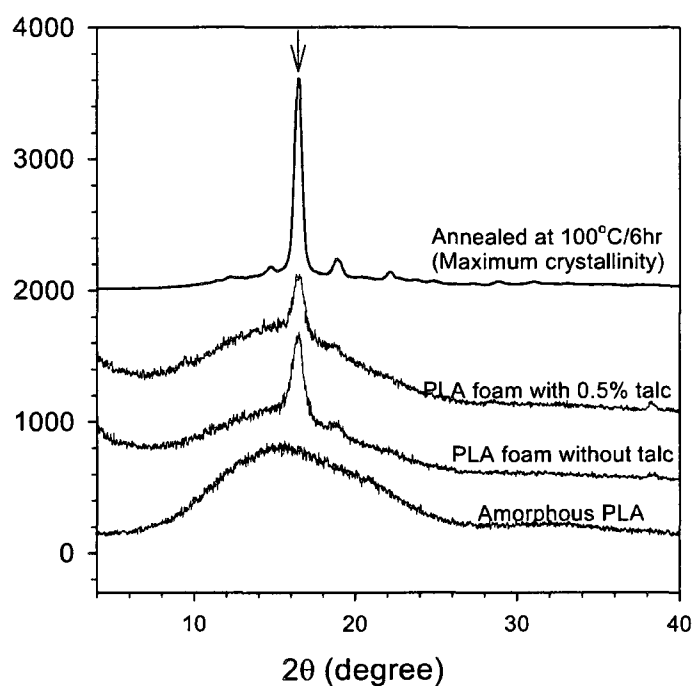


Figure 4.14 X-ray diffraction patterns for amorphous and crystalline PLA controls and for the PLA foams produced with and without talc.

Figure 4.14 compares the wide-angle X-ray diffraction scans for PLA and PLA/TPS foams to those of amorphous and fully crystallized PLA molded controls (see Experimental section for control's preparation). The amorphous control shows a broad “hump” while the fully crystallized PLA control presents a very strong peak at 16.40°,

associated with (020) diffraction. Other typical diffraction peaks at $2\theta = 15, 18.5, 22.5^\circ$ were also observed. The PLA foams with and without talc exhibited a significant diffraction peak at $2\theta = 16.40^\circ$ providing further qualitative evidence of the presence of significant crystallinity in the PLA foams.

The DSC and XRD analyses were extended to PLA/TPS foams and the crystalline levels achieved in the foams are reported in Table 4.1. The absolute values did not coincide exactly as expected from the different probing mechanism but the DSC and XRD analyses both supported the fact that significant crystallinity was developed during the foaming process.

Table 4.1 Crystallinity fraction for foamed products.

	Crystalline content (%)	
	XRD method	DSC method
PLA	12.8	15.5
PLA with talc	6.9	15.8
33wt.-%TPS/PLA (50wt.-% PLA-g-MA)	13.5	19.5
50wt.-%TPS/PLA (50wt.-% PLA-g-MA)	14.5	22.8
Fully crystallized control	45.0	42.0

It is noteworthy that in this case, the addition of talc did not increase the crystalline level of PLA. In fact the PLA containing 0.5% talc exhibited a lower crystalline level

than the pure PLA. Since the crystallization seems to be induced by presence of the CO₂ and by the strain during the blowing process rather than by composition heterogeneity, it may be postulated that the talc hinders the polymer chain mobility and thus decreases slightly the crystal growth rate. On the other hand, the addition of the TPS had a mild positive effect on the foams crystallinity. To the author's knowledge, it is the first time that such a significant crystallization rate increase has been described in relation with the combined effect of plasticization and strain-induced crystallization. The close proximity of the glass transition temperature and of the optimum crystallization temperature of PLA provided particular conditions in which the blowing agent decreased significantly the viscosity, and thus increased the crystallization rate and brought the optimal crystallization temperature region in same temperature window.

4.2.5 Conclusions

CO₂ is a highly soluble blowing agent for PLA (i.e. 0.8 wt.-%/MPa). However, low-density PLA foams were obtained only when the CO₂ concentration exceeded 7 wt.-%. The foam density decreased very suddenly at that critical CO₂ concentration and remained around 25 kg/m³ upon further CO₂ addition. The PLA foam morphology was characterized by fine cells and high open-cell content associated with cell wall rupture during the rapid CO₂ foam cell expansion. TPS/PLA blends could also be foamed to low density values but interfacial modification using maleated PLA was necessary to obtain fine cell structures. An open-cell structure was also present when foaming these

blends. Close examination of the ruptured foam cells led to the discovery of finely cavitated foam cell walls. It appeared that the semi-crystalline PLA foam wall ruptures through a sequence of events that started with the formation of 2D crazes/fibrils structure that was followed by a larger scale rupture that propagated from the middle of the cell wall perpendicular to the main stretching direction. The addition of the TPS changed the ruptured cell structure leading to a less organized fibril structure and to a more ductile failure.

Another important original finding was the dramatic crystallization rate increase provided by foaming conditions. The PLA used in this study had a very slow crystallization rate with crystallization half-time of several hours at its peak crystallization temperature of 100°C. Surprisingly however, X-ray diffraction and differential scanning calorimetry analyses carried out on the foams indicated that significant crystallinity was developed during the foaming process. This was possible because of the high CO₂ concentration highly plasticized the PLA and induced more chain mobility, which in turn accelerated the crystallization process. This finding opens the way to fabrication of PLA foams that could withstand much higher service temperatures than foams produced from amorphous PLA grades. The use of 0.5 wt.-% talc as a foam and crystalline nucleating agent did not modify the foam structure or the crystalline level achieved. For the foaming process, this indicates that the cell nucleation rate was not a limiting factor as expected from the high blowing agent concentration used. For the crystallization process, it was concluded that crystallization

took place at sufficiently high undercooling such that the crystallization rate was limited by the chain mobility rather than by the nucleation rate.

4.2.6 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of Canada's Natural Science and Engineering Research Council and of the Canadian Biomass Innovation Network. The authors would also like to thank Michel Carmel, François Vachon and Chantal Coulombe for their technical support.

4.2.7 References

- [1] D. Garlotta, *Journal of Polymers and Environment* **2001**, 9, 63.
- [2] R. Auras, B. Harte, S. Selke, *Macromolecular Bioscience* **2004**, 4, 835.
- [3] R. Auras, S.P. Singh, J. Singh, *Journal of Testing and Evaluation* **2006**, 34, 1.
- [4] D. J. Mooney, D.F. Baldwin, N. Suh, J.P. Vacanti, R. Langre, *Biomaterials* **1996**, 17, 1417.
- [5] Y. Fujimoto, S. Sinha Ray, M. Okamoto, A. Ogami, K. Yamada, K. Ueda, *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, 24, 457.
- [6] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2005**, 43, 689.
- [7] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, *Macromolecular Materials and Engineering* **2005**, 290, 1083.

- [8] M. Takada, S. Hasegawa, M. Ohshima, *Polymer Engineering and Science* **2004**, 44, 186.
- [9] X. Liao, A.V. Nawaby, M. Day, *PMSE Preprints* **2006**, 95, 613.
- [10] L. Averous, *Journal of Macromolecular Science* **2004**, C44, 231.
- [11] X. L. Wang, K. K. Yang, Y. Z. Wang, *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Review* **2003**, C43, 385.
- [12] P. Forssell, J. Mikkila, T. Suortti, *J.M.S.-Pure Applied Chemistry* **1996**, A33, 703.
- [13] P. A. Perry, A. M. Donald, *Biomacromolecules* **2000**, 1, 424.
- [14] R. L. Shogren, J. W. Lawton, K. F. Tiefenbacher, *Industrial Crops and Products* **2002**, 16, 69.
- [15] R. J. Hutchinson, G. D. E. Siodlak, A. C. Smith, *Journal of Materials Science* **1987**, 22, 3956.
- [16] S. C. Warburton, A. M. Donald, A. C. Smith, *Journal of Materials Science* **1992**, 27, 1469.
- [17] P. D. Tatarka, R. L. Cunningham, *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, 67, 1157.
- [18] C. Fringant, M. Rinaudo, N. Gontard, S. Guilbert, H. Darradji, *Starch* **1998**, 50, 292.
- [19] G. M. Ganjyal, N. Reddy, Y.Q. Yang, M. A. Hanna, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 2627.
- [20] Q. Fang, M. A. Hanna, *Bioresource Technology* **2001**, 78, 115.
- [21] J. L. Willett, R. L. Shrongen, *Polymer* **2002**, 43, 5935.

- [22] Q. Fang, M. A. Hanna, *Cereal Chemistry* **2002**, 77, 779.
- [23] O. Martin, L. Averous, *Polymer* **2001**, 42, 6209.
- [24] M. A. Huneault, H. Li, *Polymer* **2007**, 48(1), 270.
- [25] F. J. Rodriguez-Gonzales, B. A. Ramsay, B. D. Favis, *Polymer* **2003**, 44, 1517.
- [26] N. S. Murthy, H. Minor, *Polymer* **1990**, 31, 996.
- [27] Y. Sato, *The 21st Japan Symposium on Thermophysical Properties, Nagoya* **2000**, 196.
- [28] J. Reignier, R. Gendron, M. F. Champagne, *Cellular Polymers*, **2007**, 26, 83.
- [29] T. Chan, A. M. Donald, E. J. Kramer, *Journal of Material Science* **1981**, 16, 676.
- [30] K. Friedrich, *Advances in Polymer Science* **1983**, 52-53, 226.
- [31] E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.* **1973**, 251, 980.

CHAPITRE 5

DÉVELOPPEMENT DE LA CRISTALLINITÉ DANS LE POLY(ACIDE LACTIQUE) CELLULAIRE EN PRÉSENCE DE DIOXYDE DE CARBONE SUPERCRITIQUE

5.1 Présentation de l'article

L'objectif de ce deuxième article est d'établir les interactions entre le contenu en stéréo-isomère *D*-LA, les paramètres d'extrusion et les cristallinités des mousses. Pour atteindre cet objectif, trois grades de PLA, (2%, 4% et 10% *D*-LA), ont été moussés avec différentes concentrations de CO₂, en variant le débit d'extrusion et le diamètre de la filière. Des tests distincts portant sur la cristallisation en présence de CO₂ sous pression et en étirement biaxial, réalisés sur des feuilles de PLA non-moussées ont servi à séparer l'effet de chaque paramètre de cristallisation rencontré durant le moussage. Il a été observé que le développement de la cristallinité dans les mousses de PLA semicristallin favorise la formation de la structure cellulaire et l'obtention de mousses qualitativement supérieures. De plus, un PLA semicristallin demande des concentrations de CO₂ moins élevées que celles nécessaires pour mousser un PLA amorphe. La présence de la cristallinité dans les parois des cellules mène à une cavitation unique en 2D et aide à leur stabilisation. Les mousses amorphes montrent un mécanisme de rupture différent.

L'article a été publié dans «Journal of Applied Polymer Science», 2009, vol. 113(5).

5.2 Crystallinity development in cellular poly(lactic acid) in the presence of supercritical carbon dioxide

Mihaela Mihai¹², Michel A. Huneault^{*1}, Basil D. Favis²

1. Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, 75 de Mortagne,
Boucherville, Québec, Canada, J4B 6Y4

2. CREPEC, Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal,
P.O. Box 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

5.2.1 Abstract: This paper investigates the crystallinity development in cellular poly(lactic acid) and the effect of the achieved crystalline content on its properties and microstructure. Carbon dioxide in its supercritical state, CO₂, was used as the expansion agent for three different grades of PLA that differed in terms of *L*-lactic acid content. Cellular PLA was produced on a twin-screw extrusion line using capillary dies of various diameters. The obtained crystalline contents were measured by DSC and X-ray diffraction techniques. The morphology of the cellular structures was examined using scanning electron microscopy. The crystallinity developed upon expansion depended on *L*-LA content, on supercritical CO₂ concentration, polymer flow rate and die diameter. Cellular PLA, with densities as low as 30 kg/m³, was obtained under the most favourable conditions. It was shown that the crystallinity development in PLA enhances its cellular structure formation and enables the fabrication of quality cellular

materials at lower CO₂ concentration. The presence of PLA crystallites within expanded cell walls leads to a peculiar 2D-cavitation phenomena observed only in the cell walls of semi-crystalline foams.

Key words: poly(lactic acid), crystallization, carbon dioxide, foam extrusion

5.2.2 Introduction

Poly(lactic acid) is a rigid and transparent biobased polymer obtained from the ring-opening polymerization of lactide, a lactic acid dimer.¹ Lactic acid (LA) has two optically active configurations known as *D*-LA and *L*-LA. The *L*- form is the most common in nature and therefore is the main constituent of commercially available PLA. Minor amounts of *D*-LA are typically used to control the crystallinity of PLA since the *D*-LA units will disrupt the crystallization of the *L*-LA chains. PLA obtained from a feedstock comprising more than 15% of *D*-LA will be completely amorphous. The crystalline level increases with monomer purity to reach around 45% for the pure poly(*L*-lactide). The melting temperature also increases with purity from 140°C for a 15/85 D/L ratio to 178°C for pure PLLA.² The level of crystallinity affects the mechanical properties, the permeability, the heat deflection temperature and the time of degradation in a composting environment.³

PLA's properties are often compared to those of polystyrene and polyethylene terephthalate. One important difference is its glass transition temperature, around 57°C, significantly lower than that of PS and PET.^{4,5} This will limit the PLA utilization unless

it can be properly crystallized during processing. Unfortunately, its rate of crystallization is relatively low because of its high chain rigidity. Crystallization of PLA in isothermal or non-isothermal conditions has been investigated by many authors.⁶⁻¹¹ Significant crystallinity has been achieved in PLA through the use of different nucleation agents that increases the heterogeneous nucleation density¹²⁻¹⁷ or of plasticizers that widens the crystallization window by increasing the PLA chain mobility and decreasing the glass transition temperature.¹⁸⁻²³ Simultaneous use of nucleant and plasticizers were also reported to have a synergistic effect enabling significant crystallization within an injection molding cycle.²⁴

The use of CO₂ as a physical blowing agent in polymer materials also has a significant plasticization effect that in turn could affect the crystallization rate.²⁵ Strain-induced nucleation is another factor that could contribute to crystallinity development in PLA. A development of crystalline structure was observed for PLA films during uniaxial and biaxial stretching.²⁶⁻²⁷ In the stretching processes, high crystallinity levels can be achieved within a relatively short time and at much lower temperature than under quiescent crystallization conditions. Similarly, the rapid foam expansion involves biaxial deformation of foam cell walls that could initiate faster crystallization than in other processes that do not involve high levels of orientation. Nevertheless, very little work has been published on the extrusion foaming of PLA.²⁸⁻²⁹

The objective of the current work is to investigate the relation between crystallization and CO₂ foaming of semicrystalline PLA. For this purpose, PLA with different *D*-LA content are to be foamed using various CO₂ concentrations, melt flow

rates and die diameters to observe the effect on crystallinity development in relation to foam properties. Independent experiments on the effect of biaxial stretching and of CO₂ concentration on crystallinity development will be carried out in an attempt to separate the effect of these various factors and to draw general conclusions on the relations between the crystallinity development and foaming of PLA.

5.2.3 Experimental

5.2.3.1 Materials

Three PLA grades supplied by NatureWorks were selected. PLA1 and PLA2 were semicrystalline grades, PLA 4032D and PLA 2002D respectively, with approximately 2% and 4% of *D*-lactic acid monomer. PLA3 was a completely amorphous grade, PLA 8302D, in which, according to the supplier, the *D*-lactic acid content was 10%. All PLA were dried at 65°C for a minimum of 8 hr prior to use. CO₂ with a purity of 99.9% was used as blowing agent in the PLA foam extrusion process.

5.2.3.2 Extrusion foaming process

The extruder used in the foaming process was a Leistritz 34 mm co-rotating twin-screw extruder comprising 12 barrel zones numbered from 0 to 11. The process configuration is presented in Figure 5.1. The CO₂ was pumped into barrel segment 7 using an HPLC pump. The rest of the extruder was used to solubilize the blowing agent in the polymer melt and to bring the material temperature to the desired final extrusion temperature.

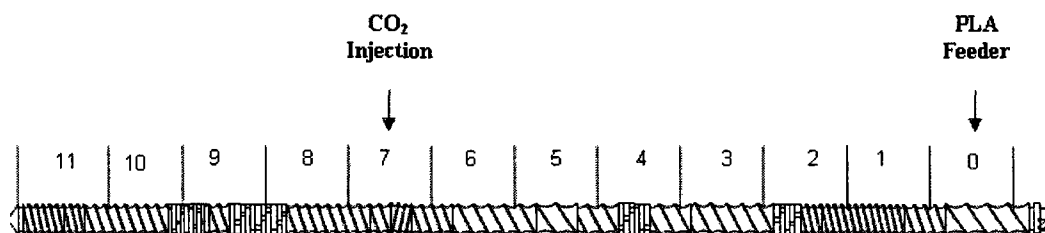


Figure 5.1 Twin-screw configuration used to foam the PLA.

The screw configuration was especially designed to conceal the high CO_2 pressure in the latter portion of the extruder. This was achieved by placing a pair of reverse screw elements upstream from the blowing agent injection point. These screw elements generated a restriction to polymer flow, increased the pressure locally, and thus created a polymer melt seal that prevented leakage of the blowing agent upstream. A gear pump was also placed at the end of the extrusion line to maintain a high-pressure level in the extruder. The extruder was operated at a constant screw rotation speed of 150 rpm. Three different capillary dies were used with diameters of 1.5, 2 and 3.5 mm. These different dies were used for the purpose of varying the die pressure drop and to assess its effect on the achieved foam crystallinity. All foam samples were stored for two weeks at room temperature prior to crystallinity measurement to ensure that the CO_2 had diffused out of the samples. The samples were dimensionally stable during that period.

5.2.3.3 Biaxial stretching

In order to investigate the effect of biaxial stretching on PLA crystallinity, PLA1 and PLA2 were extruded into sheets, biaxially stretched and were tested for crystallinity content using DSC and X-ray diffraction. The non-oriented 0.5 mm thick sheets were produced on a RandCastle 12 mm cast film line. Square samples, 100 mm x 100 mm, were cut out of the central part of the 200 mm wide extruded sheets. These were biaxially stretched at 100°C using a Brückner Biaxial Lab Stretcher at a constant stretch speed of 1m/min in both machine and transverse directions. Stretch ratios up to 9x9 were attained. A temperature equilibration time of 60 seconds was used in all cases to bring the sample temperature to the stretching temperature. It was verified that this equilibration time did not induce significant crystallization in PLA.

5.2.3.4 Crystallization under CO₂ pressure

PLA1 and PLA2 cast sheet samples were exposed to CO₂ at a pressure of 6 MPa and at ambient temperature using an autoclave. The exposure time was varied between 1 minute and 2 hours. Because of the time required to increase and decrease CO₂ pressure in the autoclave, exposure times shorter than 1 minute were not achievable. After exposure, the sheets were allowed to equilibrate at ambient temperature for 24 hours and then were tested for crystallinity content using DSC and X-ray diffraction.

5.2.3.5 Differential scanning calorimetry

DSC analysis was carried out on a Perkin-Elmer Pyris 1 apparatus. The DSC was calibrated using an indium standard. For the initial crystallization measurements, the samples were heated from 20°C to 200°C at 20°C/min and the enthalpy of crystallization upon heating ΔH_c and melting enthalpy ΔH_m were measured. The initial crystalline content in the samples was given by $(\Delta H_m - \Delta H_c)/\Delta H_f$ where ΔH_f is the theoretical heat of fusion of 100% crystalline PLA. A value of 93 J/g was taken for PLA's theoretical heat of fusion.³⁰ After the initial crystallinity measurements, the samples were maintained at 200°C for 5 minutes to erase the thermal history, cooled to 20°C at 20°C/min and then reheated again to 200°C at 20°C/min. In addition, isothermal crystallization from the amorphous state was used to measure the crystallization rates of the three pure PLA. In this case, the samples were heated, maintained at 200°C for 5 min and then cooled at 100°C/min down to 20°C to quench the samples in an amorphous state. They were rapidly reheated to the isothermal crystallization temperature, 100°C, and maintained at that temperature for 5 hours to obtain a complete crystallization of the samples. The samples were finally reheated from 100°C to 200°C at a rate of 20°C/min in order to measure the melting endotherm.

5.2.3.6 X-ray diffraction

X-ray diffraction intensity of the foamed products, stretched sheets and CO₂ saturated sheets were obtained with an X-ray diffractometer (D-8, Bruker). The samples were exposed to an X-ray beam with the X-ray generators running at 40 kV, and 40 mA. The

scanning was carried out at a rate of 0.03°/s in the angular region (2θ) of 2-40°. The foams were compressed at room temperature using a Carver Press for 5 min to collapse the foam structure and to make dense bars. Then, the surface of the bars was carefully smoothed using fine sand paper to remove any skin on the sample surface and to access the bulk of the material. The crystallinity fraction X_C in samples was quantified based on the ratio of the crystalline peak area I_C over the sum of $I_C + I_A$ where I_A is the area of the amorphous background for the same material.

5.2.3.7 Foam characterization

Scanning electron microscopy (SEM) was carried out on cryogenically fractured foam surfaces perpendicular to the extrusion direction. All foamed surfaces were sputter coated with a gold/palladium alloy or platinum prior to the observation. The density of the foams was determined by a water displacement method. At least three specimens were used for each formulation.

5.2.4 Results

Extrusion-foaming of the three selected PLA grades was carried out at CO₂ concentrations of 5, 7 and 9%. Extrusion with 3% CO₂ was also attempted but did not lead to much foaming and, therefore, this condition was discarded. We will examine first the DSC scans of these foams presented in Figure 5.2.

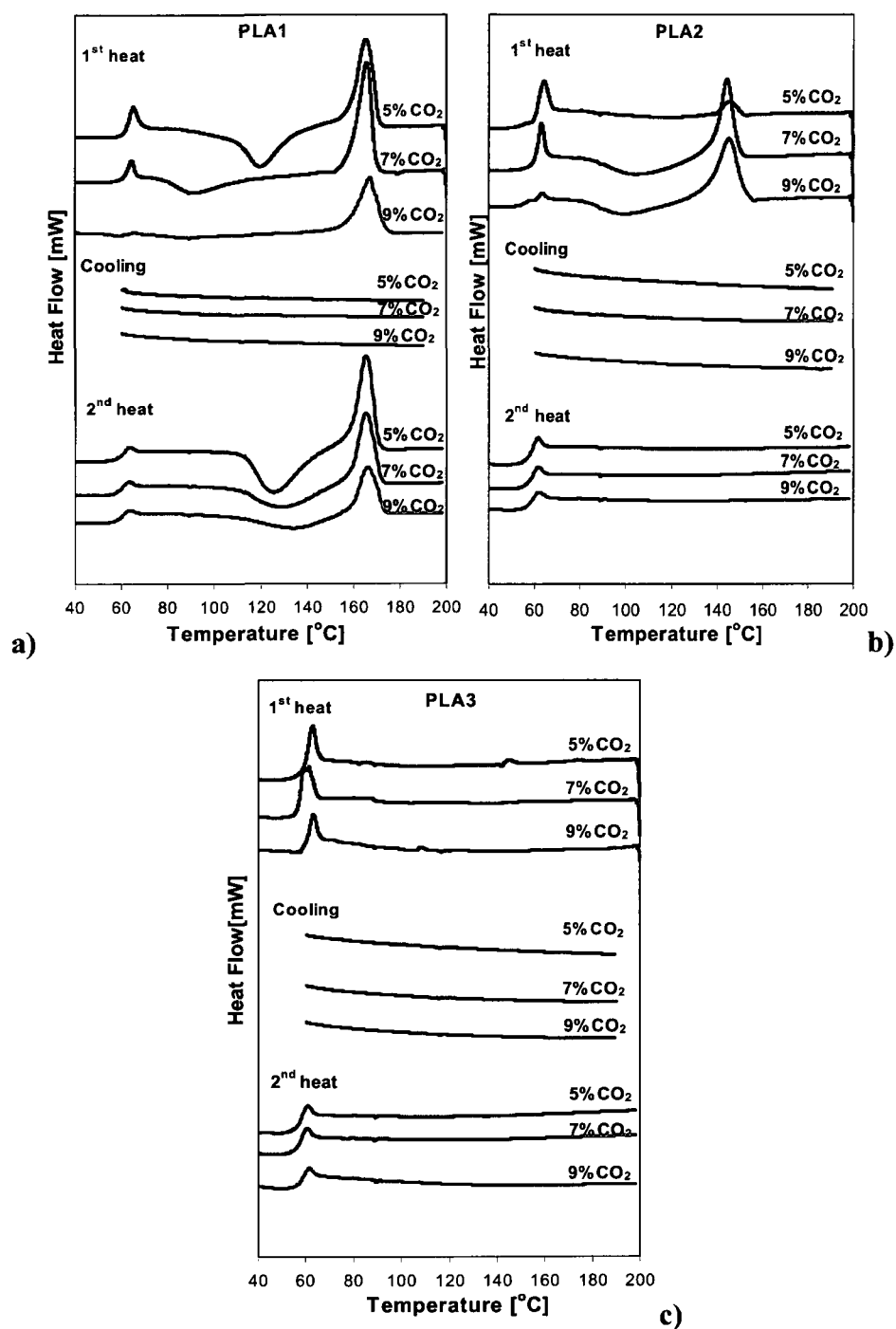


Figure 5.2 DSC traces for PLA foamed at a rate of 10 kg/hr using 2-mm die: a) PLA1, b) PLA2 and c) PLA3.

It is noteworthy that, at the time of DSC testing, CO₂ was expected to have completely diffused out of the samples and thus the observed results were due to crystallization that occurred during the foaming process. The PLA1 foamed with 5% and 7% CO₂ crystallized upon heating due to their uncompleted crystallization during foaming. The 9% CO₂/PLA1 foam did not show crystallization exotherm upon heating indicating it had already reached its maximum crystallinity level. The peak crystallization temperatures were 120°C and 90°C for 5% and 7% CO₂ samples. Similar behavior was observed for PLA2 but with smaller crystallization levels and melting peaks in the first heating run. The peak crystallization temperature also decreased with the CO₂ concentration used during foaming. During the cooling cycle, no crystallization was observed for any sample. Even if the cooling rate was as low as 20°C/min, PLA1 or PLA2 could not crystallize under quiescent conditions. Therefore, in the second heating cycle, larger crystallization exotherms in the 110-150°C range were observed for foamed PLA1 followed by the corresponding melting endotherms. The peak areas decreased with the CO₂ concentration used in the foaming process possibly due to slight changes in chain scission or oligomer content. The samples obtained from PLA2 foams did not show any crystallization upon the second heating. In the case of PLA3, DSC analysis confirmed its overall amorphous behavior, with no foam crystallinity and no crystallization upon heating or cooling.

The PLA foam crystallinity developed at different CO₂ concentrations are summarized in Figure 5.3 as a function of the nominal *D*-LA content. The crystallinity of PLA

foams decreased from PLA1 to PLA3 as expected from the increasing *D*-LA content. In the case of PLA1, the foam crystallinity reached 45% when 9% CO₂ was used. For PLA2 the maximum crystallinity was 18% while for PLA3 no crystallinity was developed. It must be emphasized here that the pristine PLA1 and PLA2 do not readily crystallize under quiescent conditions. As we will discuss later (Fig. 5.7), the full crystallization in isothermal conditions was achieved within hours in contrast with a few seconds at the end of the extrusion foaming process.

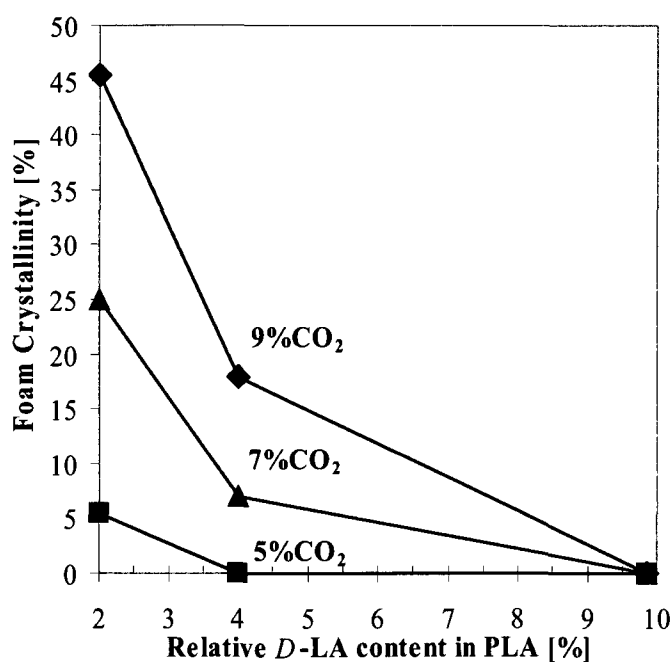


Figure 5.3 Foam crystallinity achieved at different CO₂ levels as a function of the nominal *D*-lactic acid content for the selected PLA grades.

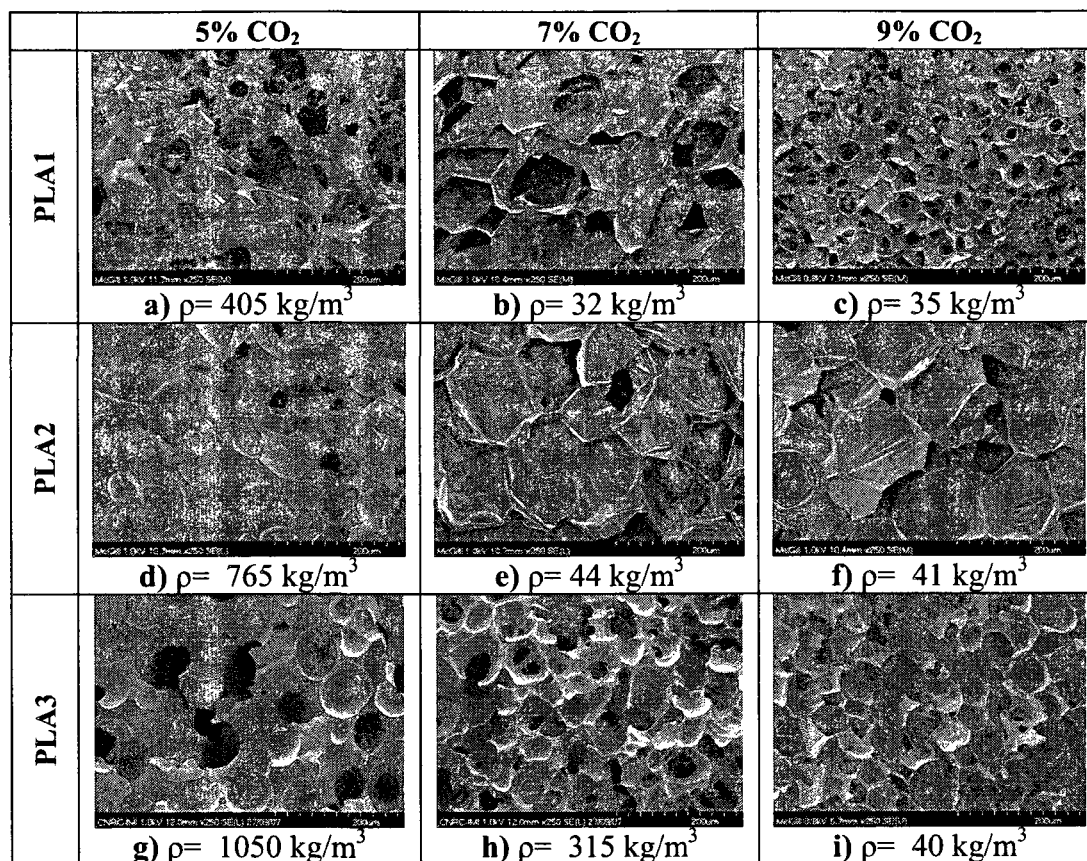


Figure 5.4 SEM micrographs of fractured foams obtained from the three grades of PLA with 5, 7 and 9% CO₂ using the 2-mm die.

Figure 5.4 presents SEM micrographs of fractured foam surfaces obtained for the three different PLA samples at 5, 7 and 9% CO₂. Foam density values are given under each micrograph. For 5% CO₂, the foam morphology was coarse and the foam densities ranged from 400 to 1000 kg/m³ from PLA1 to PLA3 respectively. At 7% CO₂, the morphology was greatly improved for PLA1 and PLA2 and corresponded to fully expanded foams with thin cell walls and more or less hexagonal cell shapes. PLA1 had

relatively uniform cells with dimensions in the 75-100 μm range. For PLA2, foam cells were slightly bigger, around 100-150 μm . Foam densities measured for these samples were around 30-40 kg/m^3 . PLA3 showed a small decrease of cell dimensions compared with 5% CO_2 but still had a non-uniform cell dimension distribution, high thickness of cell walls and a high density of 300 kg/m^3 . At 9% CO_2 all foams were fully expanded and low densities were obtained for all three PLA grades. It should be noted that for semicrystalline PLA1 and PLA2, it was possible to achieve low density foams at lower CO_2 content than with the amorphous PLA3. More importantly, low density foams were achieved only in conditions that led to significant crystallinity development (i.e. 7% and 9% CO_2). The amorphous PLA3 could still be foamed but required higher CO_2 concentration.

The thermal analysis and foam morphology presented above were for foams produced with a 2-mm capillary die. A similar analysis was carried out on PLA foams produced with 1.5 and 3.5-mm dies to examine the effect of the die diameter. Table 5.1 presents the foam densities and crystallinity obtained by DSC and further confirmed by X-ray diffraction analysis for all the foams. It was expected that a smaller diameter die would induce a higher pressure gradient and higher shear rates in the die, possibly resulting in better foam nucleation and shear induced crystalline nucleation. The low-density PLA1 foams had a crystallinity content between 25% and 45% while low-density PLA2 ones had between 7% and 20% and were obtained with 2-mm die. For the amorphous PLA3, low density foams were achieved only with the 2-mm die using 9% CO_2 . Therefore,

unexpectedly, the 2-mm die presented more favourable conditions for foaming even in absence of crystallization. Perhaps, the nucleation density, exit velocity and cooling rate obtained with the 2-mm die provide a narrow operating window in which better foams can be produced. Obviously however, crystallinity development during foaming extended the foaming window to lower blowing agent concentrations and to a wider range of operating conditions than in the case of the amorphous material.

Table 5.1 Crystallinity (X_C) from DSC, crystalline peak intensity ratio from XRD and the corresponded densities for PLA foamed at 10 kg/hr with different dies.

Die diameter (mm)		Crystallinity (%) / Peak intensity ratio (%) / Foam density (kg/m^3)								
		5% CO_2			7% CO_2			9% CO_2		
		X_C	$I_C/(I_C+I_A)$	ρ	X_C	$I_C/(I_C+I_A)$	ρ	X_C	$I_C/(I_C+I_A)$	ρ
PLA1	1.5	9	0	690	11	32	45	22	37	35
	2.0	6	19	405	25	40	32	45	52	35
	3.5	6	20	820	12	30	280	14	35	35
PLA2	1.5	0	0	680	9	17	43	15	32	48
	2.0	0	0	765	7	18	45	19	24	41
	3.5	0	0	944	0	17	166	11	19	35
PLA3	1.5	0	0	680	0	0	460	0	0	250
	2.0	0	0	1050	0	0	315	0	0	40
	3.5	0	0	585	0	0	850	0	0	570

Figure 5.5 presents SEM micrographs of PLA1 foams obtained with 7% CO₂ while varying the die diameter. The foam obtained using 1.5-mm die had the smallest cells, around 50 μm and a uniform cell dimension distribution. For the 2-mm die, the cell dimension was roughly increased to around 75 μm and remained uniformly distributed. The foam obtained with this die had the lowest density and the highest crystalline level. For the 3.5-mm die, a bimodal foam morphology with large cells, around 500 μm , and small cells, around 50-100 μm , was observed. The lack of morphological uniformity in this case of 3.5-mm was probably due to premature phase separation caused by the lower pressure drop. The phase-separated CO₂ fraction formed pockets of gas that led to the formation of large cells.

In Figure 5.6, the effect of extrusion flow rate is investigated. When the flow rate was 5 kg/h, a bimodal foam structure was once again obtained. In this case, it is the lower flow rate that lowered the pressure gradient and led to premature phase separation. The cell size distribution was narrowed and the average cell size decreased as the flow rate was increased to 7.5 kg/h and then to 10 kg/h. All these foams had low densities, around 30-40 kg/m³, but the crystallinity increased with the flow rate from 11% to 45%.

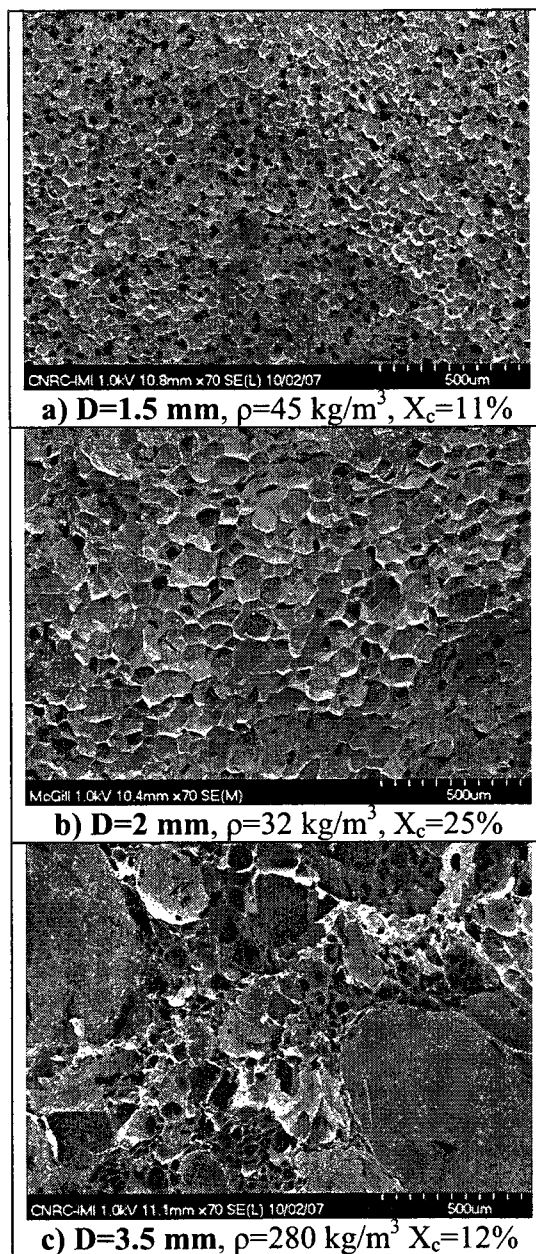


Figure 5.5 Effect of die diameter on the morphology of PLA1 foams produced at 10 kg/h using 7% CO₂.

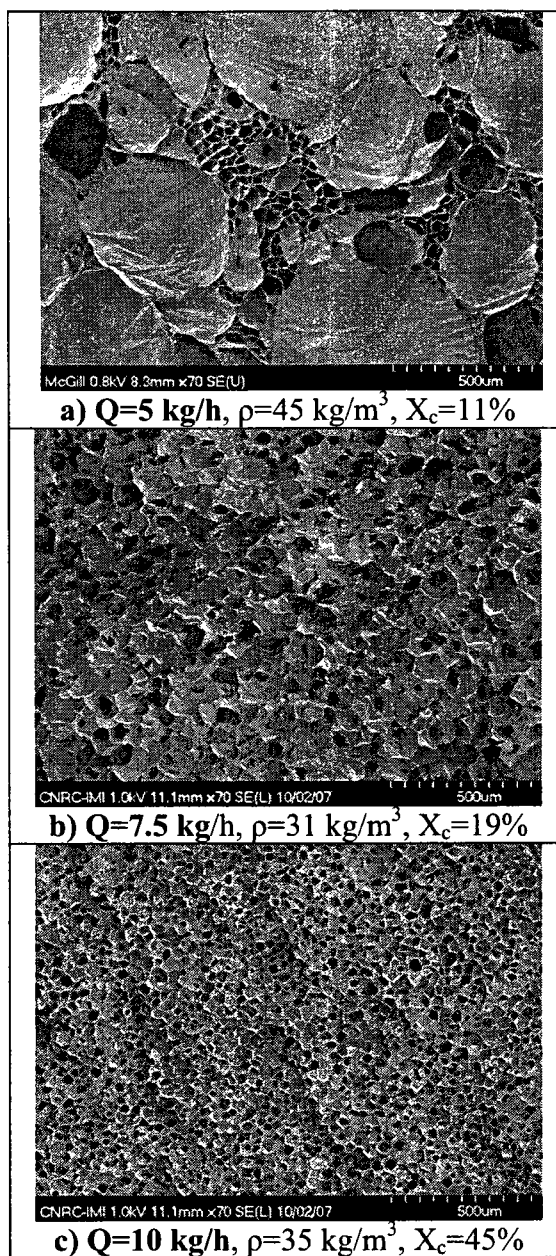


Figure 5.6 Effect of flow rate on the morphology of PLA1 foams produced with the 2-mm die using 9% CO₂.

The ability of materials to crystallize can be quantified by the examination of the crystallization rate as a function of temperature. One way to do this is to report the crystallization half-time. The half-time is defined as the time needed to develop 50% of the maximum crystallinity in a sample that was initially completely amorphous. In our study, the crystallization half-time of PLA was theoretically assessed using the basic isothermal crystallization kinetics of polymers and taking into account the effect of dissolved CO₂. The degree of crystallinity X_c at time t for a heterogeneous nucleation is given by the Avrami equation:³¹⁻³³

$$-\ln\left(1 - \frac{X_c(t)}{X_\infty}\right) = \frac{1}{X_\infty} \frac{\rho_c}{\rho_l} K_f \dot{G}^3 \bar{N} t^n \quad \text{Eq. 5.1}$$

Where X_∞ is the crystallinity at the completion of the crystallization, ρ_c , ρ_l are the densities of crystalline and amorphous phases, $K_f = 4\pi/3$ is a shape factor, $\dot{G}$ is the crystal linear growth rate, $\bar{N}$ is the number of nuclei, and n is the Avrami exponent. The only temperature dependent parameters in Eq. 5.1 are $\dot{G}$ and $\bar{N}$ and this temperature dependency has been described by the Takayanagi – Kusumoto equations:

33, 34

$$\log \dot{G} = \log \dot{G}_0 - \frac{\rho C_1 T_c}{(T_c - (T_g - 51,6))^2} - \frac{C_2 T_m}{T(T_c - T_m)} \quad \text{Eq. 5.2}$$

$$\log \bar{N} = \log \bar{N}_0 - \frac{C_3 T_m}{T_c (T_c - T_m)} \quad \text{Eq. 5.3}$$

In equations 5.2 and 5.3, $\dot{G}_0$, $\bar{N}_0$, C_2 and C_3 are material characteristic parameters independent of temperature, C_1 is a universal constant, and T_g , T_c , and T_m are the glass

transition, crystallization and melting temperature respectively. Isothermal crystallization data obtained with PLA1 was used to determine ρ , C_2 and C_3 specific to PLA. The presence of dissolved gas and pressure on the T_g and T_m of the polymer has been taken into account as independent parameters using Eq. 5.4 and 5.5:^{25, 33}

$$T_g = T_g^0 + \alpha_g^P \times P - \alpha_g^{CO_2} \times P_{CO_2} \quad \text{Eq. 5.4}$$

$$T_m = T_m^0 + \alpha_m^P \times P - \alpha_m^{CO_2} \times P_{CO_2} \quad \text{Eq. 5.5}$$

Where T_g^0 and T_m^0 are the temperature values measured for the pure polymer at atmospheric pressure, α_g^P and α_m^P are the pressure shift factors for T_g and T_m , P is the static pressure value, $\alpha_g^{CO_2}$ and $\alpha_m^{CO_2}$ are the CO_2 shift factors for T_g and T_m and P_{CO_2} is the pressure level of CO_2 . At equilibrium conditions, the dissolution of a compressed gas in a melted polymer follows Henry law and the molar fraction of the dissolved gas, $[gas]$, is proportional with the pressure P . The pressure level can be expressed by Henry's law as follows:³⁵

$$P = \frac{[gas]}{K_H} \quad \text{Eq. 5.6}$$

By combining equations 5.1 to 5.6 and using the parameters summarized in Table 5.2 we have calculated the theoretical effect of pressurized CO_2 on the crystallization of PLA1.

Figure 5.7 presents the crystallization half-time calculated as a function of temperature for different CO_2 concentrations at the equilibrium CO_2 pressure. The enclosed graph

represents the typical experimental isothermal crystallization curves for the PLA1 and PLA2 at 100°C. At that temperature PLA1 takes over 40 minutes to reach half of its maximum crystallinity while PLA2 has completed less than 30% of its crystallinity after 6 hours of annealing. The different theoretical curves presented in Figure 5.7 are for increasing CO₂ concentration.

Table 5.2 Parameters used for crystallinity calculations in presence of CO₂ plasticization.

Parameter	Value	Reference
X_{∞}	0.4	30
ρ_c	1290 kg/m ³	25
ρ_l	1248 kg/m ³	25
$\dot{G}_0$	1.5 $\mu\text{m}/\text{min}$	36
$\bar{N}_0$	1e ⁻⁸ μm^{-3}	13
C_l	900	33
α_g^P	0.173 K/MPa	37
α_m^P	0.173 K/MPa	37
$\alpha_g^{CO_2}$	3.66 K/MPa	25
$\alpha_m^{CO_2}$	2.18 K/MPa	25
K_H (448K)	0.0154MPa ⁻¹	35
CO ₂ Solubility (448K)	0.94%CO ₂ /MPa	35

In the absence of CO₂, PLA showed a minimum crystallization half-time of 41 minutes for an optimum crystallization temperature of 110°C. The minimum half-time decreased with CO₂ concentration to reach 23 minutes at 10% CO₂. At this

concentration the optimal crystallization temperature was also decreased down to 70°C. Obviously the plasticization effect provided by CO₂ and described by equations 5.1 to 5.6 is insufficient to explain the rapid crystallinity development observed in the few seconds required to expand and cool the PLA foams. Even if a level of 20% CO₂ was used in our calculation, the CO₂ plasticization effect decreases the half-time only to around 16 minutes and the optimal crystallization temperature down to 20-30°C. Thus, other factors such as biaxial stretching and CO₂ induced nucleation must be considered to explain the rapid crystallinity growth in extrusion foaming.

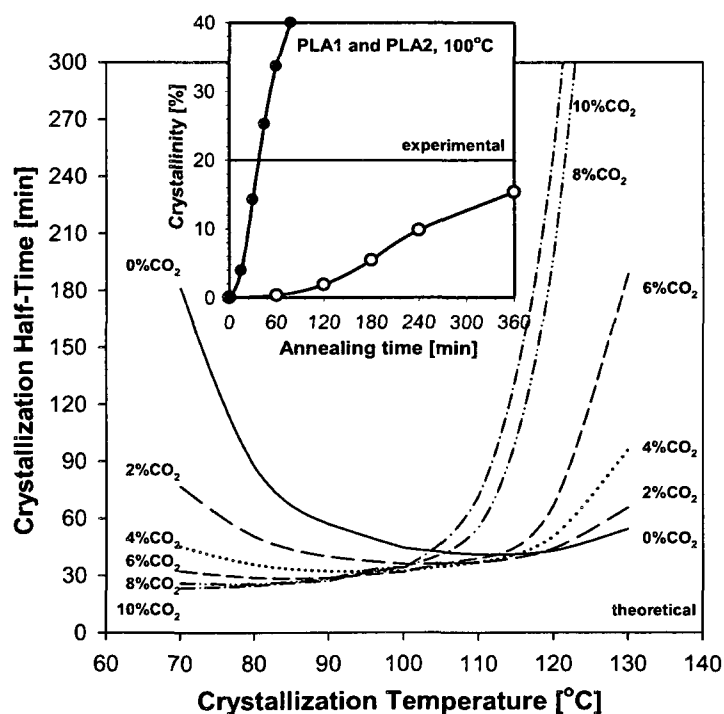


Figure 5.7 Crystallization half-time as a function of temperature at different CO₂ concentrations obtained from equations 5.1-5.6. Included graph represents the experimental isothermal crystallization curves for PLA1 and PLA2.

With the purpose of separating these effects, two different experiments were done. First, the effect of biaxial stretching on crystallinity development was determined for PLA1 and PLA2 cast sheets subjected to different biaxial deformations at 100°C. Secondly, the effect of CO₂ concentration on the level of crystallization was examined by subjecting PLA1 and PLA2 cast sheets to CO₂ pressure for different times. Figure 5.8 shows the DSC traces for PLA1 after biaxial deformation up to 9x9. The speed of the deformation used for these tests, 1m/min, was a coarse approximation of the maximum expansion speed of foam cell walls during foaming.

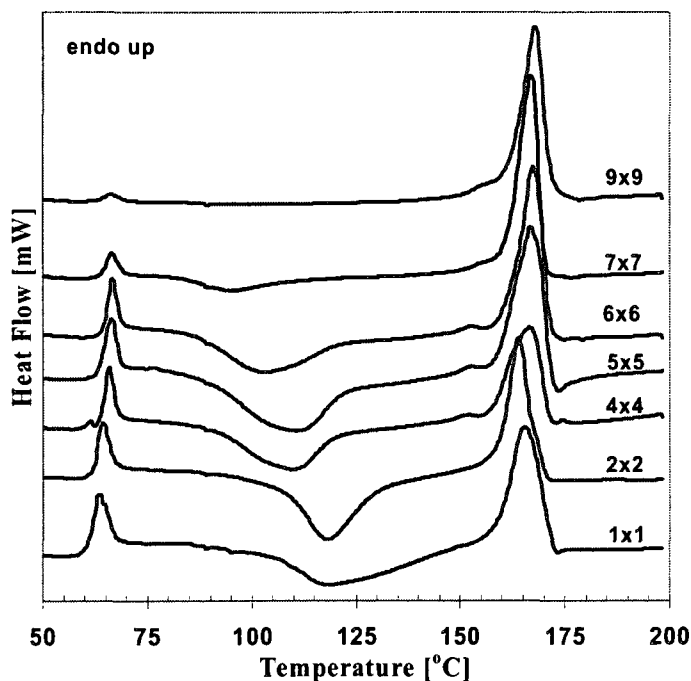


Figure 5.8 DSC traces for PLA1 after different stretching ratios at 100°C.

For the un-stretched PLA1 sheet (1x1), the crystallization exotherm was broad and centered around 118°C. As the stretch ratio was increased, the crystallization exotherm was narrowed, shifted to lower temperatures and finally completely disappeared at a stretch ratio of 9x9. At this point the sheet was completely crystallized during the biaxial stretching. A similar behavior was observed for PLA2 sheets.

Figure 5.9 compares the crystallinities attained in PLA1 and PLA2 sheets as a function of biaxial stretch ratio. The two PLA sheets, initially amorphous, did not develop any crystallinity up to a deformation of 4x4.

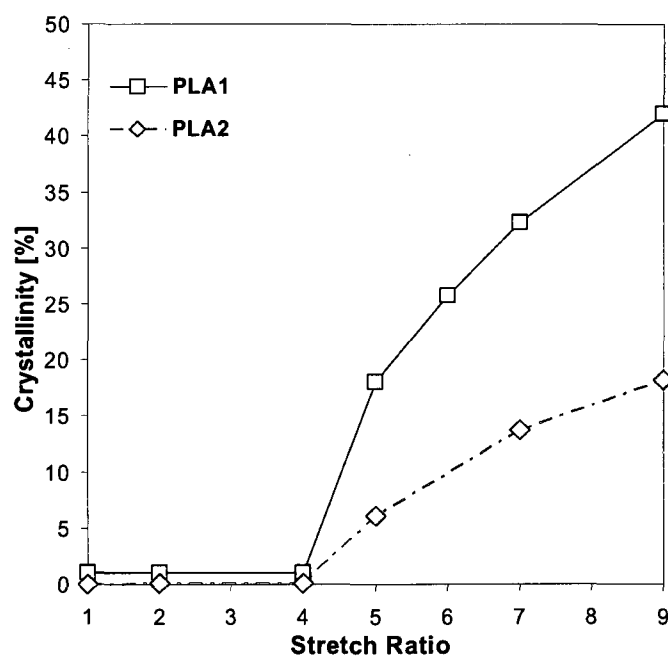


Figure 5.9 Crystallinity developed in PLA sheets after biaxial stretching at 100°C as a function of stretch ratio.

For deformations higher than 4x4, PLA1 crystallized more rapidly and to a higher extent than PLA2. At a deformation of 9x9, PLA1 and PLA2 crystallinity was respectively 42% and 18%. These values are close to measured values for foamed materials with 9% CO₂ (i.e. 45% and 19% respectively). It should be noted that the stretching was carried out in a relatively short period of time. For example, the 4x4 stretching ratio was achieved in 15 seconds. Therefore, contrary to the theoretical plasticization effects discussed earlier, the biaxial stretching can induce significant crystallinity in a time frame that is similar to that expected for the foam expansion and cooling. Therefore, a biaxial deformation could be sufficient to induce an appreciable crystallization degree even without CO₂ to plasticize PLA.

To investigate the isolated effect of CO₂, unstretched PLA sheets were subjected to a CO₂ pressure of 6 MPa for different exposure times at room temperature. To avoid crystallization upon heating and CO₂ plasticization effects during crystallinity measurements, XRD was preferred over DSC to determine the sample's crystallinity. Figure 5.10 shows XRD scans for PLA1 sheets that were subjected to high CO₂ pressure for time of 1 minute up to 2 hours. The unexposed sample (0 min) displayed no crystalline peaks and can be used as an amorphous reference. The scan for PLA1 extruded foam with the crystalline content of 45% can also be used as a reference of a fully crystallized sample. The scans typically exhibited an amorphous hump, a sharp crystallinity peak at around $2\theta=16.5^\circ$ and a little one around $2\theta=18.9^\circ$ typical of PLA crystals.

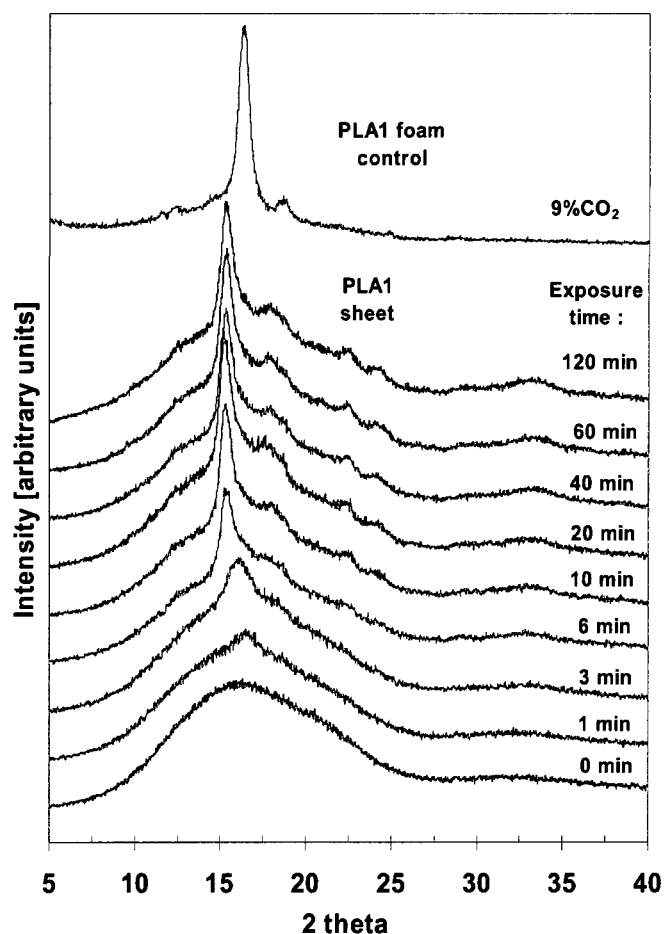


Figure 5.10 X-ray scattering intensity for PLA1 sheets exposed to 6 MPa of CO_2 for selected durations.

The characteristic crystalline peak progressively increased in intensity with the time of exposure. Even after one minute of CO_2 exposure, a small crystalline peak appeared at $2\theta = 16.7^\circ$. The peak intensity increased as the exposure time was increased up to 20 minutes and was also shifted down to $2\theta = 15^\circ$ indicating reorganization in the crystalline structure. Secondary peaks at around $2\theta = 18.9^\circ$, 22.7° , 24.5° characteristic of PLA crystals and also visible in the crystalline foam reference became present at the

exposure times of 6 minutes and increased in size upon further exposure. For exposure times greater than 20 minutes, the XRD scans did not change significantly, indicating that the CO₂ induced crystallization had reached a plateau value. Similar XRD scans were carried out on PLA2 sheets and the crystalline peak ratios were calculated.

Figure 5.11 compares the DSC and XRD crystallinity data for PLA1 and PLA2 sheets as a function of CO₂ exposure time. The two PLA grades exhibited similar trends with a maximum crystallinity around 30% attained after 20 minutes of CO₂ exposure. Therefore, CO₂ can also induce significant PLA crystallization even at room temperature. In the current experiments, PLA crystallization in the presence of CO₂ did not proceed to levels as high as for biaxial stretched samples. Crystallization also occurred more slowly than in the stretching experiments. It should be noted however that the CO₂ soaking experiments were carried out at the room temperature, hence well below the optimum crystallization temperature. Thus, the significant crystallization observed in these unfavourable conditions supports the hypothesis that CO₂ accelerates PLA crystallization. The fact that this effect was not captured through the calculations based on plasticization and T_g depression presented earlier indicates that in addition to changing the PLA chain mobility, CO₂ has a nucleating ability that is not accounted for in the models described by equations 5.1 to 5.6. It can then be expected that the effect of strain and CO₂ will be combined in the PLA foaming process leading to the high crystallinity levels as discussed above.

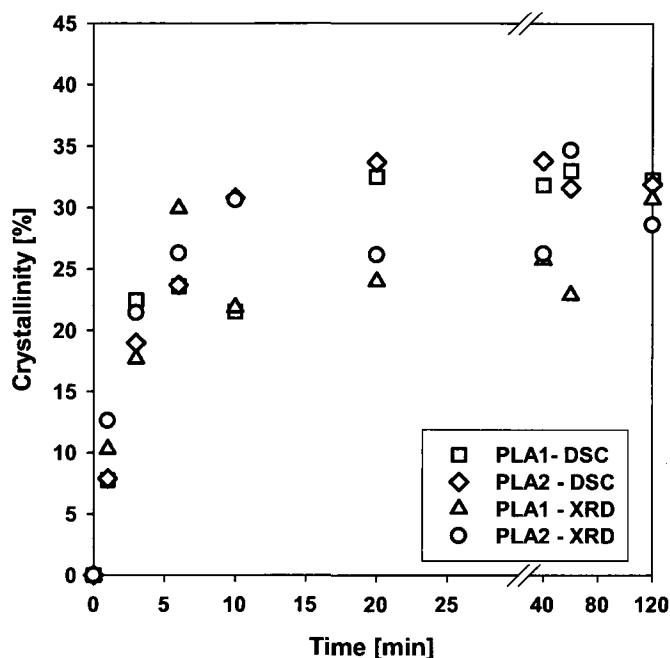


Figure 5.11 Calculated crystallinity from DSC and XRD runs for PLA1 and PLA2 sheets as a function of exposure time at 6 MPa of CO₂.

In a previous study using PLA2, peculiar cell rupture features such as highly cavitated cell walls were found using scanning electron microscopy at high magnification.²⁹ It was then assumed that the cavities developed in the amorphous regions. It was therefore interesting in this work to confirm if this feature could be systematically reproduced with the higher crystallinity PLA1 or suppressed using amorphous PLA3. Figure 5.12 presents micrographs of single cell walls in PLA1 to PLA3 foams obtained with 5%, 7% and 9% CO₂. A highly cavitated structure that we will refer to as a “lace structure” was found in the semicrystalline PLA1 and PLA2.

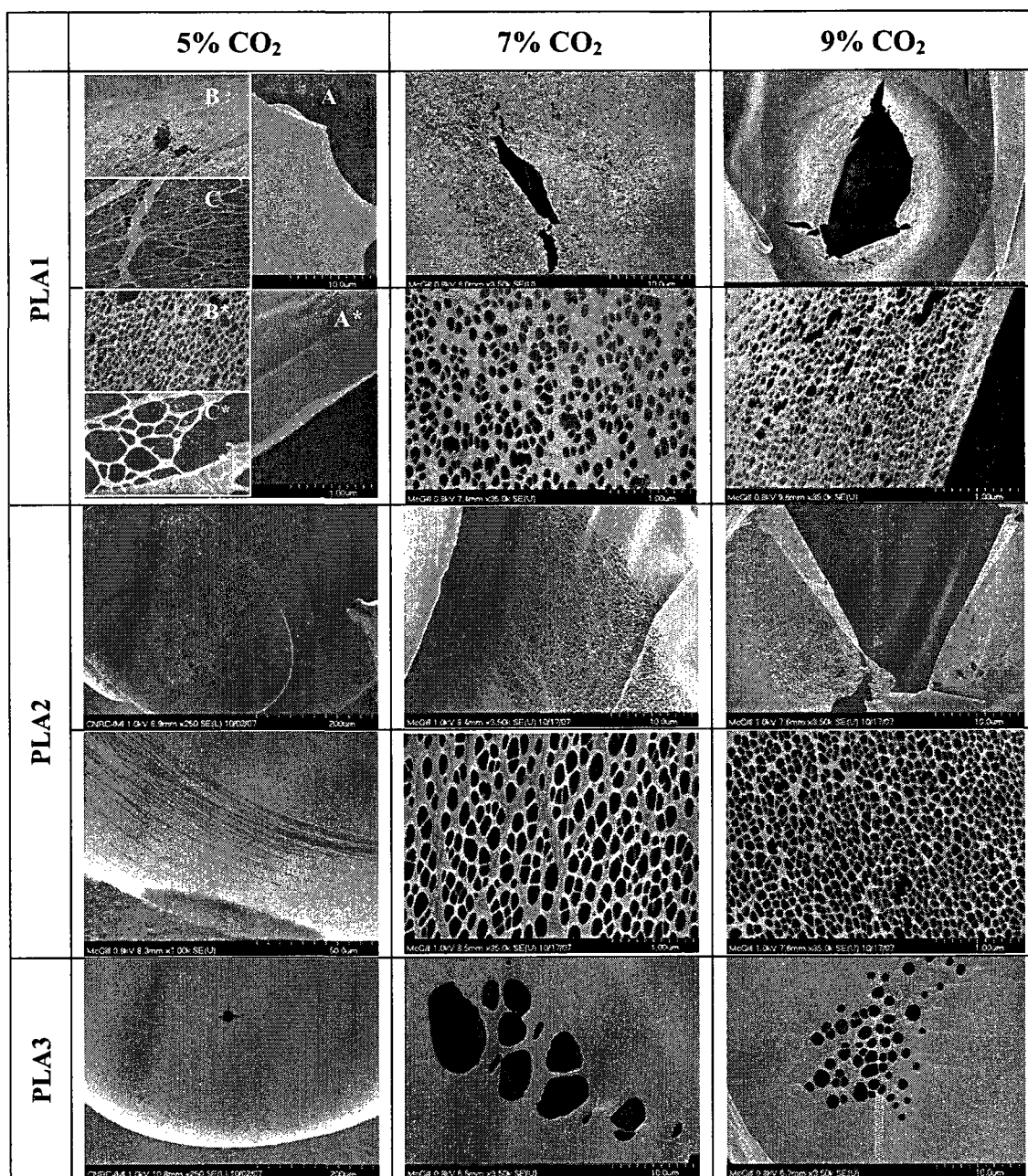


Figure 5.12 High magnification scanning electron micrographs of single cell walls in PLA1, PLA2 and PLA3 foams.

This lace structure was observed in cell walls that were ruptured as well as in unruptured ones. It disclosed a network of very small cavities separated by fibrils. In some area, larger cavities with non-uniform dimensions have appeared due to the rupture of consecutive fibrils. Hence, the micrographs were duplicated using higher magnifications to better describe the variety of cell wall textures and rupture types. At 5% CO₂, PLA was scarcely foamed and only PLA1 exhibited the lace structure. At this low blowing agent concentration, small changes in foaming conditions modified the cell rupture resulting in fractured cell walls without lace (case A-A*), with macroscopic cracks passing through the lace structure (case B-B*) or could present loose networks of thick and fine fibrils (case C-C*). At the same CO₂ concentration, PLA2 and PLA3 showed only a coarse cell structure and no cavitation features. At the higher CO₂ concentrations, which lead to highly expanded foams, the semicrystalline PLA1 and PLA2 both presented the lace archetype. The lace structures formed at 7% CO₂ and 9% CO₂ differed only in the dimension of cavities and fibrils. At 7% CO₂, cavities around 150 nm in diameter were slightly elongated in the same direction as the thicker fibrils. Thinner and shorter fibrils, approximately 10 nm in width, separated the cavities. At 9% CO₂, finer cavities, around 75 nm, and finer fibers were found. In the case of PLA3, no lace structures were present; only macrovoids between 2 and 10 μm in diameter were found in foam cell walls at 7% and 9% CO₂. These voids are 2 orders of magnitude greater than the cavities observed in the semicrystalline lace-structures. This supports the assumptions that the lace structure is intimately related to the presence of crystalline domains in the PLA cell walls upon cell growth.

5.2.5 Discussion

It is interesting to reflect on the mechanisms that guide cell wall cavitation and to the role of crystallization in foaming. Since the cavitated walls were present only in highly expanded foams, it is a strong indication that the cavitation occurred during the cell growth stage. The ordered state in which the cavities were found leads one to hypothesize that they have formed in the amorphous zones between growing crystallites and thus that formation of a minimal quantity of crystallites occurred prior to expansion. Since the material was able to flow in the extrusion die, it is obvious that only a small amount of crystal nuclei was present in the flowing material, more or less floating in the amorphous mass. During cell expansion, the biaxial stresses were relieved by the formation of cavities that have appeared in the amorphous “weak point” between crystallites. As long as these cavities did not release all CO_2 , the driving force of the wall stretch was maintained, the expansion continued, and it developed more crystallinity. The fibrils that separate the cavities were stretched and the cavities size and number increased to a point where some walls ruptured through the formation of a macrocrack that propagated through the weakened lace structure. It can be safely assumed that the significant level of crystallinity found in the final state of the foams were formed during the expansion phase and possibly helped stabilize the foam structure thus expanding the foamability window. By contrast with the semicrystalline PLA, only large macrovoids were developed in the amorphous PLA3. The ability to cavitate may present some advantages in terms of fracture energy dissipation and thus could improve the ability of a brittle material such as PLA to sustain the high

deformation during foaming. More importantly however, these observations show that PLA crystallites were already present in the expanding foam. This is far from being trivial or expected and shows that in a slowly crystallizing material, the process conditions can be selected such that crystal nuclei can be formed at the same time or even before foam nucleation. As we will now discuss, the crystallites may even contribute to nucleate foaming.

Two important general observations regarding PLA foaming were made in this study. First, it was observed that the blowing agent concentration necessary to attain high foam expansion was decreased whenever PLA was able to crystallize. Secondly, the transition between poorly expanded foams and highly expanded ones was extremely quick. These two observations are not typical in polymer foaming. The fact that the quality of foams was improved in the PLA3<PLA2<PLA1 order infers that the crystalline development played an important role in the foaming process. As explained above, it seems likely that crystallites appeared prior to the start of the foaming process and then crystal nuclei were already present in the pressurized PLA/CO₂ solution even prior die exit. A potential explanation for the fact that the same critical CO₂ level was necessary to obtain significant crystallization as well as to achieving highly expanded foams could be that crystalline nuclei are also acting as a foam nucleation site. It has been shown in batch foaming experiments that PLA crystal nuclei can act as foam nucleation sites.³⁸ Similar results were seen in PET.³⁹ In the extrusion sequence of operation, crystalline nucleation could be induced by CO₂ and in turn, this could dramatically increase the foam nucleation density. Since PLA crystal growth is

relatively slow, it is conceivable that crystal nuclei can coexist as a minor phase in a flowing amorphous PLA matrix. This is supported by the more gradual density decrease observed with the amorphous PLA. In this case however, one could wonder why it is even possible to produce low density foams. The answer may relate to a second mechanism involving an increase in foam nucleation density. It is noteworthy that the critical pressure of CO₂ is around 7.2 MPa. According to previously published CO₂ solubility data in PLA, the equilibrium CO₂ concentration corresponding to a vapor pressure of 7.2 MPa is around 7% CO₂.²⁹ Thus, the use of CO₂ concentration in excess of 7% implies that the CO₂ will be in a supercritical state. This could lead to CO₂ clusters formation that could also provide foam heterogeneous nucleation that progressively could improve the foam quality at increasing blowing agent concentration. In the semi-crystalline PLA grades, both the crystal formation and the CO₂ clusters should contribute to increase the foam nucleation density leading to the observed wider operation window.

5.2.6 Conclusions

The interactions between process conditions, composition, crystallization and foam properties were investigated for PLA extrusion-foamed using CO₂ as a physical blowing agent. The crystalline content of PLA foams was increased with CO₂ concentration and its *L*-LA content. At low CO₂ concentrations, PLA was scarcely foamed and presented low crystallinity. Above a critical CO₂ level, foams with low densities, around 35 kg/m³, could be produced. This critical level was decreased when

more readily crystallizable PLA grades were used. Independent experiments showed that pressurized CO₂ and biaxial stretching can both significantly increase the PLA crystallization rate. A peculiar cavitation phenomena observed in the cell wall of highly crystalline foams led to the conclusion that PLA crystallites are present during the foam nucleation state. The assumed sequence of events in the foaming of semicrystalline PLA was that PLA crystal nuclei formation was induced by CO₂ in the extrusion die prior to the foaming step. These crystalline nuclei significantly increased the foam nucleation density. Crystallinity was further developed by the biaxial stretching occurring during the foam expansion leading to highly expanded foams and to cavitated cell-walls. Supercritical CO₂ clusters were also shown to potentially increase the foam nucleation density and to be an important factor in the fabrication of amorphous PLA foams.

5.2.7 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support of Canada's Natural Science and Engineering Research Council and of the Canadian Biomass Innovation Network. The authors would also like to thank François Vachon, Chantal Coulombe, and Michel Carmel for their technical support.

5.2.8 References

1. Garlotta, D. *Journal of Polymers and Environment* 2001, 9(2), 63.
2. Bigg, D.M. *Advances in Polymer Technology* 2005, 24(2), 69.

3. Kale, G.; Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.E.; Singh, S.H. *Macromolecular Bioscience* 2007, 7, 255.
4. Dorgan, J.R.; Lehermeier, H.J.; Palade, L.I.; Cicero, J. *Journal of Macromolecular Symposia* 2001, 175, 55.
5. Auras R.; Singh, S.P.; Singh, J. *Journal of Testing and Evaluation* 2006, 34(6), 1.
6. Urbanovici, E.; Schneider, H.A.; Brizzolara, D.; Cantow, H.J. *Journal of Thermal analysis* 1996, 47, 931.
7. Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Iura, K.; Ono, Y.; Dan, Y.; Takahashi, K. *Polymer* 2006, 47, 7554.
8. Yasuniwa, M.; Tsubakihara, S.; Sugimoto, Y.; Nakafuku, C. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2004, 42, 25.
9. Di Lorenzo, M.L. *Macromolecular Symposia* 2006, 234, 176.
10. Di Lorenzo, M.L. *Journal of Applied Polymer Science* 2006, 100, 3145.
11. Yasuniwa, M.; Iura, K.; Dan, Y. *Polymer* 2007, 48, 5398.
12. Tsuji, H.; Takai, H.; Saha, S.K. *Polymer* 2006, 47, 3826.
13. Nam, J.Y.; Ray, S.S.; Okamoto, M. *Macromolecules* 2003, 36, 7126.
14. Ray, S.S.; Maiti, P.; Okamoto, M.; Yamada, K.; Ueda, K. *Macromolecules* 2002, 35(8), 3104.
15. Day, A.; Nawaby, A.V.; Liao, X. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2006, 86, 623.
16. Zhang, J.; Jiang, L.; Zhu, L. *Biomacromolecules* 2006, 7, 1551.
17. Mathew, A.P.; Oksman, K.; Sain, M. *Journal of Applied Polymer Science* 2006,

101, 300.

18. Labrecque, L.V.; Kumar, R.A.; Davé, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. *Journal of Applied Polymer Science* 1997, 66, 1507.

19. Kulinski, Z.; Piorkowska, E. *Polymer* 2005, 46, 10290.

20. Jacobsen, S.; Fritz, H.G. *Polymer Engineering and Science* 1999, 39(7), 1303.

21. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Rimelen, M.; Lips, D.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 90, 1731.

22. Ljungberg, N.; Wesslen, B. *Biomacromolecules* 2005, 6, 1789.

23. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masireka, R. *Polymer* 2006, 47, 7178.

24. Li, H.; Huneault, M.A. *Polymer* 2007, 48(23), 6855.

25. Takada, M.; Hasegawa, S.; Ohshima, M. *Polymer Engineering and Science* 2004, 44(1), 186.

26. Kokturk, G.; Serhatkulu, T.F.; Cakmak, M.; Piskin, E. *Polymer Engineering and Science* 2002, 42(8), 1619.

27. Chapleau, N.; Huneault, M.A.; Li, H.; *International Polymer Processing* 2007, 22(5), 402.

28. Reignier, J.; Gendron, R.; Champagne, M.F. *Cellular Polymers* 2007, 26(2), 83.

29. Mihai, M.; Huneault, M.A.; Favis, B.D.; Li, H. *Macromolecular Bioscience* 2007, 7(7), 907.

30. Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. *Kolloid-Z. u. Z. Polym.* 1973, 251, 980.

31. Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* 1939, 7, 1103.

32. Avrami, M. *Journal of Chemical Physics* 1940, 8, 212.

33. Ito, H.; Tsutsumi, Y.; Minagawa, K.; Takimoto, J.; Koyama, K. *Colloid and Polymer Science* 1995, 273(8), 811.
34. Takayanagi, M.; Kusumoto, N. *Kogyo Kagaku Zasshi* 1959, 62, 587.
35. Lian, Z.; Epstein, S.A.; Blenk, C.W.; Shine, A. *Journal of Supercritical Fluids* 2006, 36, 107.
36. Tsuji, H.; Tezuka, Y.; Saha, S.K.; Suzuki, M.; Itsuno, S. *Polymer* 2005, 46, 4917.
37. Nakafuku, C. *Polymer Journal* 1993, 26(6), 680.
38. Liao, X.; Nawaby, A.V.; Day, M. *PMSE Preprints* 2006, 95, 613.
39. Baldwin, D.F.; Shimbo, M.; Suh, N.P. *Transactions of the ASME* 1995, 117, 62.

CHAPITRE 6

RHÉOLOGIE ET EXTRUSION-MOUSSAGE DU POLY (ACIDE LACTIQUE) MODIFIÉ PAR BRANCHEMENT DES CHAÎNES

6.1 Présentation de l'article

Cet article est consacré au branchement des chaînes PLA et à son effet sur le comportement rhéologique, sur la cristallisation et sur l'extrusion-moussage de deux grades de PLA, un amorphe et un semicristallin. Le branchement utilisant un copolymère styrène-acrylique-époxy (0-2%) et le moussage avec CO₂ (3-9%) ont été réalisés dans une seule étape. Les matériaux branchés et moussés ont été analysés en rhéométrie oscillatoire, élongationnelle, par rapport à leur comportement en cristallisation, leurs structures morphologiques et leurs densités. La réaction avec l'agent de branchement a eu comme résultat l'augmentation de la viscosité en cisaillement, de l'élasticité et, le plus important, l'apparition du phénomène de rhéodurcissement (SH) en déformation uniaxiale. Même si le branchement des chaînes a été accompli de façon comparable pour les deux types de PLA, les différences majeures entre les comportements durant le moussage et les mousses obtenues sont expliquées par leurs comportements en cristallisation différents. Cet article présente pour la première fois des viscosités élongationnelles transitoires obtenues en déformation uniaxiale (SER) pour PLA pur, PLA branché et PLA branché et moussé.

Cet article a été soumis pour être publié dans : Polymer Engineering and Science-2009

6.2 Rheology and extrusion foaming of chain-branched poly(lactic acid)

Mihaela Mihai¹², Michel A. Huneault^{*1}, Basil D. Favis²

1. Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, 75 de Mortagne,

Boucherville, Québec, Canada, J4B 6Y4

2. CREPEC, Chemical Engineering Department, École Polytechnique de Montréal,

P.O. Box 6079, Station Centre-ville, Montréal, Québec, Canada, H3C 3A7

6.2.1 Abstract: In this study, the effect of macromolecular chain-branching on PLA rheology, crystallization and extrusion foaming was investigated. Two PLA grades, an amorphous and a semicrystalline one, were branched using a multifunctional styrene-acrylic-epoxy copolymer. The branching of PLA and its foaming were achieved in a one-step extrusion process. Carbon dioxide, with concentrations between 3% and 9%, was used as expansion agent to obtain foams from the two PLA branched using chain-extender contents up to 2%. The foams were investigated with respect to their shear and elongational behavior, crystallinity, morphology and density. The addition of the chain-extender led to an increase in complex viscosity, elasticity, elongational viscosity and in the manifestation of the strain-hardening phenomena. Low-density foams were obtained at 5-9% CO₂ for semicrystalline PLA and only at 9% CO₂ in the case of the amorphous PLA. Differences in foaming behaviour were attributed to crystallites

formation during the foaming process. The rheological and structural changes associated with PLA chain extension lowered the achieved crystallinity but slightly improved the foamability at low CO₂ content.

Keywords: poly(lactic acid), chain-branching, elongational viscosity, foam extrusion, carbon dioxide

6.2.2 Introduction

Poly(lactic acid) is an aliphatic polyester first used in medical applications and now in the industrial packaging field. It is a rigid, brittle and transparent biobased polymer and can be obtained from ring-opening polymerization of lactide, a lactic acid dimer. PLA is often compared with PET in terms of its tensile strength, elastic modulus, impact resistance, and barrier properties [1, 2]. It can be transformed using extrusion and molding technologies [3]. PLA crystallinity can be controlled by adjusting the content of its two optically active isomers, *L*-LA and *D*-LA. The PLLA crystallinity can attain around 45%. This crystallinity level decreases with *D*-LA content and molecular weight [4].

The extrusion-foaming process includes a sequence of complex phenomena. First, the blowing agent must be dissolved under pressure into the polymer causing the plasticization of the polymer melt. When the polymer-blowing agent solution emerges from the die, the pressure drop causes phase separation and nucleation of gas cells. These cells undergo a growth stage fuelled by the diffusion of the blowing agent from

the polymer matrix into these newly formed gas cells. The next step is the foam stabilization which depends on non-linear viscoelastic property (strain-hardening), crystallization, polymer deplasticization and cooling rate [5, 6]. The strain-hardening is an extensional viscosity increase that occurs when the polymer melt is highly oriented. It is observed when the macromolecular chain disentanglement rate is too low in relation with the deformation rate. In linear polymers, the incorporation of long chain branches or the addition of high molecular weight polymers has been used to create strain-hardening and to enhance the foaming process [7-11]. At first glance, PLA rheology is not well suited for the foaming process because it has a relatively low melt-viscosity and typically does not exhibit any strain-hardening. A further drawback of PLA is that it has a poor thermal stability and can undergo chain-scission during processing [12, 13]. Therefore, in comparison with polymers such as PE, PP or PS, the PLA requires substantially larger molecular weights to display similar melt viscoelastic behavior at a given temperature [14]. When the chain architecture of PLA is changed from linear to star or branched, then zero-shear viscosity and elasticity increase, the shear-thinning behavior is accentuated and relaxation time is increased which should be favourable to foam stabilization [15-18].

There are very few studies about extrusion foaming of PLA [19-21]. Amorphous and semicrystalline PLA were extrusion-foamed using the CO₂ as blowing agent. Low-density foams, with densities in the 20-30 kg/m³ range, were achieved when the CO₂ concentration exceeded a threshold of 7%. The foam crystallinity was shown to vary depending on *D*-LA content, CO₂ concentration, polymer flow rate, and die diameter.

The literature is also very scarce with respect to elongational viscosity of PLA. During elongation of PLA, strain-hardening was reported and was associated to the presence of a high molecular fraction in the sample [22]. It was also showed that the addition of small amounts of PDLA could lead to strain-hardening in PLLA melts [23]. In this case, the stereocomplex formation acted as crosslink points and resulted in physical branching of the PLA chains. This effect was stronger when low molecular weight PDLA was used.

Chemical chain-extension is largely used to increase the melt strength and elasticity of linear polymers. For polyesters, chain-extension consists in increasing the molecular weight by bridging the hydroxyl or carboxyl reactive-end groups using bi or poly-functional molecules. For polyethylene terephthalate (PET), branching was obtained by addition of pyromellitic dianhydride [24-26] and with various epoxy-based chain-extendors [27-31]. For PLA, various diisocyanate were investigated for this purpose [32-39]. All these bi-functional molecules have a narrow processing window and can lead to gel formation. Long random copolymer chains with multiple reactive sites are another means for producing chain-branched structures. For example, ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate copolymers have successfully been used for the branching of PET [40]. Recently, a multifunctional styrene-acrylic-epoxy random oligomer with a molecular weight around 3000 g/mol has been proposed as chain-extendors without the aforementioned limitations [41-42].

In this study, we investigated rheology and extrusion-foaming of chain-branched PLA. The branching was done using a multifunctional styrene-acrylic-epoxy

copolymer. Extrusion foaming of two PLA grades, one amorphous and one semi-crystalline, was carried out using CO₂ as the blowing agent. The objective of this work was to determine the relationship between the rheological behavior, the foaming and crystallization of chain-branched PLA. The effect of the chain-extender and blowing agent content on crystallinity and foam morphology development are discussed.

6.2.3 Experimental part

6.2.3.1 Materials

Two different PLA grades supplied by NatureWorks were used in this study. PLA8302D was an amorphous grade (aPLA) and PLA 4032D was a semicrystalline grade (cPLA), with approximately 10% and 2% respectively of *D*-lactic acid monomer. The chain-extender (CE), CesaExtend OMAN698493 from Clariant Additive Masterbatches, was an epoxy/ styrene/acrylic copolymer, provided in masterbatch form in a PLA carrier. The epoxy groups are believed to react preferentially with the carboxyl end-groups of the PLA chains to form a branched-chain structure. The hydroxyl terminal groups of PLA are less reactive with the epoxy groups and should remain substantially unreacted. This should avoid crosslinking and gel formation. The PLA and CE were dried at 55°C for a minimum of 8 hr prior to use. CO₂ with a purity of 99.9% was used as blowing agent in the PLA foam extrusion process.

6.2.3.2 Internal mixer

Mixing the CE with the PLA was generally carried out in the twin-screw extrusion-foaming experiments but, in one experiment, an internal mixer with a volume of 60 cm³ was used to make blends from cPLA with CE contents between 0.2 to 2%. The blends were obtained under N₂ atmosphere for a blending time of 20 minutes at 200°C and a screw rotation speed of 80rpm. After blending, the samples were quenched in cold water to avoid crystallization during cooling.

6.2.3.3 Extrusion-foaming process

A Leistritz 34 mm co-rotating twin-screw extruder comprising 12 barrel zones was used to prepare the PLA foams. The process configuration is presented in Figure 6.1. The screw configuration in the first half of the extruder was dedicated to the chain-branching reaction. The CO₂ was pumped into barrel segment 7 using an HPLC pump. The rest of the extruder was used to solubilize the blowing agent in the polymer melt and to bring the material temperature down to the desired final extrusion temperature. A pair of reverse screw elements situated upstream from the blowing agent injection point was used as a dynamic melt seal to conceal the high CO₂ pressure in the latter portion of the extruder. A gear pump was also placed at the end of the extrusion line to maintain a high-pressure level at the end of the extruder. The extruder was operated at a constant screw rotation speed of 150 rpm. A capillary die with a 2 mm diameter was used. All foam samples were stored for two weeks at room temperature prior to crystallinity measurement to make sure the CO₂ had diffused out of the samples. The samples were dimensionally stable during that period.

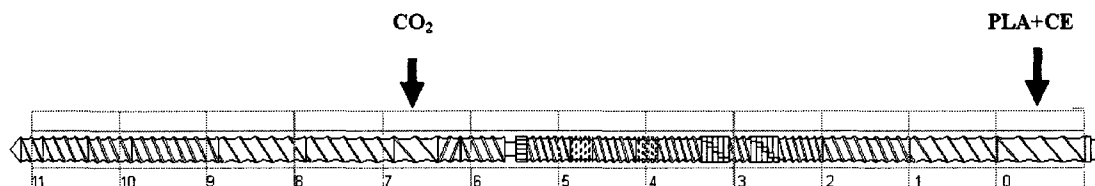


Figure 6.1 Screw configuration used in extrusion foaming of PLA.

6.2.3.4 Rheological measurements

6.2.3.4.1 Sample preparation

Rheological measurements were carried out on extruded materials (unfoamed or foamed) unless stated otherwise. The extruded material was cut in small pieces, dried for 12 hours at 55°C and re-extruded at 180°C using a mini-extruder (Haake Thermal Mixing) under N₂ atmosphere. This extrusion step was necessary to break down the foam structure and to obtain homogenous samples for rheological measurements. In the case of unfoamed samples the extrusion step was applied to have the same thermal treatment as for the foamed samples. After the extrusion step, all samples were dried again 12 hours at 55°C prior to rheological testing. Similar viscosities were found for controls extruded with the twin-screw extruder and the mini-extruder indicating that the extra thermal history in the mini-extruder did not degrade the material.

6.2.3.4.2 Dynamic mode

The complex viscosity was measured at 180°C using a rotational rheometer in plate-plate geometry in dynamic mode. The complex viscosity was first monitored over time to verify the thermal stability of the samples. Frequency sweeps were carried out to

determine the complex viscosity over a frequency ranging from 0.1 to 100 rad/s. The samples were kept under a nitrogen blanket during testing to minimize oxidation and to maintain a dry environment.

6.2.3.4.3 Elongation mode

The elongational viscosity was measured at 180°C using SER-HV-A01 Universal Testing Platform for the TA Instrument's Ares rotational rheometer [43, 44]. The samples were compression molded to dimensions of 18x10x1 mm³ and were dried again at 55°C for 12 hours before elongational testing. For each sample, the torque was monitored as a function of time for five different Hencky strain rates: 0.1, 0.5, 1, 5 and 10s⁻¹. The maximum Hencky strain was constant at 3.5 and therefore the duration of each test was 35, 7, 3.5, 0.7 and 0.35s respectively. The following equation was used to calculate the tensile stress growth function in uniaxial extension for molten PLA in steady extension [43, 44]:

$$\eta_E^+(t) = \frac{(T)}{2R\dot{\epsilon}_H A_0 (\rho_S / \rho_M)^{1/2} \exp(-\dot{\epsilon}_H [t])} \quad \text{Eq. 6.1}$$

where $\dot{\epsilon}_H$ is the applied Hencky strain rate, T is the torque, R is the drum radius, A_0 is initial area of the sample measured in the solid state, ρ_S is PLA density in solid state, ρ_M is PLA melt density at 180°C and t is time data.

6.2.3.5 Crystallization

Differential Scanning Calorimetry (DSC) analysis was carried out on dry unfoamed and foamed samples using a TA Instruments Q1000 apparatus calibrated using an indium standard. For the initial crystallization measurements, the samples were heated from 30°C to 200°C at 20°C/min and the enthalpy of crystallization upon heating ΔH_c and melting enthalpy ΔH_m were measured. The initial crystalline content in the samples was given by $(\Delta H_m - \Delta H_c)/\Delta H_f$ where ΔH_f is the theoretical heat of fusion of 100% crystalline PLA. A value of 93 J/g was taken for PLA's theoretical heat of fusion [45]. After the initial crystallinity measurements, the samples were maintained at 200°C for 2 minutes to erase the thermal history, cooled to 30°C at 20°C/min and then reheated to 200°C at 20°C/min.

6.2.3.6 Foam characterization

The cryogenically fractured foam surfaces (perpendicular to the extrusion direction) were observed by scanning electron microscope (SEM). All foamed surfaces were sputter coated with platinum prior to the observation. The density of the foam was determined by a water displacement method. Cell population density (n) was calculated as the number of cells per unit volume with respect to the unfoamed PLA. The number of cells (n_b) in a defined area ($l \times l$) is first calculated from SEM micrographs and then the total number of cells per cubic centimeter is calculated with the equation:

$$n = (n_b / l^2)^{2/3} \cdot v_a \text{ where } v_a = \rho_{PLA} / \rho_{foam} \quad \text{Eq. 6.2 et 6.3}$$

6.2.4 Results and discussion

The effect of CE addition on PLA viscosity was first evaluated on blends prepared in the internal mixer. Figure 6.2 presents the complex viscosity as a function of frequency for cPLA blended with different CE contents. The cPLA pellets used as reference showed the lowest zero-shear viscosity, around 5×10^3 Pa.s, and a well defined Newtonian plateau for frequencies below 10 rad/s. The viscosity increased with CE content for concentrations up to 1.4%.

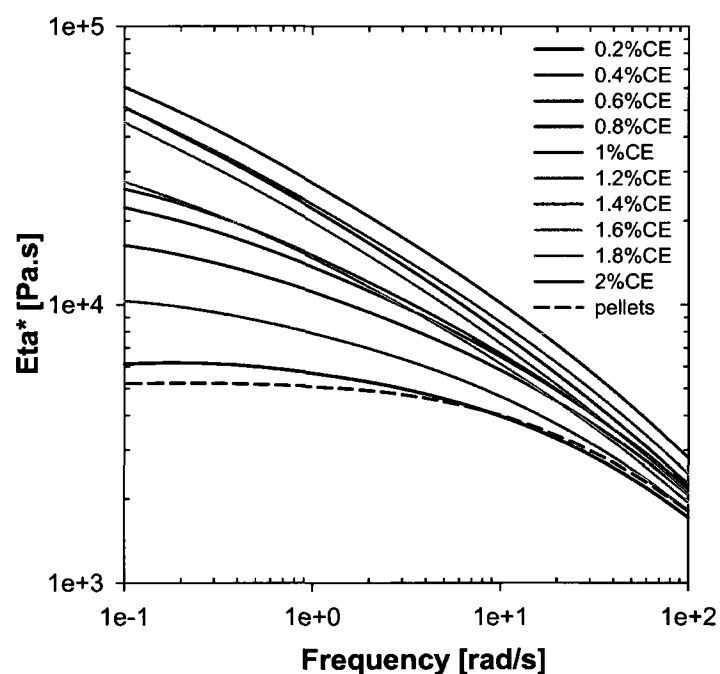


Figure 6.2 Viscosity measured at 180°C of cPLA branched with different contents of CE. The branching was done in internal mixer at 200°C for a mixing time of 20 minutes.

For an oscillation rate of 0.1 rad/s, the viscosity increased by one order of magnitude and the Newtonian plateau disappeared in the investigated frequency range. This change in viscosity was a clear indication of the macromolecular chain-extension and confirmed the efficiency of the investigated chain-extender. For CE content from 1.4 to 2% CE, the viscosity decreased but remained closed to the maximum value obtained for 1.4% CE curve. This implies that a threshold of CE concentration was reached and that no more carboxyl end-groups were available on cPLA chains to further react with the epoxy moieties of the excess chain-extender.

The internal mixing was carried out for 20 minutes leaving ample time for the completion of the branching reaction. These experiments were reproduced using the twin-screw extrusion process to verify if similar viscosity increases could be obtained regardless of the much shorter residence time encountered in a continuous extrusion processes. Figure 6.3 presents the complex viscosity as a function of frequency for extruded PLA samples. The extruded-unbranched aPLA and cPLA, presented as a reference, showed a well-defined Newtonian plateau with the lowest zero-shear viscosities at 1600 Pa.s and 2300 Pa.s respectively. Comparing with the virgin material (Fig. 6.2), the viscosity of the extruded cPLA was decreased by a half due to the thermal and mechanical degradation that occurred during extrusion. At 0.5% CE, the zero-shear viscosity increased to 2600 Pa.s and 3600 Pa.s respectively.

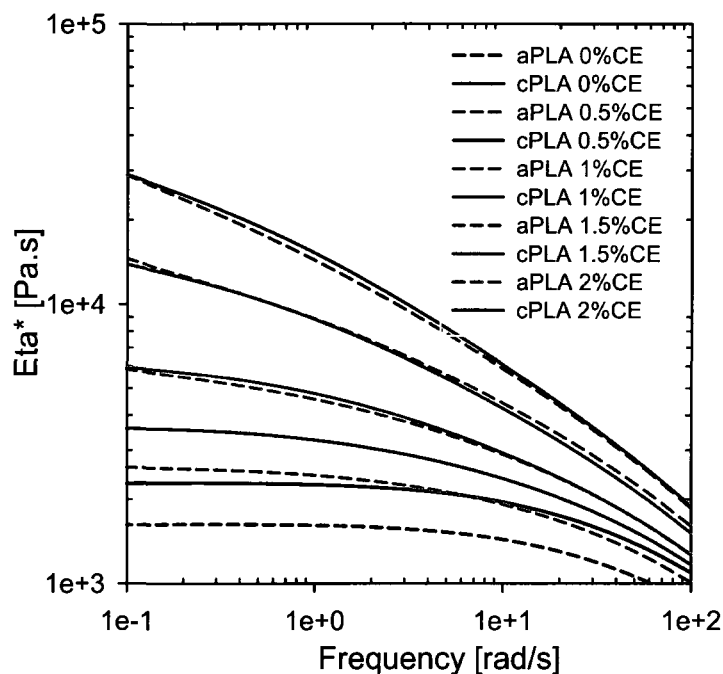


Figure 6.3 Viscosity measured at 180°C of branched aPLA and cPLA with 0, 0.5, 1, 1.5 and 2% CE. The branching was done by extrusion at 180°C.

Increasing CE content up to 2% led to a continuous rise of viscosity and to an accentuation of the shear-thinning behaviour. At these CE concentrations, the two PLA grades, showed almost identical viscosity curves. The viscosity values observed for extruded samples (Fig. 6.3) were slightly smaller in comparison to those obtained by internal mixing (Fig. 6.2) but still showed a significant viscosity increase in relation to the reference materials. The lower viscosity for extruded samples could be explained by the shorter reaction time in extrusion (about 2-3 minutes versus 20 minutes in internal mixer), and by a greater chain scission due to the more aggressive mixing environment found in the extrusion process. It is noteworthy that the higher chain-

scission encountered in the extrusion process probably led at the formation of a higher number of carboxyl groups than in internal mixing. In turn, this has pushed the CE concentration threshold observed in Fig. 6.2 to a higher level.

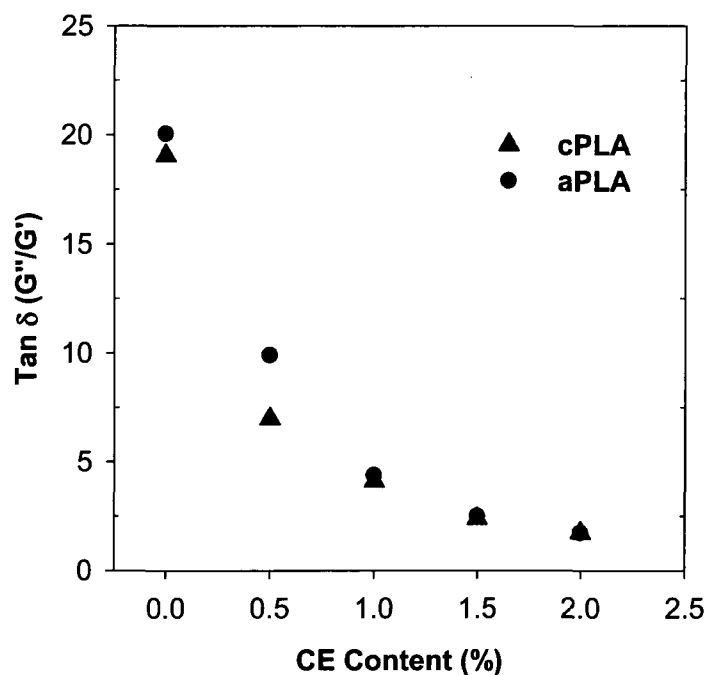


Figure 6.4 Tan δ as a function of CE concentration at a frequency of 1rad/s for branched-extruded aPLA and cPLA.

Figure 6.4 presents tan δ of aPLA and cPLA measured at 180°C as a function of CE content for a frequency of 1 rad/s. Tan δ is defined as the ratio of G''/G' and is therefore a ratio of viscous to elastic contribution at a given oscillation frequency. Tan δ of the extruded PLA (0% CE) was around 20. This value decreased continuously down to a value around 4 at increasing CE concentration from 0 to 2%. A decrease in

$\tan \delta$ is indicative of the relative increase in melt elasticity. It can be assumed that increased number of the branches with CE content has increased the number of entanglements between PLA macromolecular chains and is an additional evidence of the branching efficiency of the investigated chain-extender.

The chain-extension of PLA should also reflect into the material response to an elongation deformation. Figure 6.5 compares the transient elongational viscosity of aPLA and cPLA at 180°C with up to 2% CE. The elongational viscosity of the pellets and the viscosity of the extruded materials with 0% chain-extender were presented as references. As in shear experiments, the extruded unbranched PLA showed a lower elongational viscosity than the pellets due to the chain-scission that occurred during the extrusion. The reference materials did not exhibit any strain-hardening. The samples also broke prematurely before the maximum extension enabled by the test (i.e. Hencky strain of 3.5). The cPLA resisted up to a longer extension than aPLA. By contrast, all the samples with 0.5-2% CE resisted to the elongational deformation without failure for the complete test durations and displayed strain-hardening. Some instability upon elongational deformation was found at the low strain rate of 0.1s^{-1} due to the low force levels involved. In general, the elongational viscosity and the magnitude of the strain-hardening increased with CE content. The aPLA and cPLA showed very similar behaviours. At 1.5 and 2% CE, the strain-hardening led to an increase in viscosity by 2-orders of magnitude.

The stress growth function in shear ($3\eta^+$) for each formulation, obtained at a low shear ($\dot{\gamma} = 0.005\text{s}^{-1}$) are also presented in Figure 6.5. In general, the $3\eta^+$ curves were close to the η_e^+ curves. The best superposition was obtained for the un-modified PLA. With the addition of the chain-extender, the shear stress growth curves were systematically lower than the η_e^+ curves. In other words, the Trouton law ($\eta_e^+ = 3\eta^+$) was not perfectly obeyed for the branched materials. A first explanation is that the Trouton law is valid for inelastic Newtonian fluids while in the current situation important elastic component was present in the branched materials. Secondly, the Trouton law is valid only at a very low deformation rate, $\dot{\epsilon} = \dot{\gamma} = \omega \rightarrow 0$. Our shear stress growth functions in steady-shear were obtained at a deformation rate of 0.005s^{-1} . It is possible that we were not yet in the Newtonian plateau region and that we slightly underestimated the shear stress growth curve. However, it was not possible to use a lower deformation rate because the measured stresses were below the accuracy limit of the apparatus.

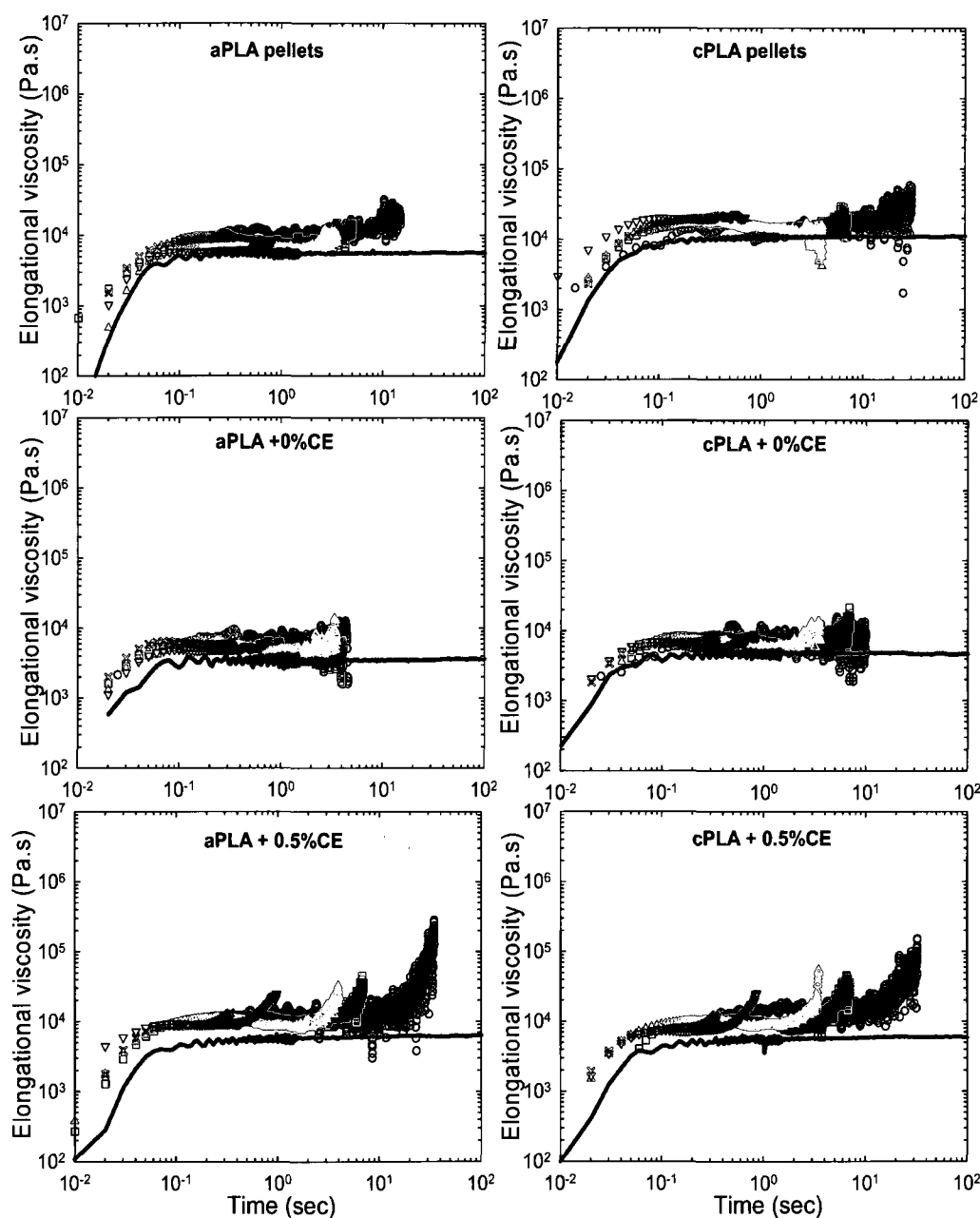


Figure 6.5 Elongational viscosity as a function of time of branched aPLA and cPLA with 0 - 2% chain extender. Hencky strain rates were: o - 0.1 s^{-1} , $\square$ - 0.5 s^{-1} , $\triangle$ - 1 s^{-1} , $\blacktriangledown$ - 5 s^{-1} , $\times$ - 10 s^{-1} . The continuous curves represent the stress growth functions ($3\eta^+$) obtained in shear at $\dot{\gamma} = 0.005 \text{ s}^{-1}$.

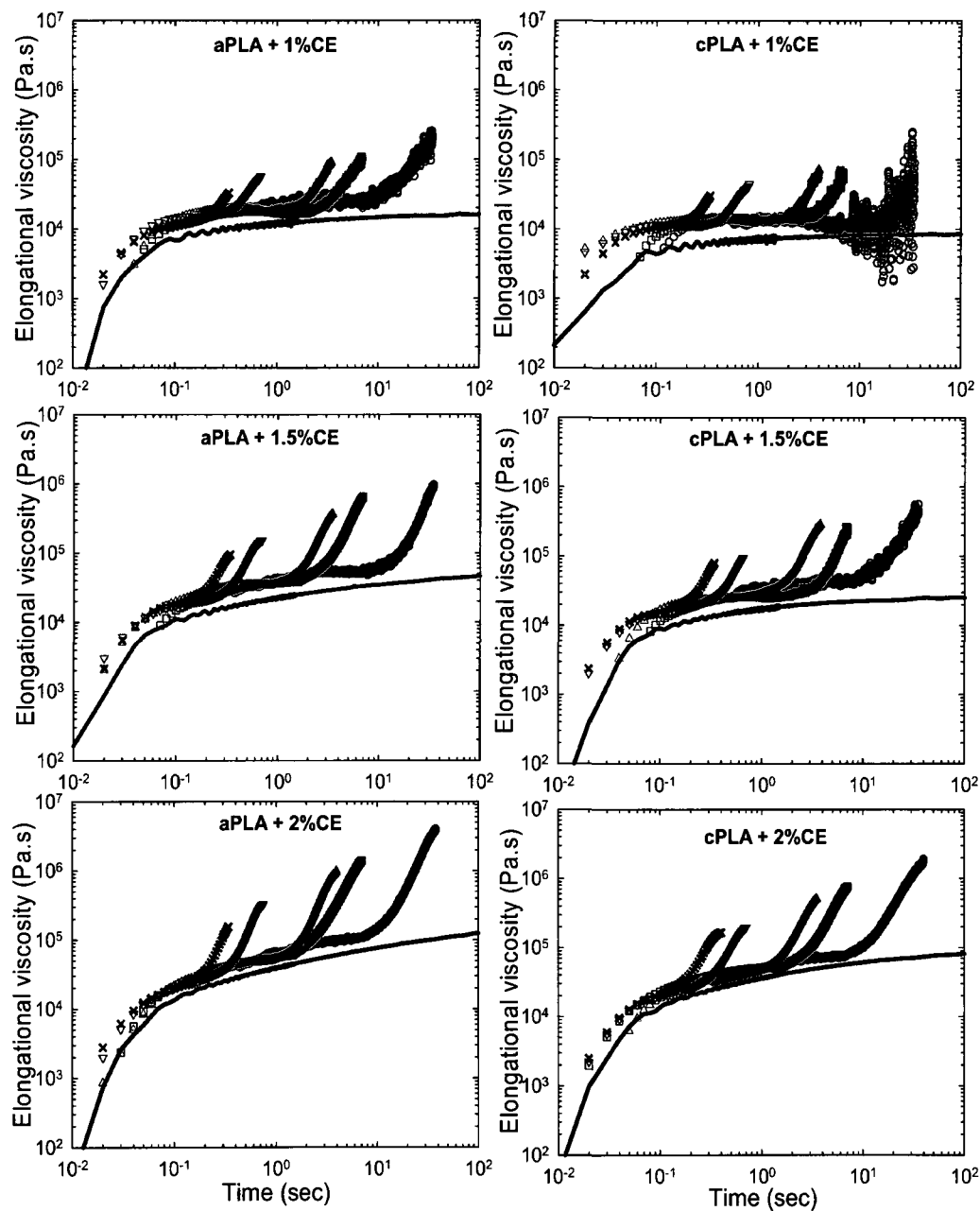


Figure 6.5 (suite) Elongational viscosity as a function of time of branched aPLA and cPLA with 0 - 2% chain extender. Hencky strain rates were: $\circ$ - 0.1s^{-1} , $\square$ - 0.5s^{-1} , $\blacktriangle$ - 1s^{-1} , $\blacktriangledown$ - 5s^{-1} , $\times$ - 10s^{-1} . The continuous curves represent the stress growth functions ($3\eta^+$) obtained in shear for $\dot{\gamma} = 0.005\text{s}^{-1}$.

It is important to verify how the chain-branching could affect the thermal behaviour of PLA. Figure 6.6 presents DSC scans obtained during the first heating and during the cooling of cPLA samples extruded with different levels of chain-extender. The energy associated to the crystallization exotherm was in all cases equal to the melting endotherm. Thus, the extruded samples did not show any initial crystallinity. This was expected because the extrudates were rapidly cooled immediately after die exit. The peak crystallization temperature upon heating, T_{ch} , decreased by around 10°C as the CE content was increased up to 2%. All samples showed a similar melting peak, around 166°C. The crystallinity level developed upon heating was around 40% for the unbranched cPLA and decreased to 30% at 2% CE. Upon cooling, the cPLA with 0-1% CE contents developed very low crystallinity levels, around 5%. The weak crystallization peaks upon cooling, T_{cc} , appeared centered around 96°C. This peak increased in magnitude and was shifted up to 105°C as the CE content was increased to 2%. The maximum crystallinity level achieved upon cooling for the highly branched cPLA reached a maximum of 10%. From the obtained results, it seems that the rate of crystallization was increased in presence of the chain-extender. This is showed by the T_{ch} and T_{cc} shifts achieved upon heating and cooling at increasing CE levels. It should be noted, however, that in this CE concentration range, the level of crystallinity achieved upon heating was lower (30%) than in the extruded unmodified resin (40%). Therefore the branching seemed to accelerate nucleation but, at the same time, disrupted the chain linearity and created steric hindrance that reduced the amount of PLA chains that could crystallize.

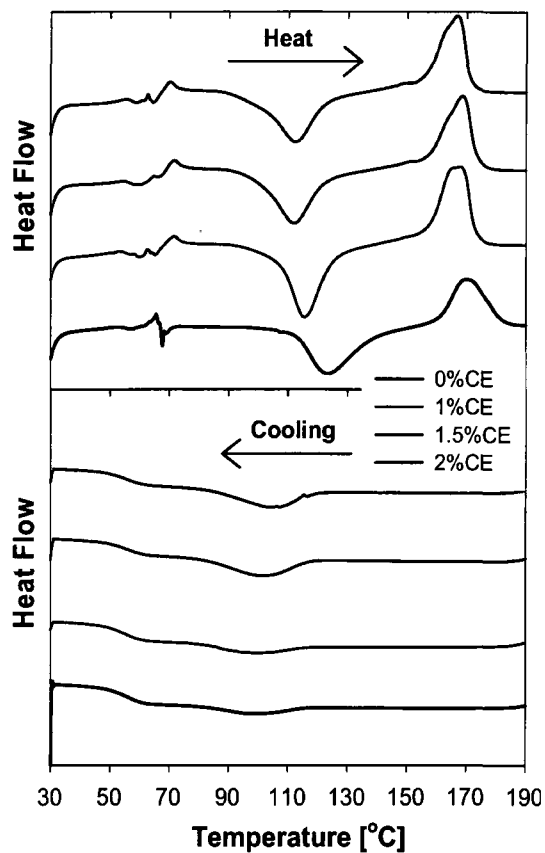


Figure 6.6 DSC scans obtained during the first heating (+20°C/min) and the cooling (20°C/min) for branched-extruded cPLA samples.

We will now examine the foamability of aPLA and cPLA and its relation with CE content. Figures 6.7 presents SEM micrographs of fractured surfaces and densities of aPLA foams obtained with 5, 7 and 9% CO₂. The use of 3% CO₂ was not enough to foam the PLA and, hence, this formulation was discarded from the morphological characterization. The use of 5% CO₂ only led to high-density foams, in the 800-900 kg/m³ range. This is only slightly lower than unfoamed PLA (1250 kg/m³). The foam

cell walls were thick and foam cells did not contact one another. Surprisingly, the same foam morphology and density was obtained regardless with the CE content.

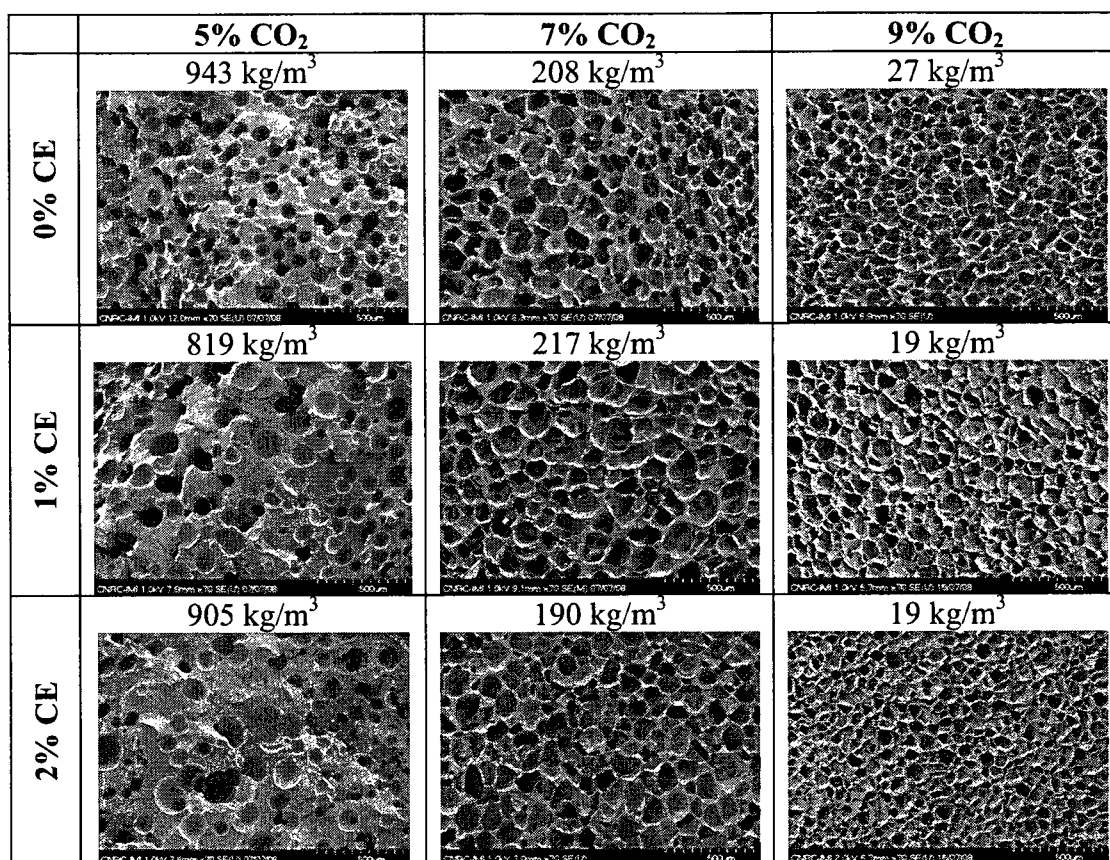


Figure 6.7 SEM morphologies of foams obtained from amorphous aPLA.

At 7% CO₂, the foam density was decreased down to 200 kg/m³, the cell walls were thinner and the cell size distribution became more uniform, around 130 μ m. Again, the CE content did not affect the foam quality. High-quality low-density foams were obtained only at 9% CO₂ for all levels of branching. The cells dimensions decreased to

100 μm . The foam density decreased to around 20 kg/m^3 . Hence, speaking in terms of foam morphology and density, the aPLA foams were not improved in presence of the chain-extender content.

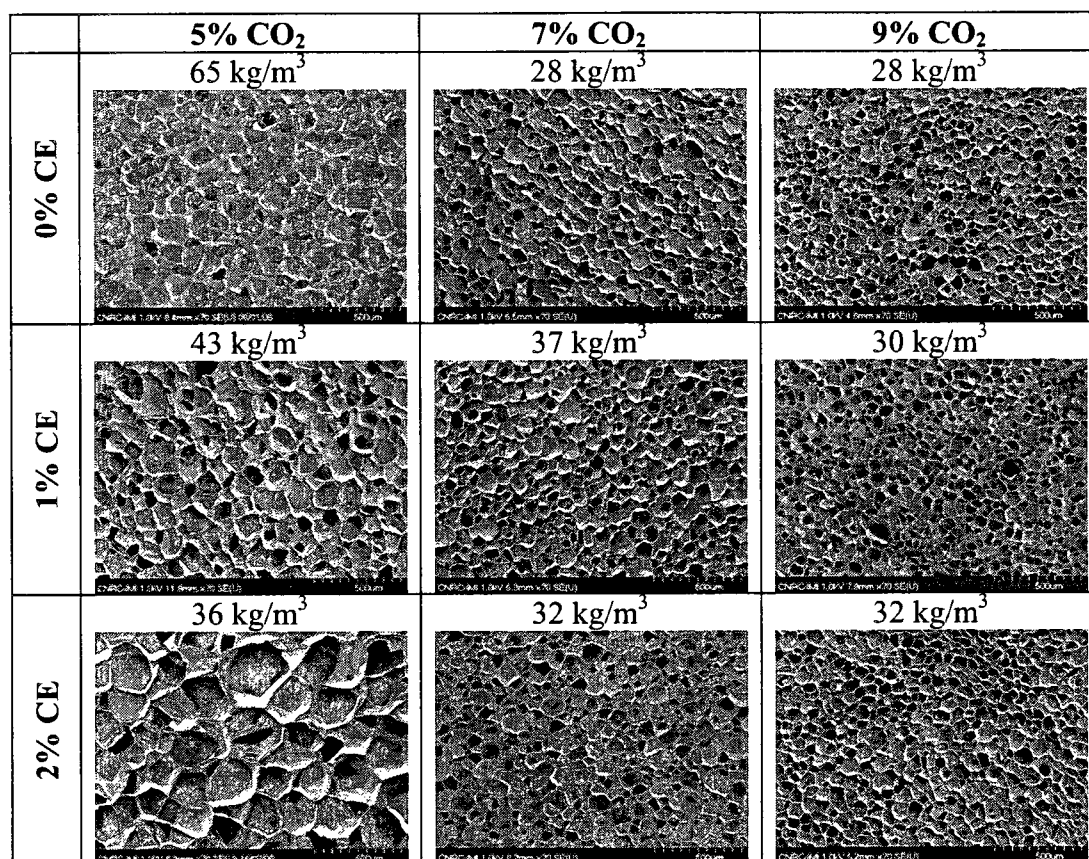


Figure 6.8 SEM morphologies of foams obtained from semicrystalline cPLA.

Figure 6.8 presents the morphology and density of cPLA foams obtained in the same conditions as the aPLA foams. In contrast with aPLA, the cPLA foams exhibited lower densities and smaller cell sizes, especially at 5 and 7% CO₂. At 5% CO₂, the density of

unbranched cPLA was 65 kg/m^3 . With the increasing CE content, these foams showed an increase in cell dimension from $130 \text{ }\mu\text{m}$ up to $300 \text{ }\mu\text{m}$ and a decreased in foam density from 65 kg/m^3 down to 36 kg/m^3 . At 7 and 9% CO_2 , similar morphologies were obtained for all CE contents. These foams showed higher cell densities, higher uniformity of cell dimensions of $100 \text{ }\mu\text{m}$, and foam densities around 30 kg/m^3 . Hence, the cPLA foam morphology and density were affected by the increase of the chain-extender content only at 5% CO_2 . It could be assumed that the chain-branching resulted in better cell wall stabilization during growth only at low blowing agent concentration. In our previous work, it was shown that cPLA can fully crystallize in a very short time in the foaming process in the presence of supercritical CO_2 , i.e. when a critical threshold of 7% was exceeded [20, 21]. At higher blowing agent concentration, it is possibly that foam crystallisation plays a more important role in the foam nucleation and stabilization than the chain-branching. Therefore it is interesting to investigate the effect of the chain-extender on the crystallization and foaming of branched cPLA foams.

Figure 6.9 presents DSC scans upon heating of cPLA foams with 0% CE and 2% CE. At the time of testing, the CO_2 had completely diffused out of the samples. Thus, the DSC measurements were not affected by any CO_2 plasticization effect. All the samples presented some crystallization upon heating since the foams were only partially crystallized during the foaming process. For unmodified cPLA foamed samples, the peak crystallization temperature, T_{ch} , decreased from 118°C to 92°C with increasing

CO₂ concentration. At the same time, the level of achieved crystallinity increased from 0 to 30%.

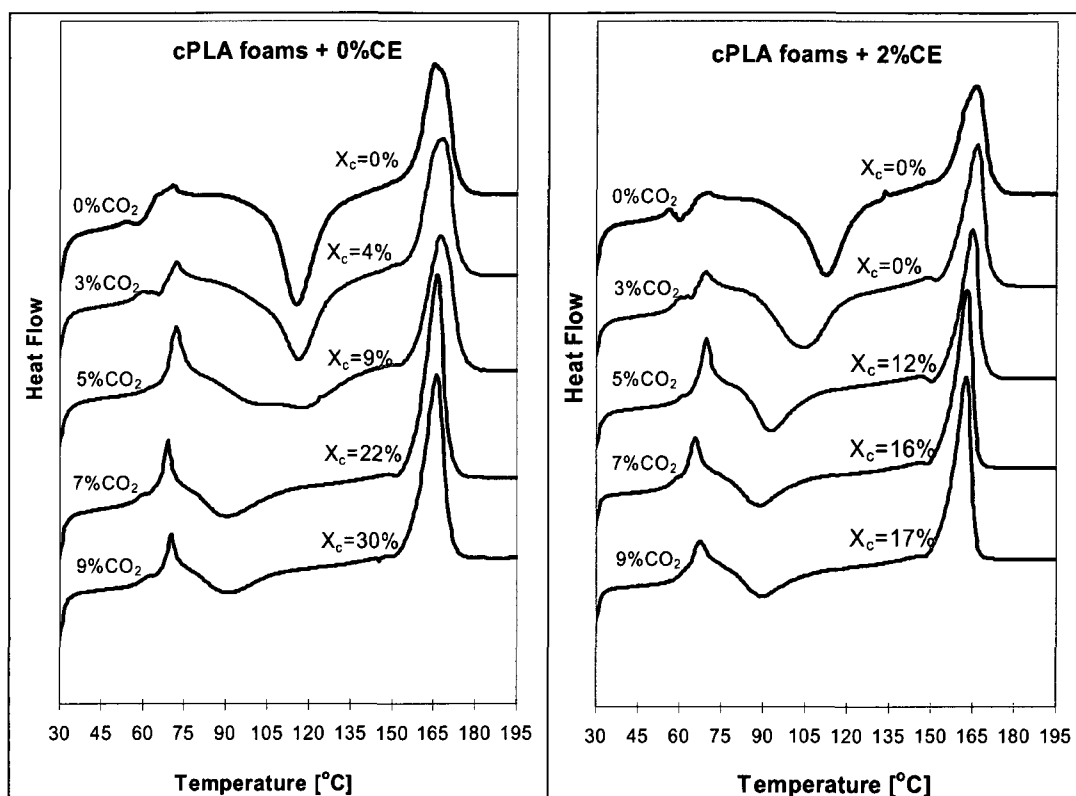


Figure 6.9 DSC scans obtained upon the first heating of the pure and branched cPLA foamed with 3, 5, 7 and 9% CO₂.

For foams obtained from branched cPLA with 2% CE, the T_{ch} decreased with CO₂ concentration, from 112°C down to 90°C. These values were slightly lower than in the case of the unbranched cPLA foams. The level of crystallinity in the branched foams also increased with CO₂ concentration but the level of crystallinity achieved for 9%

CO₂, only 17%, was much lower than in the unbranched foams. The crystallinity levels were also measured for foamed samples branched with intermediate CE contents (results not shown here). The crystallinity levels found in foams obtained for cPLA branched with 1.5% CE were 6, 20 and 22% respectively for 5, 7 and 9% CO₂. Therefore, the branched cPLA can also crystallize rapidly in the foaming process but the achieved crystallinity decreases with increasing CE content.

Typically, in the foaming process, a high extrusion temperature is used in the first step of the process to melt or soften the polymer. After the blowing agent injection point, the temperature is decreased with the purpose of increasing the melt strength of the polymer at die exit. The temperature must be decreased with the increase in blowing agent concentration to take into account its plasticizing effect. In this study, an important finding was that the cPLA extrusion required a higher mechanical energy input (higher screw torque) and, in consequence, the foaming temperature could not be lowered as much for cPLA that for aPLA. Figure 6.10 presents the minimum foaming temperature as a function of CO₂ concentration. The minimum achievable temperature was always limited by the extrusion screw torque limits. It was possible to decrease the aPLA foaming temperature from 190°C down to 110°C at 9% CO₂. Similar foaming temperature was achieved at all CE contents. For cPLA, the minimum foaming temperature was much higher than in the case of aPLA. The minimum foaming temperature of cPLA with 3 to 7% CO₂ was around 170°C. At 9% CO₂, the foaming temperature was between 130 and 160°C and, interestingly, it increased systematically

with the CE content. It is assumed that the main difference in the minimum foaming temperature for amorphous and semi-crystalline PLA comes from crystallites formation before the die exit. Superimposed on this effect, the viscosity increase produced by the addition of the CE, also increased the foaming temperature for the cPLA. It had no effect however on the foaming temperature of the amorphous aPLA. As we will see later (Figure 6.13), the low foaming temperatures achieved in the case of aPLA may have prevented the completion of the chain-branching reaction.

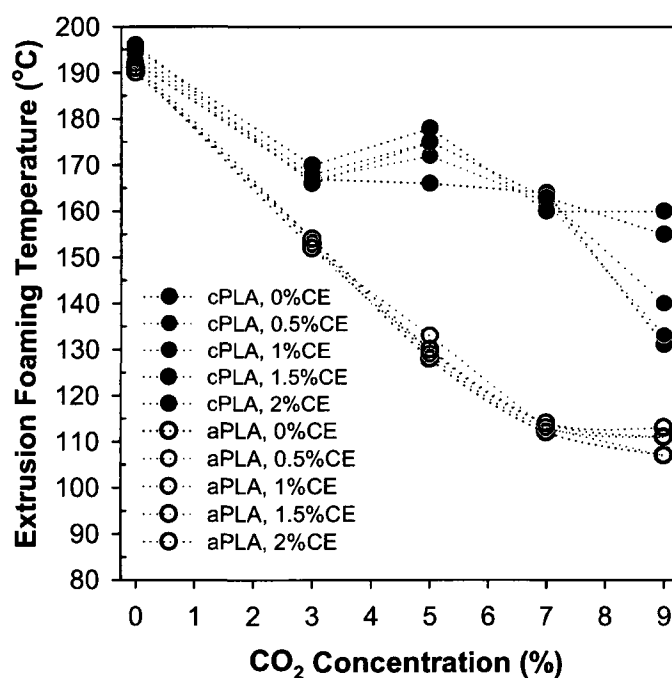


Figure 6.10 Extrusion temperature as a function of CO₂ concentration reached during the foaming of branched cPLA and aPLA.

To confirm the presence of PLA crystallites prior to the die exit, the foam nucleation density was calculated based on the observed foam morphology.

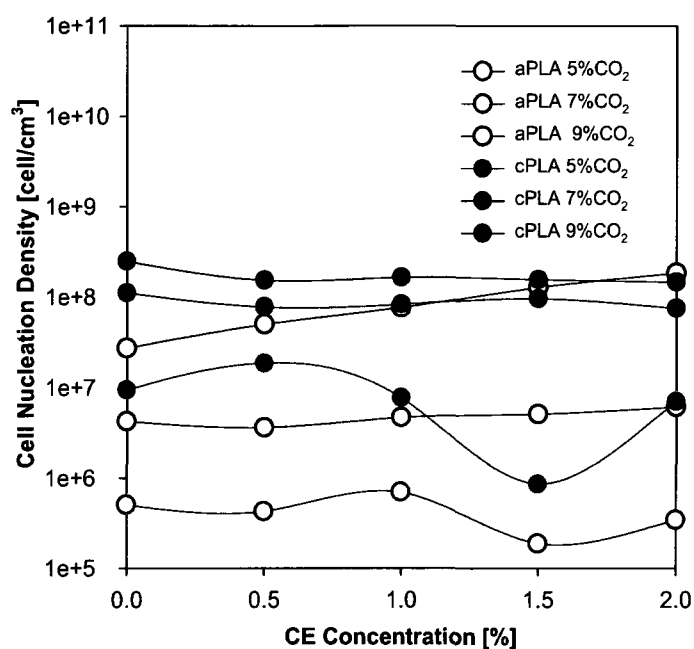


Figure 6.11 Cell nucleation density as a function of chain extender concentration calculated for aPLA and cPLA foams obtained with 5, 7, 9% CO₂.

Figure 6.11 presents cell nucleation density as a function of CE content for foams with 5, 7 and 9% CO₂. For both PLA grades, the number of cells per unit volume increased greatly with CO₂ concentration but not with CE content. The most important feature is that the cPLA cell population density is always higher in comparison with aPLA at the same blowing agent concentration. By contrast to the homogenous nucleation in aPLA, the presence of crystalline nuclei formed prior to the die exit

seemed to play a significant role in cPLA foam nucleation. The high screw torque and the higher nucleation density were indirect evidences of crystalline nuclei formation that occurred prior to the die exit. It is only with 9% CO₂ that the foam nucleation density of the amorphous material can match that of the semi-crystalline one.

PLA foams are characterized by a high number of open-cells. Keeping in mind the possibility that crystallites were already present during the foam growth stage in cPLA cell-walls, it is interesting to observe if the two PLA differ in terms of their rupture mechanism. Figure 6.12 presents high-magnification micrographs of one cell-wall of aPLA and cPLA foams obtained with 1% CE and 9% CO₂. For both PLA grades, cavitated structures were observed in cell walls that were ruptured as well as in un-ruptured ones (Fig.6.12a and b). It discloses a network of very small cavities separated by fibrils. In some area, larger cavities with non-uniform dimensions have appeared due to the rupture of consecutive fibrils. Micrographs with higher magnifications are presented (Fig. 6.12c and d) to better describe the variety of cell wall textures and rupture types. The cavitated structures formed by aPLA and cPLA differed in the dimension of cavities, fibrils and their orientation. Macrovoids of 0.5 - 1 μm in diameter were found in aPLA foam cell walls. These macrovoids were non-uniformly distributed, un-oriented and separated by fibrils with widths in 100-500 nm range. Much smaller cavities, 75-100 nm, were found in the case of cPLA. These cavities were separated by very short and thinner fibrils, around 10 nm, and very long ones that were thicker, in 50-100 nm range. This is around 10 times smaller than the cavities

found for aPLA. The cavities were slightly elongated in the same direction as the thicker fibrils.

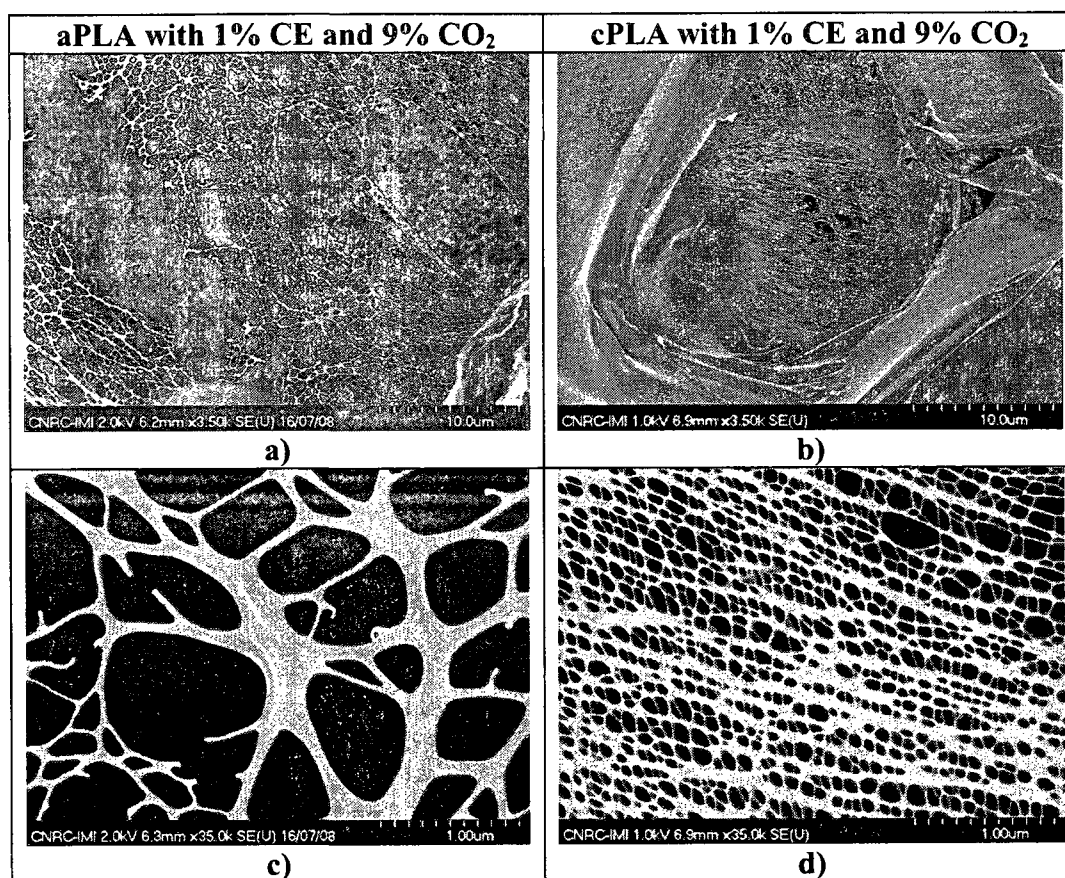


Figure 6.12 Details of cell wall ruptures for aPLA and cPLA.

It was postulated in our previous work that the cavitation took place in the amorphous zones between these crystallites [20, 21]. This supports the assumptions that the finer cavitated structure of cPLA is intimately related to the presence of crystalline domains in the cPLA cell walls. In aPLA, due to the lack of the crystallites,

the cavitation phenomena took place arbitrarily, when the cell-walls thickness was decreased down to a critical value during the cell growth. The weak points created in this way facilitated the cell-wall ruptures. Similar cell wall features were found for all chain-extender contents.

The unfoamed aPLA and cPLA presented a similar complex viscosity when the same CE content was added (see Fig 6.3). It is interesting to examine how the viscosity has evolved after the foaming process. Figure 6.13 presents complex viscosity at 180°C as a function of CE content for unfoamed aPLA, cPLA and for foams obtained with 5% CO₂.

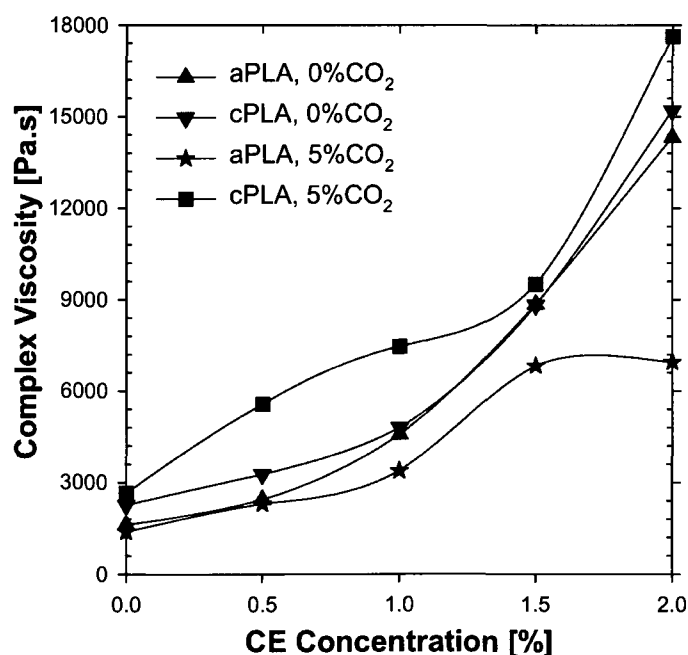


Figure 6.13 Complex viscosity as a function of CE content for unfoamed PLA and foams with 5% CO₂. The values correspond to a frequency of 1 rad/s for tests done at 180°C.

The values chosen for the complex viscosity correspond at a frequency of 1rad/s. The samples obtained from aPLA foams showed a gradual increase in complex viscosity with CE content but this increase was lower than for the unfoamed aPLA material. The foams obtained from cPLA with 5% CO₂, showed slightly higher complex viscosity values as for the unfoamed cPLA material. As showed by the continuous increase in complex viscosity, chain-branching was achieved during the extrusion-foaming process for both PLA grades. Nevertheless, the level of branching was lower for aPLA foams than for cPLA foams. This can be explained by the lower foaming temperatures achieved during aPLA foaming. These lower temperatures limited the reactivity of the chain-extender. Therefore, it can be assumed that the chain-branching of aPLA was hindered by the lower temperature used after the CO₂ injection point. This points to an interesting dilemma in the case of the amorphous foams. The lowering of foaming temperature is usually a way to improve the melt strength and improve the foam stability and overall quality. In the case of the reactive blend however, this improved stability comes at the expense of a decrease in branching reaction, also a rheological means to improve the foam stability. Further study would be required to identify the conditions for optimal foaming and branching.

Elongational viscosity measurements were also carried out on the samples prepared from PLA extruded foams. Figure 6.14 presents the elongational viscosity at 180°C of aPLA and cPLA foamed with 3, 5 and 9% CO₂. The CE content used in extrusion foaming was 2% in all the samples. The elongational viscosity of foams from each

unbranched PLA at a Hencky strain rate of 0.1s^{-1} is presented as reference. It showed a very low viscosity and no strain-hardening, similar to the reference materials presented in Fig. 6.5. The chain-branched and foamed aPLA showed similar elongational viscosities and strain-hardening for all blowing agent concentrations. The samples obtained from cPLA foams also showed strain-hardening but, the elongational viscosities presented some variations with CO_2 concentration. These results show that the samples obtained from branched aPLA and cPLA foams presented longer relaxation times due to the increased branching density and higher entanglement levels than for the unbranched foams. The aPLA and cPLA exhibited almost similar elongational viscosities in the melt state. This may be surprising considering the difference in foaming behaviour for aPLA and cPLA. It must therefore be emphasized that the foaming conditions differ from the rheological measurement conditions. As we have shown, foaming provides conditions that are very favourable to crystallization. The crystallites can increase the viscosity of the material by acting as solid particles dispersed in the flowing amorphous matrix. This viscosity increase can add to the effect of chain-branching. Thus, a full description of the PLA foaming process should take into account crystal growth as well as the purely rheological effects expressed by the transient elongational viscosity data.

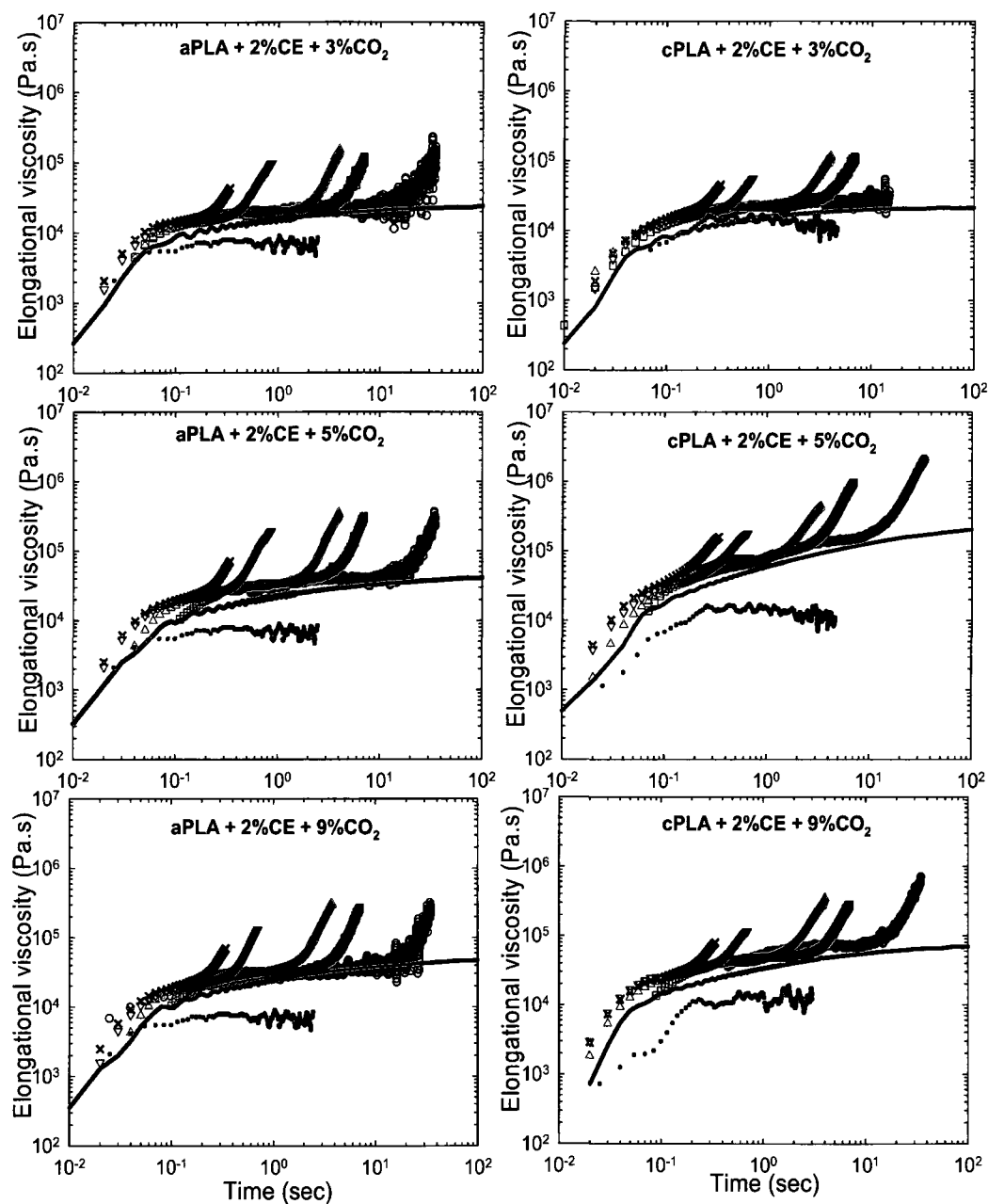


Figure 6.14 Elongational viscosity as a function of time of foams with 2% chain extender. Hencky strain rates were: $\circ$ - 0.1s^{-1} , $\blacksquare$ - 0.5s^{-1} , $\triangle$ - 1s^{-1} , $\blacktriangledown$ - 5s^{-1} , $\times$ - 10s^{-1} . The continuous curves represent the stress growth functions ($3\eta^+$) obtained in shear at $\dot{\gamma} = 0.005\text{s}^{-1}$.

6.2.5 Conclusions

Two different grades of PLA, an amorphous and a semicrystalline one, were chain-branched using an epoxy-styrene-acrylic copolymer as a reactive chain-extender. The mixing and reaction of the chain-extender with the PLA increased the shear viscosity, the melt elasticity and most importantly, caused strain-hardening upon uniaxial deformation in the molten state. Similar effects were observed when adding the chain-extender in foaming trials. In this case, the viscosity measurements carried out on the consolidated foamed sample showed that the chain-extension reaction was slightly hindered by the lower processing temperature used especially for foaming of the amorphous PLA. Nonetheless, the shear and elongational viscosity of the chain-extender foams were significantly higher than the non-modified controls. The increased melt elasticity and strength measured in controlled rheological experiments did not translate into a significant effect on the properties of CO₂-foamed PLA. For amorphous PLA, low density foams were obtained only at 9% CO₂ content and similar foam morphologies were obtained regardless of the chain-extender content. By contrast, low-density foams could be produced with crystallisable PLA starting with only 5% CO₂. At this blowing agent concentration, the foam density was reduced from 65 to 30 kg/m³ by addition of the chain-extender showing in this case the benefit of the higher melt strength. At higher blowing agent concentration however, low-density foams were obtained regardless of the chain-extender concentration. This showed that at these CO₂ levels, the rapid crystalline nucleation and growth than occurs simultaneously with the foam cell growth played a role that essentially overwhelmed the effect of chain-

extension. The crystalline PLA foams had higher foam nucleation density indirectly showing that PLA crystalline nuclei had contributed to the foam cell nucleation. It was also shown that in this CO₂ rich environment, PLA crystal nucleation may even start under pressure prior to die exit. This premature nucleation significantly increased the flow resistance and forced the use of much higher foaming temperatures than for the amorphous material. It is noteworthy that in independent rheological tests, the amorphous and crystalline PLA exhibited relatively similar viscosity levels. Therefore, it was clearly the different thermal behaviours that caused the differences in processability. A second indirect evidence of simultaneous crystallization and foam cell growth came from the close examination of ruptured foam cell walls which showed very finely cavitated structures in the crystalline foams at a scale typical of crystalline/amorphous heterogeneity scale.

6.2.6 Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial contribution of the Natural Science and Engineering Council of Canada and the technical support provided by Chantal Coulombe, Yves Simard, Pierre Sammut and Michel Carmel of the Industrial Materials Institute.

6.2.7 References

1. R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835, (2004).
2. R. Auras, S.P. Singh, and J. Singh, *J. Test. Eval.*, **34**, 1, (2006).

3. L.T. Lim, R. Auras, and M. Rubino, *Progr. Polym. Sci.*, **33**, 820, (2008).
4. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63, (2001).
5. R. Gendron, *Thermoplastic Foam Processing: Principles and Development*, Ed. S.T. Lee, CNRC Press, Boca Raton, Fl. (2005).
6. C.F.J. Den Doelder, R.L. Sammler, R.J. Koopmans, and A.N. Paquet, *Cell. Polym.*, **21**, 99, (2002).
7. I. Pesneau, M. Champagne, R. Gendron, and M.A. Huneault, *J. Cell. Plast.*, **38**, 421, (2002).
8. R. Gendron, and C. Vachon, *J. Cell. Plast.*, **39**, 71, (2003).
9. J. Stange, and H. Münstedt, *J. Rheol.*, **50**, 907, (2006).
10. H. Munstedt, S. Kurzbeck, and J. Stange, *Macromol. Symp.*, **245**, 181, (2006).
11. P. Potschke, B. Krause, J. Stange, and H. Munstedt, *Macromol. Symp.*, **254**, 400, (2007).
12. A. Sodergard, and J.H. Nasman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 732, (1996).
13. D.H.S. Rankumar, and M. Bhattacharya, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 1426, (1998).
14. J.J. Cooper-White, and M.E. Mackay, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1803, (1999).
15. J.R. Dorgan, and J.S. Williams, *J. Rheol.*, **43**, 1141, (1999).
16. J.R. Dorgan, H. Lehermeier, and M. Mang, *J. Polym. Environ.*, **8**, 1, (2000).
17. H. Lehermeier, and J.R. Dorgan, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 2172, (2001).
18. E.-S. Kim, B.C. Kim, and S.H. Kim, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **42**, 939, (2004).

19. J. Reignier, R. Gendron, and M.F. Champagne, *Cell. Polym.*, **26**, 83, (2007).
20. M. Mihai, M.A. Huneault, B.D. Favis, and H. Li, *Macromol. Biosci.*, **7**, 907, (2007).
21. M. Mihai, M.A. Huneault, and B.D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2920 (2009).
22. L.-I. Palade, H. Lehermeier, and J.R. Dorgan, *Macromol.*, **34**, 1384, (2001).
23. H. Yamane, K. Sasai, M. Takano, and M. Takahashi, *J. Rheol.*, **48**, 599, (2004).
24. L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, and D. Acierno, *Polymer*, **41**, 6825, (2000).
25. F. Awaja, F. Daver, and E. Kosior, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1579, (2004).
26. J.S. Forsythe, K. Cheah, D.R. Nisbet, R.K. Gupta, A. Lau, A.R. Donovan, M.S. O'Shea, and G. Moad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3646, (2006).
27. S. Japon, A. Luciani, Q.T. Nguyen, Y. Leterrier, and J.A.E. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1299, (2001).
28. M. Xanthos, C. Wan, R. Dhavalikar, G.P. Karayannidis, and D.N. Bikiaris, *Polym. Int.*, **53**, 1161, (2004).
29. R. Dhavalikar, and M. Xanthos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 643, (2002).
30. R. Dhavalikar, and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 474, (2004).
31. M. Xanthos, and M-W. Young, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 643, (2001).
32. W. Zhong, J. Ge, Z. Gu, W. Li, X. Chen, Y. Zang, and Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2546, (1999).
33. B.-H. Li, and M.-C. Yang, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 439, (2006).
34. J. Ren, Q.-F. Wang, S.-Y. Gu, N.-W. Zhang, and T.-B. Ren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1045, (2006).

35. J. Borda, I. Bodnar, S. Keki, L. Sipos, and M. Zsuga, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2925, (2000).
36. J. Kylma, J. Tuominen, A. Helminen, and J. Seppala, *Polymer*, **42**, 3333, (2001).
37. J. Tuominen, J. Kylma, and J. Seppala, *Polymer*, **43**, 3, (2002).
38. S.Y. Gu, M. Yang, T. Yu, T.B. Ren, and J. Ren, *Polym. Int.*, **57**, 982, (2008).
39. K. Hiltunen, J.V. Seppala, and M. Harkonen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 865, (1997).
40. M. Champagne, R. Gendron, and M.A. Huneault, *Proc. SPE ANTEC*, Nashville, TN, 1870, (2003).
41. M. Villalobos, A. Awojulu, T. Greeley, G. Turco, and G. Deeter, *Energy*, **31**, 3227, (2006).
42. V. Karayan, and M. Villalobos, *Proc. Global Plast. Env. Conf.*, **52**, (2004).
43. M.L. Sentmanat, *Rheol. Acta*, **43**, 657, (2004).
44. M.L. Sentmanat, B.N. Wang, and G.H. McKinley, *J. Rheol.*, **49**, 585, (2005).
45. E.W. Fischer, H.J. Sterzel, and G. Wegner, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, **251**, 980, (1973).

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE

Jusqu'à présent, la littérature sur le moussage du PLA était limitée au moussage discontinu en autoclave ou à l'extrusion-moussage de PLA amorphe. La relation rhéologie-moussage et la modification réactive du PLA étaient aussi limitées à des études de moussage discontinu. Du côté du développement de la cristallinité, les études portaient sur la cristallisation en conditions statiques à l'aide de plastifiants et/ou nucléants.

Cette thèse contient des résultats originaux obtenus sur l'extrusion-moussage des PLA semicristallin et amorphe en utilisant le CO₂ comme agent d'expansion. Comparativement à la cristallisation à l'état statique, où le demi-temps de cristallisation rapporté pour le PLA n'a jamais été diminué plus bas que quelques minutes, les résultats présentés dans cette thèse montrent qu'en conditions dynamiques d'extrusion-moussage la cristallisation du PLA peut être complétée en seulement quelques secondes. Ceci permet d'obtenir des matériaux moussés qui contiennent des niveaux de cristallinité élevés sans même recourir à l'utilisation d'agents de nucléation. C'est la nature même du procédé et la présence de l'agent de moussage qui ont permis l'accélération significative de la vitesse de cristallisation. Les cristallites formées jouent le rôle de nucléant influençant le moussage. Le bi-étirage durant la croissance cellulaire permet de poursuivre et d'achever le développement cristallin.

Une autre observation originale a été la découverte de la cavitation dans les parois fracturées des cellules de la mousse. Les structures cavités/fibrilles observées dans les parois cellulaires nous ont démontré que le développement rapide de la cristallinité du PLA joue un rôle important sur la morphologie des mousses obtenues.

Concernant la modification de la rhéologie du PLA en utilisant un agent de branchement, cette thèse a montré que le branchement du PLA peut être une réussite durant le procédé de moussage. Les résultats en rhéométrie oscillatoire et élongationnelle obtenus pour les matériaux moussés sont inédits. Ces tests rhéologiques devaient être toujours réalisés sur des échantillons uniformes et compacts donc sans la présence de gaz et de cellules. Mesurer la viscosité des mousses représente donc un grand défi en termes de préparation d'échantillons uniformes. Les mousses ont été coupées premièrement en fins morceaux, séchées et ré-extrudées pour un temps maximum de 1 minute sur une mini-extrudeuse pour briser la structure cellulaire, libérer le gaz et rendre compact le matériau. Après un deuxième séchage, les matériaux ont été pressés quelques minutes à 180°C pour obtenir les échantillons finaux qui ont subi un troisième séchage avant d'être testés. Cette manière d'obtenir les échantillons destinés aux mesures de viscosité, au-delà d'être unique, est reproductible et permet de préserver l'histoire thermique du moussage en permettant pour la première fois dans la littérature de rapporter des données sur la rhéologie du matériau une fois moussé. Ces mesures ont été faites en cisaillement mais aussi à l'aide du rhéomètre élongationnel Sentmanat (SER) qui permet d'effectuer des mesures de viscosité élongationnelle en

déformation uniaxiale. La manière de préparer les échantillons et le rhéomètre utilisé n'ont pas d'équivalent dans la littérature.

Finalement, la dernière nouveauté à mentionner est la réalisation pour la première fois du moussage par extrusion du mélange PLA avec le TPS. La littérature présente un nombre restreint de travaux sur ce sujet. Dans tous ces travaux, le PLA est utilisé comme phase dispersée dans une matrice d'amidon pour augmenter les propriétés des mousses à base d'amidon alors qu'ici, le PLA est la matrice. Les travaux ont montré qu'on peut ajouter une concentration significative de TPS et maintenir la moussabilité du matériau. Des résultats encore plus encourageants furent obtenus en présence d'un compatibilisant.

CHAPITRE 8

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de cette thèse, comprendre le comportement du PLA durant un processus d'extrusion-moussage en présence de CO₂ comme agent de moussage a été atteint. Les principales conclusions sont synthétisées dans les paragraphes suivants.

1) Une première conclusion importante est que le moussage du PLA nécessite l'utilisation d'une concentration minimale critique de CO₂. Une fois cette concentration atteinte, la densité chute rapidement sous la barre de 100 kg/m³ qui définit les mousses dites de « basse densité ». Des densités de 20-30 kg/m³ ont été obtenues pour le grade amorphe seulement à 9% CO₂, pendant que le grade semicristallin a nécessité seulement 7% CO₂. En présence d'un agent de branchement des chaînes, des mousses cristallines de basse densité ont aussi été obtenues avec seulement 5% CO₂.

2) Le taux de cristallisation du PLA semicristallin est grandement augmenté durant le moussage par extrusion. Pour des conditions d'extrusion données, la cristallinité de la mousse dépend de la concentration du CO₂ et de la pureté stéréo-isométrique du PLA. Le niveau maximal de cristallinité du PLA, autour de 45%, a pu être développé durant les quelques secondes nécessaires au moussage.

3) Dans les conditions optimales, la nucléation cristalline du PLA précède le moussage et a donc lieu avant la sortie de la filière d'extrusion. Les nuclei cristallins jouent à leur tour le rôle de nucléant pour le moussage. Leur présence augmente donc significativement le taux de nucléation cellulaire de la mousse.

4) La présence des nuclei cristallins déplace la fenêtre de moussabilité à des concentrations plus basses de CO_2 . Le PLA amorphe nécessite une concentration plus élevée de CO_2 afin de lui assurer une densité de nucléation comparable et pour obtenir une expansion menant à des mousses de basse densité. En contrepartie, le moussage de PLA cristallisable restreint la plage de température d'extrusion-moussage possible. En effet, la température minimale d'extrusion est limitée par le phénomène de cristallisation dans la filière qui aurait bien sûr pour conséquence d'entraîner l'arrêt soudain du procédé. Le PLA semicristallin se doit donc d'être moussé à des températures supérieures aux grades non-cristallisables.

5) La cristallisation amorcée grâce à la présence du CO_2 dissous est accélérée par le bi-étirage des parois des cellules durant la phase de croissance des mousses. Ce développement cristallin favorise la stabilisation des mousses.

6) La présence des cristallites est à la base d'un mécanisme d'ouverture des parois cellulaires par cavitation qui a lieu durant la phase de croissance de la mousse. Les réseaux cavités et fibrilles ont des dimensions inférieures à 100 nm. À l'opposé, dans le

cas des mousses de PLA amorphe, les cavités formées sont supérieures à 10 microns et se forment selon un mode de rupture plus ductile.

7) L'ajout d'un agent de branchement (un copolymère styrène-acrylique-époxy) est un moyen efficace pour augmenter l'élasticité à l'état fondu du PLA et peut être réalisé *in situ* durant le procédé de moussage. Ceci a été confirmé par des niveaux de viscosité plus élevés et surtout par la présence du phénomène de rhéodurcissement en déformation uniaxiale.

8) En dépit du fait que la modification des chaînes macromoléculaires de PLA par branchement a été accomplie, cette modification du comportement rhéologique n'a pas d'effet majeur sur le moussage du PLA. Le branchement abaisse légèrement la quantité de CO₂ nécessaire au moussage du PLA semicristallin mais réduit aussi la cristallinité maximale atteinte par ces mousses. Le comportement en cristallisation semble donc avoir une incidence plus grande sur le moussage du PLA que les aspects purement rhéologiques dus au branchement.

9) Il est possible d'ajouter 33% d'amidon thermoplastique au PLA sans affecter la qualité des mousses. Cette limite est poussée à 50% en présence du PLA-g-AM utilisé comme compatibilisant. Celui-ci améliore significativement la dispersion du TPS et permet l'obtention de mousses ayant des morphologies plus uniformes.

Recommandations

La recherche sur le moussage du PLA mériterait d'être poursuivie afin d'améliorer la qualité des mousses, en particulier pour diminuer la quantité d'agent de moussage requise et s'assurer de produire des cellules fermées. Des changements pourraient être faits au niveau de la matrice ou au niveau des agents de moussage.

Concernant la modification du PLA afin d'améliorer son comportement viscoélastique, nous avons fait des essais en utilisant deux autres agents de branchement. Le méthylène diphényle diisocyanate (MDI), sans ou en présence de 1,4 butane diol, et le triglycidyle isocyanurate (TGIC) ont été utilisés pour modifier le PLA dans le mélangeur interne. Les effets remarquables d'augmentation de torque dans le mélangeur interne, les tests de balayage calorimétrique différentiel et les tests de rhéométrie oscillatoire ont prouvé que le PLA modifié de cette manière a subi bel et bien des augmentations de poids moléculaire. Le MDI agit par allongement des chaînes et le trifonctionnel TGIC devrait mener à un PLA avec trois branches. Ces modifications de chaînes sont différentes par rapport à la méthode utilisée dans cette thèse pour modifier le PLA et il serait intéressant de voir si elles affectent de façon positive les propriétés élongationnelles des matériaux et, implicitement, les expansions des mousses.

Concernant l'agent de moussage, l'expansion du PLA a été réalisée uniquement en utilisant le CO₂. À cause de sa pression de vapeur élevée, le CO₂ peut endommager les

parois des cellules de la mousse en les brisant et en produisant des mousses avec cellules ouvertes. Des mélanges avec d'autres agents d'expansion présentant des pressions de vapeur moins élevées devraient être essayés, comme par exemple le butane ou le pentane. Le mélange avec un gaz ayant moins d'affinité pour le PLA, tel l'azote mériterait aussi d'attention.

L'effet d'un agent de nucléation cristalline et de nucléation cellulaire devrait aussi être étudié. Il pourrait avoir un rôle bénéfique quand l'agent de moussage est utilisé en faible concentration et qu'il n'agit pas par lui-même sur la nucléation.

RÉFÉRENCES

- Alfonso, G.C., & Verdonà, M.P. (1978). Crystallisation kinetics of oriented poly(ethylene terephthalate) from the glassy state. *Polymer*, 19, 711-716.
- Allegra, G., & Meille, S.V. (1999). The bundle theory for polymer crystallization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 5179-5188.
- Andrews, E., Owen, P., & Singh, A. (1971). Microkinetics of lamellar crystallization in a long chain polymer. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 324, 79.
- Arefmanesh, A., & Advani, S. (1991). Diffusion induced growth of a gas bubble in a viscoelastic fluid. *Rheological Acta*, 30, 274.
- Attala, G., & Romanini, D. (1983). Influence of molecular structure on the extensional behavior of polyethylene melts. *Rheological Acta*, 22, 471.
- Auras, A.R, Harte, B., Selke, S., & Hernandez, R. (2003). Mechanical, physical, and barrier properties of poly(lactide) films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 19(2), 123-135.
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience*, 4, 835-864.

Auras, A.R., Singh, S.P., & Singh, J.J. (2005). Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers. *Packaging Technology and Science*, 18, 207-216.

Auras, R., Singh, S.P., & Singh, J. (2006). Performance Evaluation of PLA against Existing PET and PS Containers. *Journal of testing and Evaluation*, 34-6, 1-7.

Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I. *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103.

Avrami, M. (1940). Kinetics of phase change. II. *Journal of Chemical Physics*, 8, 212.

Avrami, M. (1941). Granulation, phase change and microstructure. *Journal of Chemical Physics*, 9, 177.

Awaja, F., Daver, F., & Kosior, E. (2004). Recycled poly(ethylene terephthalate) chain-extension by a reactive extrusion process. *Polymer Engineering and Science*, 44(8), 1579-1587.

Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., & Wintermantel, E. (2003). Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731-1738.

Baldwin, D., Shimbo, M., & Suh, N.P. (1995). The role of gas dissolution and induced crystallization during microcellular polymer processing: A study of PET and CO₂ system. *Transactions of ASME*, 117-1, 62-74.

Baldwin, D.F., Park, C.B., & Suh, N.P. (1996a). A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part I. Microcell nucleation. *Polymer Engineering and Science*, 36(11), 1437-1445.

Baldwin, D.F., Park, C.B., & Suh, N.P. (1996b). A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. Part II. Cell growth and process design. *Polymer Engineering and Science*, 36(11), 1446-1453.

Bigg, D.M. (1996). Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. *Annual Technical Conference-Society of Plastic Engineers - 54th: Indianapolis, Conference Proceedings*, vol. 2, 2028-2039.

Bigg, D.M. (2005). Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Advances in Polymer Technology*, 24-2, 69-82.

Biresaw, G., & Carriere, C.J. (2002). Interfacial tension of poly(lactic acid)/polystyrene blends. *Journal of Polymer Science. Part B Polymer Physics*, 40, 2248-2258.

Blander, M., & Katz, J.L. (1975). Bubble nucleation in liquids. *AIChE J.* 21(5). 833-848.

Bloom, J.S. (2006). *Additive package for thermoplastic condensation polymers*. Brevet américain US2005/038012. Washington, DC: U.S. patent and Trademark Office.

- Borda, J., Bodnar, I., Keki, S., Sipos, L., & Zsuga, M. (2000). Optimum conditions for the synthesis of linear polylactic acid-based urethanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38(16), 2925-2933
- Bove, N., & Nobile, M.R. (2002). Shear Flow Effects on Polymer Melts Crystallization: Kinetics Features. *Macromolecular Symposia*, 180, 169-180.
- Bradley, M.B., & Phillips, E.M. (1990). *Proceedings of 48th SPE ANTEC, Dallas, Tx*, 36, 717.
- Buckley, C.P., Jones, D.C., & Jones, D.P. (1996). Hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) under biaxial stress: application of three-dimensional glass-rubber constitutive model. *Polymer*, 37(12), 2403-2414.
- Carlson, D., Nie L., Narayan R., & Dubois P. (1999). Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 72, 477-485.
- Chaari, F., Chaouche, M., & Doucet, J. (2003). Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under tensile strain: crystalline development versus mechanical behaviour. *Polymer*, 44, 473-479.
- Champagne, M., Gendron, R., & Huneault, M.A. (2003). Branched polyethylene terephthalate foaming using HFC-134a; on-line process monitoring. *Proc. SPE ANTEC, Nashville, TN*. 1870.

- Chan, T.V., & Isayev, A.I. (1994). Quiescent polymer crystallization: Modelling and measurements. *Polymer Engineering and Science*, 34-6, 461-471.
- Chan, T.V., Shyu, G.D., & Isayev, A.I. (1995). Master curve approach to polymer crystallization kinetics. *Polymer Engineering and Science*, 35-9, 733.
- Chapleau, N., Huneault, M.A., & Li, H. (2007). Biaxial Orientation of Polylactide / Thermoplastic Starch Blends. *International Polymer Processing*, 22 (5), 402-409.
- Chaouche, M., & Chaari, F. (2004). Cristallisation du poly(éthylène téréphthalate) sous élongation : étude in-situ par diffraction de R.X. et polarimétrie optique. *Rhéologie*, 6, 54-61.
- Chen, L., Wang, X., Straff, R., & Blizard, K. (2002). Shear stress nucleation in microcellular foaming process. *Polymer Engineering and Science*, 42, 1151.
- Chen, L., Qiu, X., Xie, Z., Hong, Z., Sun, J., Chen, X., & Jing, X. (2006). Poly(L-lactide)/Starch blends compatibilized with poly(L-lactide)-g-starch copolymer. *Carbohydrate Polymers*, 65, 75-80.
- Cho, T-Y., & Strobl, G. (2006). Temperature dependent variations in the lamellar structure of poly(l-lactide). *Polymer*, 47, 1036-1043.

Cooper-White, J.J., & Mackay, M.E. (1999). Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science. Part B. Polymer Physics*, 37, 1803-1814.

Dargent, E., Denis, A., Gallant, C., & Grenet, J. (1996). Non-isothermal crystallization kinetics of hot drawn polyester films. *Journal of Thermal Analysis*, 46, 377-385.

Day, M., Nawaby, A.V., & Liao, X. (2006). A DSC study of the crystallization behaviour of polylactic acid and its nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86(3), 623-629.

Day, S., Qi, F., & Tanner, R. (2006). Strain and strain-rate formulation for flow-induced crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 46, 659.

Dey, S.K., Jacob, C., & Biesenberger, J.A. (1994). Effect of physical blowing agent on crystallization temperature of polymer melts, *SPE Antec, San Francisco, Technical Papers*, 40, 2197-2198.

Dhavalikar, R., & Xanthos, M. (2002). Parameters affecting the chain-extension and branching of PET in melt state by polyepoxides. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 643-652.

Dhavalikar, R., & Xanthos, M. (2004). Monitoring the evolution of PET branching through chemorheology. *Polymer Engineering and Science*, 44(3), 474-486.

Di, Y., Iannace, S., Di, Maio, E., & Nicolais, L. (2005a). Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: thermal, rheological properties and foam processing. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 43(6), 689-698.

Di, Y., Iannace, S., Di Maio, E., & Nicolais, L. (2005b). Reactively modified poly(lactic acid): properties and foam processing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290, 1083-1090.

Di Lorenzo, M.L. (2006a). Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3145-3151.

Di Lorenzo, M.L. (2006b). The Crystallization and Melting Processes of Poly(L-lactic acid). *Macromolecular Symposia*, 234, 176-183.

Dorgan, J.R., Williams, J.S., & Lewis, D.N. (1999). Melt rheology of poly(lactic acid): Entanglement and chain architecture effects. *Journal of Rheology*, 43(5), 1141-1155.

Dorgan, J.R., Lehermeier, H.J., & Mang, M. (2000). Thermal and rheological properties of commercial-grade poly(lactic acid)s. *Journal of Polymers and Environment*, 8(1), 1-9.

Dorgan, J.R., Lehermeier, H.J., Palade, L.I. & Cicero, J. (2001). Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromolecular Symposia*, 175, 55-66.

- Dorgan, J.R., Janzen, J., Clayton, M.P., Hait, S.B., & Knauss, D.M. (2005). Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *Journal of Rheology*, 49(3), 607-619.
- Dubois, P., & Narayan, R. (2003). Biodegradable Compositions by Reactive Processing of Aliphatic Polyester/Polysaccharide Blends. *Macromolecular Symposia*, 198, 233-243.
- Eder, G., Janeskitz-Kriegl, & H., Liedauer, S. (1990). Crystallization processes in quiescent and moving polymer melts under heat transfer conditions. *Prog. Polym. Sci.*, 15, 629-714.
- Ema, Y., Ikeya, M., & Okamoto, M. (2006). Foam processing and cellular structure of polylactide-based nanocomposites. *Polymer*, 47, 5350-5359.
- Fang, Q., & Hanna, M.A. (1999). Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. *Industrial Crops and Products*, 10(1), 47-53.
- Ferry, J.D. (1970). *Viscoelastic Properties of Polymers*, 2nd ed., New York, Wiley.
- Ficher, E.W., Stamm, M., & Dettenmair, M. (1979). Organisation of molecules in the condensed phase, *Faraday Discussion of Royal Society on Chemistry*, 68, 263.
- Flory, P.J. (1962). *Journal of American Chemical Society*, 84, 2857.
- Flory, P. (1947). Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching. *J.Chem.Phys*, 15, 397.

Forsythe, J.S., Cheah, K., Nisbet, D.R., Gupta, R.K., Lau, A., Donovan, A.R., O'Shea M.S., & Moad G. (2006). Rheological properties of high melt strength poly(ethylene terephthalate) formed by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3646-3652.

Fujimoto, Y., Sinha Ray, S., Okamoto, M., Ogami, A., Yamada, K., & Ueda, K. (2003). Well-Controlled Biodegradable Nanocomposite Foams: From Microcellular to Nanocellular. *Macromolecular Rapid Communication*, 24-7, 457-461.

Fujiwara, T., Yamaoka, T., Kimura, Y., & Wynne, K.J. (2005). Poly(lactide) swelling and melting behavior in supercritical CO₂ and post-venting porous material. *Biomacromolecules*, 6, 2370-2373.

Furuhashi, Y., Kimura, Y., Yoshie, N., & Yamane, H. (2006). Higher-order structures and mechanical properties of stereocomplex-type poly(lactic acid) melt spun fibers. *Polymer*, 47, 5965-5972.

Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and Environment*, 9(2), 63-87.

Gendron, R. (2005). *Thermoplastic Foam Processing. Principle and Development*. Boca Raton, Florida, CRC Press. 299 p.

Ghosh, S., Viana, J.C., Reis, R.L., & Mano, J.F. (2007). Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of injection-molded poly(L-lactic acid). *Polymer Engineering and Science*, 1141-1147.

Grijpma, D.W., Pennings, J.P., & Pennings, A.J. (1994). Chain entanglement, mechanical properties and drawability of poly(lactide). *Colloid and Polymer Science*, 272(9), 1068-81.

Guan, J.E., Kent, M., & Hanna, M.A. (2005). Acetylated starch-polylactic acid loose-fill packaging materials. *Industrial Crops and Products*, 22(2), 109-123.

Guan, J., & Hanna, M.A. (2005). Selected morphological and functional properties of extruded acetylated starch-polylactic acid foams. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44(9), 3106-3115.

Gu, S.Y., Yang, M., Yu, T., Ren, T.B., & Ren, J. (2008). Synthesis and characterization of biodegradable lactic acid-based polymers by chain-extension. *Polymer International*, 57(8), 982-986.

Guo, J., & Narh, K.A. (2002). Simplified model of stress-induced crystallization kinetics of polymers. *Advances in Polymer Technology*, 21(3), 214-222.

Gupta, A.P., & Auyeung, K.F. (1989). Crystallization kinetics of oriented polymers. *Polymer Engineering and Science*, 29(16), 1147-1156.

Gupta, A.P., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43, 4053-4074.

Han, C.D., & Ma, C.-Y. (1983a). Rheological Properties of Mixtures of Molten Polymer and Fluorocarbon Blowing Agent. I. Mixtures of LDPE and Fluorocarbon Blowing Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 831-850.

Han, C.D., & Ma, C.-Y. (1983b). Rheological Properties of Mixtures of Molten Polymer and Fluorocarbon Blowing Agent.II. Mixtures of PS and Fluorocarbon Blowing Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 851-860.

Han, J., & Han, C. (1988). A study of bubble nucleation in a mixture of molten polymer and volatile liquids in a shear flow field. *Polymer Engineering and Science*, 28, 1666.

Handa, Y.P., Zhang, Z., & Roovers, J. (2001). Compressed-gas-induced crystallization in tert-butyl poly(ether ether ketone). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39, 1505-1512.

Hao, A., Geng, Y., Xu, Q., Lu, Z., & Yu, L. (2008). Study of different effects on foaming process of biodegradable PLA-starch composites in supercritical-compressed carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2679-2686.

Harris, A.M., & Lee, E.C. (2008). Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(4), 2246-2255.

Hermann, K., Gerngross, O., & Abitz, W.Z. (1930). A fringed micelle model for polymer crystals. *Phys. Chem.* B10, 371.

Hieber, C.A. (1995). Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 36(7), 1455-1467.

Hiemenz, P.C. (1984). *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*, (1^{re} edition), New York: CRC, Marcel Dekker Inc, 752 p.

Hoffman, J.D., & Lauritzen, J.D. (1960). Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution. *Journal of Research of National Bureau of Standards Section a - Physics and Chemistry*, 64, 73-102.

Hoffman, J.D. & Weeks, J.J. (1962). Rate of Spherulitic Crystallization with Chain Folds in Polychlorotrifluoroethylene. *Journal of Chemical Physics*, 37(8), 1723-1741.

Hoffman, J.D. (1964). Theoretical aspects of polymer crystallization with chain folds: bulk polymers. *SPE Transactions*, 4(4), 315-362.

Hu, X., Nawaby, A.V., Naguib, H.E., Day, M., Ueda, K., & Lia, X. (2005). Polylactic acid (PLA)-CO₂ foams at sub-critical conditions. *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, 63rd, Boston, 2670-2673.

Huang, J., Lisowski, M.S., Runt, J., Hall, E.S., Kean, R.T., Buehler, N., & Lin, L.S. (1998). Crystallization and Microstructure of Poly(L-lactide-co-meso-lactide) Copolymers. *Macromolecules*, 31, 2593-2599.

Huneault, M.A., & Li, H. (2007). Morphology and Properties of Compatibilized Polylactide / Thermoplastic Starch Blends. *Polymer*, 48(1), 270-280.

Incarnato, L., Scarfato, P., Di Maio, L., & Acierno, D. (2000). Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, 41, 6825-6831.

Ishizuka, O., & Koyama, K. (1977). Crystallization of running filament in melt spinning of polypropylene. *Polymer*, 18, 913-918.

Ito, H., Tsutsumi, Y., Minagawa, K., Takimoto, J., & Koyama, K. (1995). Simulations of polymer crystallization under high pressure. *Colloid and Polymer Science*, 273(8), 811-815.

Jacobsen, S., & Fritz, H.G. (1996). Filling of poly(lactic acid) with native starch. *Polymer Engineering and Science*, 36 (22). 2799-2804.

Japon, S., Luciani, A., Nguyen, Q. T., Leterrier, Y., & Manson, J. A. E. (2001). Molecular Characterization and Rheological Properties of Modified Poly(Ethylene Terephthalate) Obtained by Reactive Extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 41(8), 1299-1309.

Kadijk, S.E., & van den Brule, B.H.A. (1994). On the pressure dependency of the viscosity of molten polymers. *Polymer Engineering and Science*, 34, 1535-1546.

Kaewmesri, W., Lee, P.C., Park, C.B., & Pumchusak, J. (2006). Effects of CO₂ and talc contents on foaming behavior of recyclable high-melt-strength PP. *Journal of Cellular Plastics*, 42, 405-428.

Kalb, B., & Pennings, A.J. (1980). General crystallization behaviour of poly(-lactic acid). *Polymer*, 21, 607-612.

Kamal, M.R., & Chu, E. (1983). Isothermal and nonisothermal crystallization of polyethylene. *Polymer Engineering and Science*, 23, 27-31.

Kang, K.S., Lee, S.I., Lee, T.J., Narayan, R., & Shin, B.Y. (2008). Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(3), 599-608.

Karayan, V., & Villalobos, M. (2004). Cesa-Extend a new technology to enhance reprocessing and recycling of condensation polymers. *Proceedings of Global Plastics Environmental Conference*, Detroit, 52.

Katayama, K. (1967). Structure formation during melt spinning. *Sen'I Gakkaishi*, 23, S300-S308.

Kawai, T., Rahman, N., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Nakano, M., Okamoto, H., Kawada, J., Usuki, A., Honma, N., Nakajima, K., & Matsuda, M. (2007). Crystallization and Melting Behavior of Poly(L-lactic Acid). *Macromolecules*, 40(26), 9463-9469.

Kawamoto, N., Sakai, A., Horikoshi, T., Urushihara, T., & Tobita, E. (2007). Nucleating agent for poly(L-lactic acid) - an optimization of chemical structure of hydrazide compound for advanced nucleation ability. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 198-203.

Ke, T., & Sun, X. (2001). Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) and starch blends with various plasticizers. *Transactions of the ASAE*, 44 (4), 945-953.

Ke, T., & Sun, X. (2003). Melting behavior and crystallization kinetics of starch and poly(lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(5), 1203-1210.

Ke, T., Sun, S.X., & Seib, P. (2003). Blending of poly(lactic acid) and starches containing varying amylose content. *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 3639-3646.

Keith, H.D., & Padden Jr., F.J. (1964). Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology. *Journal of Applied Physics*, 35(4), 1270-1285.

Keller, A. (1955). Usual orientation phenomena in polyethylene interpreted in terms of the morphology. *Journal of Polymer Science*, 15, 31.

Khanna, Y.P., & Taylor, T.J. (1998). Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics. *Polymer Engineering and Science*, 28-16.

Khemani, K.C., & McConnell, R.L. (1997). Polyester foam. *Polymer Preprints*, 37(2), 793.

Khemani, K.C. (1997). Extruded Polyester Foams. *ACS Symposium Series*. 669, 54-80.

Kim, E.S., Kim, B.C., & Kim, S.H. (2004). Structural effect of linear and star-shaped poly(L-lactic acid) on physical properties. *Polymer*, 42, 939-946.

Kim, K., Isayev, A., & Kwon, K. (2005). Flow-induced crystallization in the injection molding of polymers: a thermodynamic approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 95, 502.

Kita, Y., & Yoshida, K. (2005). Improvement of crystallinity and heat resistance of poly (lactic acid) by pyrophyllite. *Polymer Preprints*, 46(1), 271.

Kokturk, G., Serhatkulu, T. F., Cakmak, M., & Piskin, E. (2002). Evolution of phase behavior and orientation in uniaxially deformed polylactic acid films. *Polymer Engineering and Science*, 42(8), 1619-1628.

Kolstad, J.J. (1996). Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of Applied polymer Science*, 62, 1079-1091.

Kortaberria, G., Marieta, C., Jimeno, A., Arruti, P., & Mondragon, I. (2006). Crystallization of poly(L-lactic acid) monitored by dielectric relaxation spectroscopy and atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 224(3), 277-289.

Koscher, E., & Fulchiron, D.J. (2002). Influence on shear on polypropylene crystallization: morphology development and kinetics. *Polymer*, 43, 6931.

Krikorian, V., & Pochan, D.J. (2004a). Extent of organoclay miscibility and the crystallization behavior of poly(L-lactic acid) nanocomposites. *PMSE Preprints*, 91, 920.

Krikorian, V., & Pochan, D.J. (2004b). Unusual Crystallization Behavior of Organoclay Reinforced Poly(L-lactic acid) Nanocomposites. *Macromolecules*, 37, 6480-6491.

Kulinski, Z., & Piorkowska, E. (2005). Crystallization, structure and properties of plasticized PLLA. *Polymer*, 46, 10290-10300.

- Kumaraswamy, G. (2005). Crystallization of Polymers from Stressed Melts. *Polymer Reviews*, 45(4), 375-397.
- Kylma, J., Tuominen, J., Helminen, A., & Seppala, J. (2001). Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction. *Polymer*, 42(8), 3333-3343.
- Jacobsen, S., & Fritz, H.G. (1996). Filling of poly(lactic acid) with native starch. *Polymer Engineering and Science*, 36 (22), 2799-2804.
- Labreque, L.V., Kumar, R.A., Dave, V., Gross, R.A., & McCarthy, S.P. (1997). Citrate esters as plasticizers for PLA. *Journal of Applied Polymer Science*. 66. 1507-1513.
- Lai, W.C., Liao, W.B., & Lin, T.T. (2004). The effect of end groups of PEG on the crystallization behaviours of binary crystalline polymer blends PEG/PLLA. *Polymer*, 45(9), 3073-3080.
- Lee, S.T. (1993). Shear effects on thermoplastic foam nucleation. *Polymer Engineering and Science*, 33, 418.
- Lee, S.T. (2000). *Foam Extrusion. Principles and Practice*. Lancaster: Technomic Publishing Company Inc. 344p.
- Lee, S.T., & Ramesh, N.S. (2004). *Polymeric Foams. Mechanisms and Materials*. Boca Raton, Florida, CRC Press LLC. 328p.

Lee, S. T., Kareko, L., & Jun, J. (2008). Study of Thermoplastic PLA Foam Extrusion. *Journal of Cellular Plastics*, 44(4), 293.

Lee, S.Y., Chen, H., & Hanna, M.A. (2008). Preparation and characterization of tapioca starch-poly(lactic acid) nanocomposite foams by melt intercalation based on clay type. *Industrial Crops and Products*, 28, 95-106.

Lehermeier, H.J., Dorgan, J.R., & Way, J.D. (2001). Gas permeation properties of poly(lactic acid). *Journal of Membrane Science*, 190(2), 243-251.

Lehermeier, H.J., & Dorgan, J.R. (2001). Melt rheology of poly(lactic acid): consequences of blending chain architectures. *Polymer Engineering and Science*, 41(12), 2172-2184.

Lewitus, D., McCarthy, S., Ophir, A., & Kenig, S. (2006). The Effect of Nanoclays on the Properties of PLLA-modified Polymers Part 1: Mechanical and Thermal Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 14(2), 171-177.

Li, B.-H., & Yang, M.-C. (2006). Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate. *Polymers for Advanced Technologies*, 17(6), 439-443.

Li, G., Li, H., Turng, L.S., Gong, S., & Zhang, C. (2006). Measurement of gas solubility and diffusivity in polylactide. *Fluid Phase Equilibria*, 246, 158-166.

- Li, H., & Huneault, M.A. (2007). Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer*, 48-23, 6855-6866.
- Lian, Z., Epstein, S.A., Blenk, C.W., & Shine, A.D. (2006). Carbon dioxide-induced melting point depression of biodegradable semicrystalline polymers. *Journal of Supercritical Fluids*, 39, 107-117.
- Liao, X., Nawaby, A.V., & Day, M. (2006). Effect of crystallinity on the foam morphology of poly(L-lactic acid). *PMSE Preprints*, 95, 613-614.
- Lim, L.T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852.
- Lin, L.H., Liu, H.J., & Yu, N.-K. (2007). Morphology and thermal properties of poly(L-lactic acid)/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(1), 260-266.
- Lindenmeyer, P.H. (1974). Why do polymer molecules fold. *Polymer Engineering and Science*, 14, 456-463.
- Ling, X., & Spruiell, J.E. (2006a). Analysis of the complex thermal behavior of poly(L-lactic acid) film. I. Samples crystallized from the glassy state. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44(22), 3200-3214.
- Ling, X., & Spruiell, J.E. (2006b). Analysis of the complex thermal behavior of poly(L-

lactic acid) film. II. Samples crystallized from the melt. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44(23), 3378-3391.

Ljungberg, N., & Wesslen, B. (2002). The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 86(5), 1227-1234.

Ljungberg, N., Andersson, T., & Wesslen, B. (2003a). Film extrusion and film weldability of poly(lactic acid) plasticized with triacetine and tributyl citrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 88(14), 3239-3247.

Ljungberg, N., Andersson, T., & Wesslen, B. (2003b). Tributyl citrate oligomers as plasticizers for PLA: thermo-mechanical film properties and aging. *Polymer*, 44, 7679-7688.

Ljungberg, N., & Wesslen, B. (2004). Thermomechanical film properties and aging of blends of poly(lactic acid) and malonate oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5), 2140-2149.

Ljungberg, N., Colombini, D., & Wesslen, B. (2005). Plasticization of poly(lactic acid) with oligomeric malonate esteramides: dynamic mechanical and thermal film properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(4), 992-1002.

Ljungberg, N., & Wesslen, B. (2005). Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films. *Biomacromolecules*, 6(3), 1789-1796.

Lo, H., Kadiyala, S., Guggino, S.E., & Leong, K.W. (1994). Biodegradable foams for cell transplantation. *Materials Research Society Symposia Proceedings*, 331, 41-46.

Lopez-Periago, A., Garcia-Gonzalez, C.A., & Domingo, C. (2009). Solvent and thermal induced crystallization of poly-L-lactic acid in supercritical CO₂ medium. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(1), 291-300.

Lutfor, S.S., Wan, Z., Wan, Y., Zaki, A. R., Mansor, A., & Jelas, H. (2000). Kinetics and Mechanism of Free Radical Grafting of Methyl Acrylate onto Sago Starch. *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 784-791.

Ma, C.-Y., & Han, C.D. (1982). Measurements of the viscosities of mixtures of thermoplastic resin and fluorocarbon blowing agents. *Journal of Cellular Plastics*, 18, 361-370.

Mahendrasingam, A., Blundell, D.J., Parton, M., Wright, A.K., Rasburn, J., Narayanan, T., & Fuller, W. (2005). Time resolved study of oriented crystallisation of poly(lactic acid) during rapid tensile deformation. *Polymer*, 46(16), 6009-6015.

Malkin, A.Y., Beghishev, V.P., Keapin, I. A., & Bolgov, S.A. (1984). General treatment of polymer crystallization kinetics. Part 1. TA new macrokinetic equation and its experimental verification. *Polymer Engineering and Science*, 24-18, 1396-1401.

Mani, R., Bhattacharya, M., & Tang, J. (1999). Functionalization of Polyesters with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 37, 1693-1702.

Mano, J.F., Wang, Y., Viana, J.C., Denchev, Z., & Oliveira, M.J. (2004). Cold crystallization of PLLA studied by simultaneous SAXS and WAXS. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(10), 910-915.

Martin, O., & Avérous, L. (2001). Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42, 6209-6219.

Mathew, A.P, Oksman, K., & Sain, M. (2006). The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 300-310.

Mathieu, L.M., Montjovent, M.-O., Bourban, P.-E., Pioletti, D.P., & Manson, J.-A.E. (2005). Bioresorbable composites prepared by supercritical fluid foaming. *Journal of Biomedical Materials Research. A.*, 75(1), 89-97.

Matuana, L.M., Park, C.B., & Balatinecz, J.J. (1997). Processing and cell morphology relationship for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites. *Polymer Engineering and Science*, 37(7), 1137-1147.

Matuana, L.M., (2008). Solid state microcellular foamed poly(lactic acid). Morphology and property characterization. *Bioresource Technology*, 99, 3643-3650.

McHugh, A.J., (1982). Mechanism of flow induced crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 22-1, 15-26.

McHugh, A.J., Guy, R.K., & Tree, D.A. (1993). Extensional flow-induced crystallization of a polyethylene melt. *Colloid Polymer Science*, 271, 629-645.

McHugh, A.J., Kohler, W.H., & Shrikhande, P. (2004). Modelling of flow-enhanced crystallisation in fibre spinning. *Plastics, Rubbers and Composites*, 33(9/10), 377-382.

Messé, L., Pézolet, M., & Prud'homme, R.E. (2001). Molecular relaxation study of polystyrene: influence of temperature, draw rate and molecular weight. *Polymer*, 42, 563.

Migliaresi, C., Cohn, D., De Lollis, A., & Fambri, L. (1991). Dynamic mechanical and calorimetric analysis of compression-molded (PLLA) of different molecular weights: Effects of thermal treatments. *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 83-95.

Mihai, M. (2005). *Mousse obtenue par extrusion du mélange amidon thermoplastique/polystyrène*, M.Sc.A, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada.

Mitomo, H., Kaneda, A., Quynh, T.M., Nagasawa, N., & Yoshii, F. (2005). Improvement of heat stability of poly(L-lactic acid) by radiation-induced crosslinking. *Polymer*, 46(13), 4695-4703.

Mizoguchi, K., Hirose, T., Naito, Y., & Kamiya, Y. (1987). CO₂-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Polymer*, 28, 1298.

Münstedt, H. (1980). Dependence of the elongational behavior of polystyrene melts on molecular weight and molecular weight distribution. *Journal of Rheology*, 24, 847.

Münstedt, H., Kurzbeck, S., & Stange, J. (2006). Advances in film blowing, thermoforming and foaming by using long-chain branched polymers. *Macromolecular Symposia*, 245, 181.

Naguib, H.E., Park, C.B., & Song, S.W. (2005). Effect of supercritical gas on crystallization of linear and branched PP with foaming additives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6685-6691.

Nakamura, K., Katayama, K., & Amano, T. (1973). Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers: Consideration of isokinetic conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 17, 1031-1041.

Nam, Y.S., Yoon, J.J., & Prak, T.G. (2002). A novel fabrication method of macroporous biodegradable polymer scaffolds using gas foaming salt as a porogen additive. *Journal of Biomedical Material Research*, 53(1), 1-7.

Nam, J.Y., Ray, S.S., & Okamoto, M. (2003). Crystallisation behavior and morphology of biodegradable polylactide / layered silicate nanocomposite. *Macromolecules*, 36(19), 7126-7131.

Oliveira, N.S., Oliveira, J., Gomes, T., Ferreira, A., Dorgan, J., & Marrucho, I. M. (2004). Gas sorption in poly(lactic acid) and packaging materials. *Fluid Phase Equilibria*, 222-223, 317-324.

Oliveira, N.S., Goncalves, C.M., Coutinho, J.A.P., Ferreira, A., Dorgan, J., & Marrucho, I.M. (2006). Carbon dioxide, ethylene and water vapor sorption in poly(lactic acid). *Fluid Phase Equilibria*, 250(1-2), 116-124.

Oliveira, N.S., Dorgan, J., Coutinho, J.A.P., Ferreira, A., Daridon, J.L., & Marrucho, I. M. (2007). Gas solubility of carbon dioxide in Poly(lactic acid) at high pressures: thermal treatment effect. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 45(5), 616-625.

Olmsted, P.D., Poon, W.C.K., Mcleish, T.C.B., Terrill, N.J., & Ryan, A.J. (1998). Spinodal-assisted crystallization in polymer melts. *Physical Review Letters*, 81, 373-376.

Ou, X., & Cakmak, M. (2008). Influence of biaxial stretching mode on the crystalline texture in polylactic acid films. *Polymer*, 49(24), 5344-5352.

Ozawa, T. (1971). Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 12 (3), 150.

Painter, P.C., & Coleman, M.M. (2008). *Essentials of Polymer Science and Engineering*, DEStech Publications, Inc. 542 p.

Palade, L.-I., Lehermeier, H., & Dorgan, J.R. (2001). Melt rheology of high *l*-content poly(lactic acid), *Macromolecules*, 34, 1384-1390.

Pan, H., & Sun, X.S. (2003). Effects of moisture contents and extrusion parameters on tensile strength of starch and poly(lactic acid) blends. *Applied Engineering in Agriculture*, 19(5), 573-579.

Pan, P., Kai, W., Zhu, Bo., Dong, T., & Inoue, Y. (2007). Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): Molecular weight dependence. *Macromolecules*, 40, 6898-6905.

Park, C.B., Baldwin, D.F., & Suh, N.P. (1995). Effect of Pressure Drop Rate on Cell Nucleation. I. Continuous Processing of Microcellular Polymers. *Polymer Engineering and Science*, 35-5, 432-440.

Park, C.B., Liu, Y., & Naguib, H.E. (1999). Challenge to forty-fold expansion of biodegradable polyester foams using carbon dioxide as blowing agent. *Cellular Polymers*, 18(6), 367-384.

Park, J.W., Im, S.S., Kim, S.H., & Kim, Y.H. (2000). Biodegradable polymer blends of poly(L-lactic acid) and gelatinized starch. *Polymer Engineering and Science*, 40(12), 2539-2550.

Park, J.W., Doi, Y., & Iwata, T. (2004). Uniaxial drawing and mechanical properties of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]/poly(L-lactic acid) blends. *Biomacromolecules*, 5, 1557-1566.

Patel, R.M., & Spruiell, R.J. (1991). Crystallization kinetics during polymer processing. Analysis and available approaches. *Polymer Engineering and Science*, 31-10, 730-738.

Perego, G., Cella, G.D., & Bastioli, C. (1996). Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(1), 37-43.

Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, 47(13), 4676-4682.

Pillin, I., Montrelay, N., Bourmaud, A., & Grohens, Y. (2008). Effect of thermo-mechanical cycles on the physico-chemical properties of poly(lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 93(2), 321-328.

Pluta, M., Galesky, A., Alexandre, M., Paul, M.A., & Dubois, P. (2002). Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites and Microcomposites Prepared by Melt Blending: Structure and some Physical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 1497-1506.

Pluta, M. (2004). Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer*, 45, 8239-8251.

Preechawong, D., Peesan, M., Supaphol, P., & Rujiravanit, R. (2005). Preparation and characterization of starch/poly(l-lactic acid) hybrid foams. *Carbohydrate Polymers*, 59(3), 329-337.

Ramkumar, D.H.S., & Bhattacharya M. (1998). Steady shear and dynamic properties of biodegradable polyesters. *Polymer Engineering and Science*, 38(9), 1426-1435.

Ramesh, N.S., & Malwitz, N. (1999). A Non-Isothermal Model to Study The Influence of blowing Agent Concentration on Polymer Viscosity and Gas Diffusivity in Thermoplastic Foam Extrusion. *Journal of Cellular Plastics*, 35, 199-209.

Randall, J.R., Cink, K., & Smith, J.C. (2005). *Branched polylactide acid polymers and method for preparing same*. Brevet américain US2005/022480. Washington, D.C.: U.S. Patent and Trademark Office.

Ray, S.S., Maiti, P., Okamoto, M., Yamada, K., & Ueda, K. (2002a). New Polylactide Layered Silicate Nanocomposites. 1. Preparation, Characterization, and Properties. *Macromolecules*, 35, 3104-3110.

Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Fujimoto, Y., Ogami, A., & Ueda, K. (2002b). New polylactide / layered silicate nanocomposites 5. Designing of materials with desired properties. *Polymer*, 44, 6633-6646.

Ray, S.S., & Okamoto, M. (2003a). New Polylactide Layered / Silicate Nanocomposites 6. Melt Rheology and Foam Processing. *Macromolecular Materials Engineering*, 288, 936-944.

Ray, S.S., & Okamoto, M. (2003b). Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites. Opening a new dimension for plastics and composites. *Macromolecular Rapid Communication*, 24(14), 815-840.

Reignier, J., Gendron, R., & Champagne, M.F. (2007). Extrusion Foaming of Poly(Lactic acid) Blown with CO₂ : Toward 100% Green Material. *Cellular Polymers*, 26-2, 83.

Reignier, J., Tatibouët, J., & Gendron, R. (2009). Effect of dissolved CO₂ on the glass transition and crystallization of PLA as probed by ultrasonic measurements. *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 1345-1355.

Ren, J., Wang, Q.-F., Gu, S.-Y., Zhang, N.-W., & Ren, T.-B. (2006). Chain-linked lactic acid polymers by benzene diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(3), 1045-1049.

Ruengphrathuengsuka, W. (1992). *Bubble nucleation and growth dynamics in polymer melts*. Ph. D. Dissertation. Chem. Eng. Department, Texas A&M University.

Ruogu, L., Bin, Y., & Chixing, Z. (2007). Isothermal cold crystallization kinetics of polylactide/nucleating agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 310-317.

Ryu, D.S., Inoue, T., & Osaki, K. (1998). A birefringence study of polymer crystallization in the process of elongation of films. *Polymer*, 39(12), 2515-2520.

Salem, D.R. (1994). Crystallization during hot-drawing of poly(ethylene terephthalate) film: influence of temperature on strain-rate/draw-time superposition. *Polymer*, 35(4), 771-776.

Sarazin, P., Virgilio, N., & Favis, B.D. (2006). Influence of porous morphology on the in vitro degradation and mechanical properties of poly(L-lactic acid) disks. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 1039-1047.

Sato, Y. (2000). *The 21st Japan Symposium on Thermophysical Properties*, Nagoya, 196-198.

Sawai, D., Takahashi, K., Sasashige, A., Kanamoto, T., & Hyon, S.-H. (2003). Preparation of oriented β -form poly(L lactic acid) by solid-state coextrusion: Effect of extrusion variables. *Macromolecules*, 36, 3601-3605.

Sawai, D., Yokoyama, T., Kanamoto, T., Sungil, M., Hyon, S.-H., & Myasnikova, L.P. (2006). Crystal transformation and development of tensile properties upon drawing of poly(L-lactic acid) by solid-state coextrusion: Effects of molecular weights. *Macromolecular Symposia*, 242, 93-103.

Schultz, J., & Petermann, J. (1984). Transmission electron microscope observations of fibrillar-to-lamellar transformations in melt drawn polymers. I. Isotactic polypropylene.

Journal of Colloidal Polymer Science, 262, 294.

Schultz, J. (2001) *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers*, New-York, Oxford University Press, Inc., 304p.

Schultz, Z.M., Lin, J.S., Hendricks, R.W., Petermann, J., & Gohil, R.M. (1981). Annealing of propylene films crystallized from a highly extended melt. *Journal of Polymer Science Polymer Physics Edition*, 19, 609-620.

Schwach, E., & Avérous, L. (2004). Starch-based biodegradable blends: morphology and interface properties. *Polymer International*, 53, 2115-2124.

Šesták, J., & Berggren, G. (1971). Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochemica Acta*, 3(1), 1-12.

Shafi, M.A., Lee, J.G., & Flumerfelt, R.W. (1996). Prediction of cellular structure in free expansion polymer foaming process. *Polymer Engineering and Science*, 36(14), 1950-1959.

Sheridan, M.H., Shea, L.D., Peters, M.C., & Mooney, D.J. (2000). Bioabsorbable polymer scaffolds for tissue engineering capable of sustained growth factor delivery. *Journal of Controlled Release*, 64, 91-102.

Sheth, M., Dave, V., Gross, R.A., & McCarthy, S.P. (1995). Biodegradable polymer blends of polylactic acid (PLA) and polyethylene glycol (PEG). *Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers*, 53rd, Boston, Vol. 2, 1829-33.

Shieh, Y.T., & Liu, G.L. (2007). Temperature-modulated differential scanning calorimetry studies on the origin of double melting peaks in isothermally melt-crystallized poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 45(4), 466-474.

Sifleet, W.L., Dinos, N., & Collier, J.R. (1971). Unsteady-state heat transfer in a crystallizing polymer. *Polymer Engineering and Science*, 13(10), 10-16.

Smith, P.B., Leugers, A., Kang, S., Hsu, S.L., & Yang, X. (2001a). An analysis of the correlation between structural anisotropy and dimensional stability for drawn poly(lactic acid) films. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(10), 2497-2505.

Smith, P.B., Leugers, A., Kang, S., Yang, X., & Hsu, S.L. (2001b). Raman characterization of orientation in Poly(lactic acid) films. *Macromolecular Symposia*, 175, 81-94.

Södergård, A., & Näsman, J.H. (1996). Melt stability study of various types of poly(L-lacyide). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 732-735.

Sperling, L.H. (2006). *Introduction to physical polymer science* (4^{mc} edition), New Jersey: Hoboken, John Wiley & Sons Inc., 866p.

Stein, R.S., & Powers, J. (2006). *Topics in Polymer Physics*, Imperial College Press, 432p.

Stoclet, G., Elkoun, S., Miri, V., Seguela, R., & Lefebvre, J.-M. (2007). Crystallization and mechanical properties of poly(DL-lactide)-based blown films. *International Polymer Processing*, 22(5), 385-388.

Storks, K.H. (1939). *Journal of American Chemistry Society*, 60, 1753.

Strobl, G. (2006). Crystallization and melting of bulk polymers: new observations, conclusions and a thermodynamic scheme. *Progress in Polymer Science*, 31, 398-442.

Takada, M., Tanigaki, M., & Ohshima, M. (2001). Effects of CO₂ on Crystallization Kinetics of Polypropylene. *Polymer Engineering and Science*, 41-11, 1938.

Takada, M., & Ohshima, M. (2003). Effect of CO₂ on Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, 43-2, 479.

Takada, M., Hasegawa, S., & Ohshima, M. (2004). Crystallization kinetics of poly(L-lactide) in contact with pressurized CO₂. *Polymer Engineering and Science*, 44-1.

Takayanagi, M., & Kusumoto, N. (1959). *Kogyo Kagaku Zasshi*, 62, 587.

Tan V., & Gogos, C.G. (1976). Flow-induced crystallization of linear polyethylene above its normal melting point. *Polymer Engineering and Science*, 16(7), 512-525.

Tanaka, M., & Young, R.J. (2006). Molecular Orientation Distributions in Uniaxially Oriented Poly(L-lactic acid) Films Determined by Polarized Raman Spectroscopy. *Macromolecules*, 39(9), 3312-3321.

Throne, J.L. (1996). *Thermoplastic Foams*. Hinckley-Ohio, Sherwood Publishers, 694p.

Tomlins, P.E. (1997). Crystallization kinetics in polymer melts. *Report: National Physical Laboratory Center for Materials Measurements and Technology*. 34p.

Tsuji, H., Okino, R., Daimon, H., & Fujie, K. (2006a). Water vapour permeability of polylactides: effects of molecular characteristics and crystallinity. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(5), 2245-2252.

Tsuji, H., Takai, H., & Saha, S.K. (2006b). Isothermal and non isothermal crystallization behavior of PLLA: effects of stereocomplex as nucleating agent. *Polymer*, 47. 3826-3837.

Tuominen, J., Kylma, J., & Seppala, J. (2002). Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2'-bis(2-oxazoline). *Polymer*, 43(1), 3-10.

Urbanovici, E., & Segal, E. (1990). New formal relationships to describe the kinetics of crystallization. *Thermochimica Acta*, 171, 87-94.

Urbanovici, E., Schneider, H.A., Brizzolara, D., & Cantow, H.J. (1996). Isothermal Melt Crystallization Kinetic of Poly(L-lactic acid). *Journal of Thermal Analysis*, 47, 931-939.

Varma, P., Lofgren, E.A., & Jabarin, S.A. (1998). Properties and kinetics of thermally crystallized oriented poly(ethylene terephthalate). I: kinetics of crystallization. *Polymer Engineering and Science*, 38(2), 237-244.

Villalobos, M., Awojulu, A., Greeley, T., Turco, G., & Deeter, G. (2006). Oligomeric chain-extendors for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy*, 31, 3227-3234.

Vink, E.T.H., Glassner, D.A., Kolstad, J.J., Wooley, R.J., & O'Connor, R.P. (2007). The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production. *Industrial Biotechnology*, 3(1), 58-81.

Walker, T.A., Frankowski, D.J., & Spontak, R.J. (2008). Thermodynamics and Kinetic Processes of Polymer Blends and Block Copolymers in the Presence of Pressurized Carbon Dioxide. *Advanced Materials*. 20, 879-898.

Wang, H., Sun, X., & Seib, P. (2001a). Strengthening blends of PLA and Starch with methylenediphenyle diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 1761-1767.

Wang, H., Sun, X., & Seib, P. (2001b). Mechanical properties of PLA and wheat starch blends with méthylènediphényle diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1257-1262.

Wang, X.L., Yang, K.K., & Wang, Y.Z. (2003). Properties of starch blends with biodegradable polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Review*, C43-3, 385-409.

Wang, W., & Mano, J.F. (2005). Role of thermal history on the thermal behavior of poly(L-lactic acid) studied by DSC and optical microscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 80, 171-175.

Wang, X., Kumar, V., & Li, W. (2007). Low density sub-critical CO₂-blown solid-state PLA foams. *Cellular Polymers*, 26(1), 11-35.

Watanabe, K., Suzuki, T., Masubuchi, Y., Taniguchi, T., Takimoto, J., & Koyama, K. (2003). Crystallization kinetics of polypropylene under high pressure and steady shear flow. *Polymer*, 44, 5843-5849.

Willett, J.L., & Shrongen, R.L. (2002). Processing and properties of extruded starch / polymer foams. *Polymer*, 43, 5935-5947.

Willett, J.L., & Finkenstadt, V.L. (2003). Preparation of Starch – Graft – Polyacrylamide Copolymers by Reactive Extrusion. *Polymer Engineering and Science*, 43, 1666-1674.

Williams, M.L., Landel, R.F., & Ferry, J.D. (1995). The temperature dependence of relaxation mechanism in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3707.

Wong, Y.S., Stachurski, Z.H., & Venkatraman, S.S. (2008). Orientation and structure development in poly(lactide) under uniaxial deformation. *Acta Materialia*, 56, 5083-5090.

Wu, C-S. (2005). Improving polylactide / starch biocomposites by grafting polylactides with acrylic acid: Characterization and Biodegradability assessments. *Macromolecular Bioscience*, 5, 352-361.

Wünsch, J.R. (2000). *Polystyrene: Synthesis, Production and Applications*, Rapra Technology Limited, iSmithers Rapra Publishing, 170 pages.

Xanthos, M., Dey, S.K., Zhang, Q., & Quintans, J. (2000). Parameters affecting extrusion foaming of PET by gas injection. *Journal of Cellular Plastics*, 36(2), 102-111.

Xanthos, M., & Young, M-W. (2001). Reactive modification of polyethylene terephthalate with polyepoxides. *Polymer Engineering and Science*, 41(4), 643-655.

Xanthos, M., Wan, C., Dhavalikar, R., Karayannidis, G.P., & Bikiaris, D.N. (2004). Identification of rheological and structural characteristics of foamable poly(ethylene terephthalate) by reactive extrusion. *Polymer International*, 53, 1161-1168.

Xiao, H., Lu, W., & Yeh, J. (2009). Effect of plasticizer on the crystallization behavior of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.29955.

Xu, Q., Ren, X., Chang, Y., Wang, J., Yu, L., & Dean, K. (2004). Generation of microcellular biodegradable polycaprolactone foams in supercritical carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 593-597.

Xu, Q., Peng, Q., Ni, W., Hou, Z., Li, J., & Yu, L. (2006). Study of different effect on foaming process of biodegradable Bionolle in supercritical carbon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2901-2906.

Yamaguchi, M., & Suzuki, K.-I. (2001). Rheological properties and foam processability for blends of linear and crosslinked polymer blends. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*, 39(18), 2159.

Yamane, H., Sasai, K., & Takano, M. (2004). Poly(d-lactic acid) as a rheological modifier of poly(l-lactic acid): shear and biaxial extensional flow behavior. *Journal of Rheology*, 48(3), 599-609.

Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Sugimoto, Y., & Nakafuku, C. (2004). Thermal Analysis of Double Melting Behavior of Poly(L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 25-32.

Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Iura, K., Ono, Y., Dan, Y., & Takahashi K. (2006). Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). *Polymer*, 47(21), 7554-7563.

Yasuniwa, M., Iura, K., & Dan, Y. (2007). Melting behavior of poly(L-lactic acid): Effects of crystallization temperature and time. *Polymer*, 48(18), 5398-5407.

Yasuniwa, M., Sakamo, K., Ono, Y., & Kawahara, W. (2008). Melting behavior of poly(L-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process. *Polymer*, 49(7), 1943-1951.

Yeh, G.S.Y., & Geil, P.H. (1967). Crystallization of poly(ethylene terephthalate) from the glass amorphous state. *Journal of Macromolecular Science Part B*, 1, 235-249.

Yeh, J., Huang, C., Chai, W., & Chen, K. (2009). Plasticized properties of poly (lactic acid) and triacetine blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(5), 2757-2763.

Yilmazer, U., Xanthos, M., Bayram, G., & Tan, V. (2000). Viscoelastic characteristics of chain extended/branched and linear polyethylene terephthalate resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 3171.

Yokohara, T., & Yamaguchi, M. (2008). Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *European Polymer Journal*, 44(3), 677-685.

Yoo, H.J., Shang, S.W., Cin, J.L., & Shekhtmeyster, J. (1993). Development of on-line melt flow monitor for polypropylene melt flow rate measurement. *SPE Antec - New Orleans, Technical Papers*, 39, 1444-1447.

- Yoon, D.Y., & Flory, P.J. (1979). Organization of the macromolecules in the condensed phase. *Faraday Discussions of the Royal Society of Chemistry*, 68, 288.
- Yu, L., Liu, H., Dean, K., & Chen, L. (2008a). Cold crystallization and postmelting crystallization of PLA plasticized by compressed carbon dioxide. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 46(23), 2630-2636.
- Yu, L., Liu, H., Xie, F., Chen, L., & Li, X. (2008b). Effect of annealing and orientation on microstructures and mechanical properties of polylactic acid. *Polymer Engineering and Science*, 634-641.
- Zhai, W., Yu, J. Ma, W., & He, J. (2007). Influence of Long-Chain Branching on the Crystallization and Melting Behavior of Polycarbonates in Supercritical CO₂. *Macromolecules*. 40, 73-80.
- Zhang, J., Jiang, L., & Zhu, L. (2006). Morphology and properties of soy protein and polylactide blends. *Biomacromolecules*, 7, 1551-1561.
- Zhang, J.F., & Sun, X. (2004a). Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules*, 5, 1446-1451.
- Zhang, J.F., & Sun, X. (2004b). Physical Characterization of Coupled Poly(lactic acid) / Starch / Maleic Anhydride Blends Plasticized by Acetyl Triethyl Citrate. *Macromolecular Bioscience*, 4, 1053-1060.

Zhang, J.F., & Sun, X. (2004c). Mechanical properties and crystallization behavior of poly(lactic acid) blended with dendritic hyperbranched polymer. *Polymer International*, 53(6), 716-722.

Zhang, J.F., & Sun, X. (2007a). Biodegradable foams of poly(lactic acid)-starch. I. Extrusion condition and cellular size distribution. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 857-862.

Zhang, J.F., & Sun, X. (2007b). Biodegradable foams of poly(lactic acid)-starch. II. Cellular structure and water resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 3058-3062.

Zhang, Z., Nawaby, A.V., & Day, M. (2003). CO₂-delayed crystallization of isotactic polypropylene: A kinetic study. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 1518-1525.

Zhong, W., Ge, J., Gu, Z., Li, W., Chen, X., Zang, Y., & Yang, Y. (1999). Chain extending of low molecular weight poly(lactic acid) with methylene diphenyl diisocyanate. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 2546-2551.