

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI DE LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT : Sciences de la Matière



Domaine : Sciences de la matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux

Mémoire de Master

Par :

Fatima Choukaba

Thème

Caractérisation des matériaux polymères par analyse thermique

Soutenu publiquement le : 10-07-2021 devant le jury composé de :

<i>Mr. Bouchenafa Mohamed</i>	<i>M.C.A</i>	<i>Président</i>
<i>Mr . kadiri Cheikh</i>	<i>M.C.B</i>	<i>Examinateur</i>
<i>Mr. Abdallah Abdelouahab</i>	<i>M.A.A</i>	<i>Rapporteur</i>

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Mes remerciements vont tout premièrement à Dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la puissance qu'il ma donnée durant tous ces années d'études.

Je suis très heureuse de témoigner ma profonde estime à mon encadreur Monsieur **Abdallah Abdelouahab**, je lui suis très reconnaissant pour sa patience et ses conseils pour le bon déroulement de ce travail et de bénéficier de ses compétences scientifiques

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur **Kadiri Cheikh** Maitre de conférences à l'université de laghouat

d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire. Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **Bouchenafa Mohamed** Maitre de conférences à l'université de laghouat pour l'intérêt qui 'ils ont porté à ma initiation à la recherche en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions

Nous remercions notre famille pour leurs aides durant nos études et leurs soutiens, pour que nous arrivions à ce merveilleux instant.

Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin, dans la réalisation de ce travail A tous un grand merci.

FATIMA

DEDICACE

Aux deux êtres qui me sont très cher, ceux qui ont fait que je sois ici aujourd'hui... Eh oui, **maman et mon papa**, vous qui m'avez élevé et éduqué... vous qui avez toujours été là pour moi et n'avez jamais cessé de croire à aucun mot ni aucune langue peut exprimer ma profonde gratitude à votre égard.

A ma deuxième mère mon père **Fatima et Mohammed Ben Debla**

Je remercie mon mari et mon soutien dans la vie **Bachir**

Et à la rose de ma vie ma fille **Maria**

A mes chères sœurs, **Zahra, Khadîdja et Rabia**

A mes chères frères **Mostafa, Soufyane et Abdallah**

Aux paussins de la famille annonciatrice **Nadir, Siradj, Adam, Nour Seen ,Wassim et Mortadha**

A ma famille et la famille de mon mari chacun en son nom

A ma meilleure amie **Naima et Kheira**

Et un salut spécial à ma belle sœur **Habib**

A tous mes camarades de classe et amis de ma classe un par un

A tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science. Et à tous ceux qui ont utilisé la science pour le bien. Et la prospérité de l'humanité

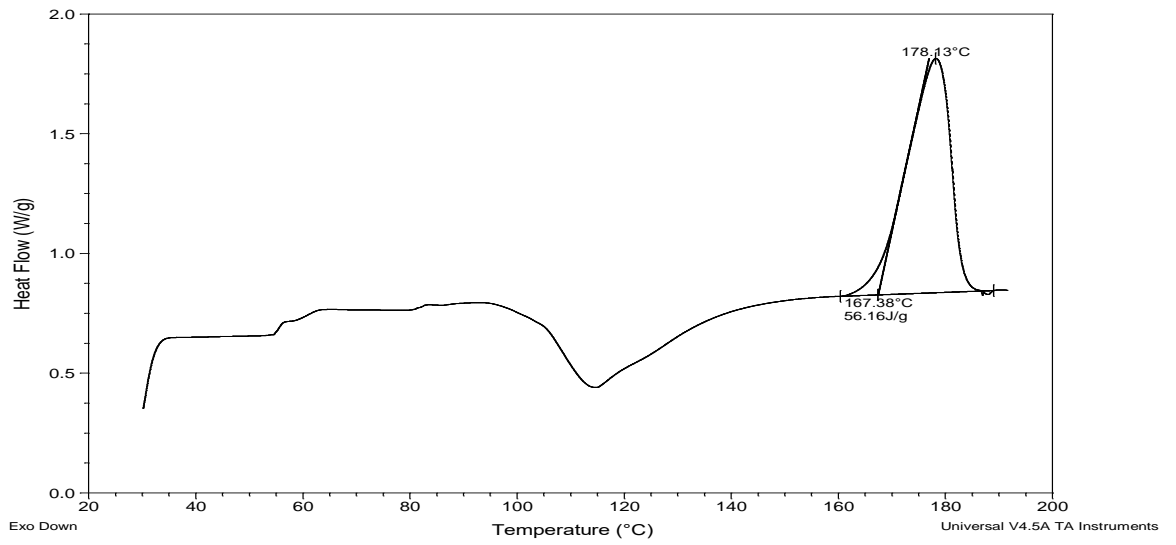
FATIMA

Table des matières

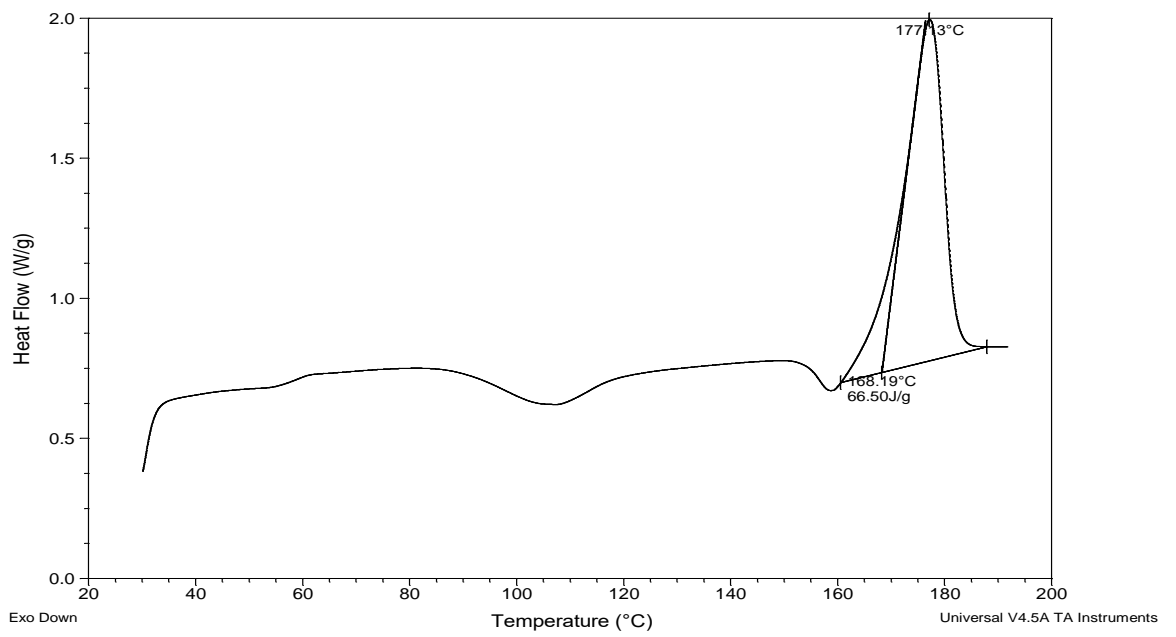


.....	1
Introduction Générale.....	1
Références	2
1. Définition :	3
2. Synthèse des polymères :	3
2.1. Polymérisation en chaine :	3
2.1.1. Polymérisation radicalaire :	4
2.1.2. Polymérisation cationique:	5
2.1.3. Polymérisation anionique :	5
2.2. Polycondensation (polymérisation par étapes) : [12]	6
3. Classification des polymères :	7
3.1. Type de polymères selon le comportement avec la température:	7
3.1.1. Polymères thermoplastiques :	7
3.1.3. Les élastomères thermoplastiques :	7
3.2 .Classification selon l'origine :	7
3.3. Classification selon leur nature chimique :	8
3.4. Classification selon leur domaine d'application :	8
3.5. Selon leur structure des chaines : (dimensionnalité) :	9
3.6. Selon les usages technologiques : On peut distinguer :	12
3.7. Selon l'importance économique :	12
4. Propriétés physiques des polymères :	12
4. 1.Propriétés optiques :	13
4. 2.Propriété thermiques :	13
4. 3.Propriétés électriques :	13
4. 4. Propriétés mécaniques :	14
5. Transition dans les polymères [28] :	15
5. 1.Introduction :	15

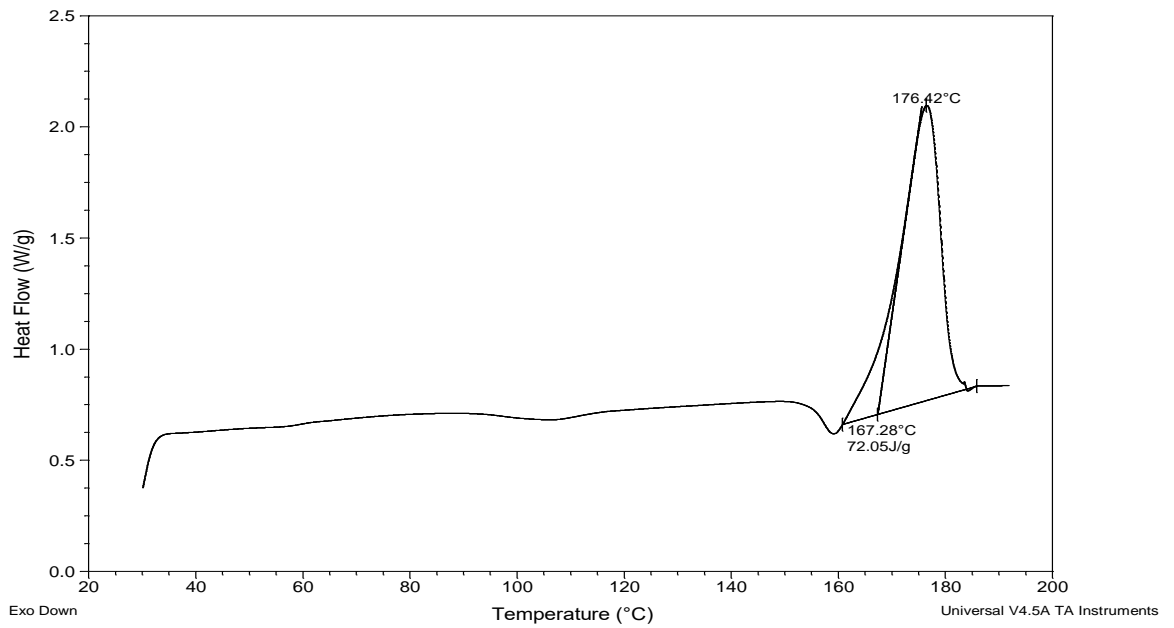
5.2. Transitions dans les polymères amorphes :	15
5.3. Transitions dans les polymères semi-cristallins :	15
6. Mesure de transitions de polymère :	15
7. Les Relaxations dans les polymères :	16
7.1. Relaxation en dessous de la transition vitreuse :	16
7.2. Relaxations au niveau de la transition vitreuse :	16
7.3. Relaxations au-dessus de la transition vitreuse :	16
8. Utilisation des polymères :	17
Références bibliographiques :	18
1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :	21
1.1. Qu'est-ce que la DSC :	21
2. Principe de mesure par DSC :	21
2.1. DSC par compensation de puissance:	22
2.2. la DSC à flux de chaleur :	22
3. Dilatométrie :	23
4. Le matériau étudié : le PLA.	24
5. Propriétés du PLA :	25
5.1. Propriétés rhéologiques :	25
5.2. Propriétés électriques :	25
5.3. Propriétés thermiques :	25
5.4. Propriétés mécaniques :	26
6. Les applications des PLA :	27
Références bibliographiques	28
1. Analyse thermique de PLA par calorimétrie différentielle :	31
1.1. Influence de la masse des échantillons sur les thermogrammes DSC :	31
1.1.1. Détermine la transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f :	33
1.1.2. Détermination d'enthalpie de fusion :	37
1.2. Influence de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes DSC :	39
1.2.1. Détermination d'enthalpie de fusion :	43
1.3. Etude de la cristallisation du PLA par DSC :	45
1.3.1. Détermination de la température et l'enthalpie de cristallisation :	46
1.3.2. Détermination d'enthalpie du fusion :	49



49



49



.....	50
La région de cristallisation comprend :	50
1 .3 .3 .Détermination de taux de cristallisation :	51
2 .La dilatométrie :	52
CONCLUSION	31

Liste des figures

No table of figures entries found.

Figure II. 1 :Principe de la DSC A droite la DSC a flux de chaleur A gauche la DSC a compensation de puissance 22

No table of figures entries found.

Nous allons étudier les thermogrammes que nous avons obtenu par DSC et qui sont représentés sur les figures. III.1, III.2, III.3 Ces courbes sont obtenues pour des masses d'échantillons du PLA de 6 mg, 10mg et 14mg..... 31

Nous allons étudier les thermogrammes que nous avons obtenu par DSC et qui sont représentés sur les figures. III.1, III.2, III.3 Ces courbes sont obtenues pour des masses d'échantillons du PLA de 6 mg, 10mg et 14mg..... 31

Figure. III. 32:Thermogramme de dilatométrie de transition vitreuse d'échantillon de PLA 53

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Le concept de polymère a moins d'un siècle, parce que pendant longtemps les chimistes n'ont pas admis qu'une molécule pouvait être très grosse. Un polymère est en effet une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [1].

Les polymères ainsi obtenus trouvent une grande application dans le domaine industriel. L'industrie se sert d'un certain nombre de procédés de polymérisation qui diffèrent les uns des autres par leurs conditions [2,3].

Le poly lactique acid (PLA) est un polymère biodégradable fabriqué à partir de ressources renouvelables qui peut être obtenu en faisant fermenter des sucres ou de l'amidon sous l'influence de bactéries qui fabriquent de l'acide lactique, puis nous passons par un nouveau processus de fermentation pour polymériser l'acide lactique

Le PLA est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques unes : comme le biomédical (fil de suture, capsule pour libération de principe actif, matériel chirurgical), sacs d'emballage, ustensiles ménagers ou dans le textile habillement [4].

Les applications la plus intéressantes du PLA sont celles dans le domaine biomédicale, d'où l'intérêt de caractériser les propriétés thermodynamique de ce matériau avant son utilisation in vivo.

Notre travail est structuré en trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous avons étudié les polymères, leur classification et leurs propriétés, ainsi que les différentes transitions et relaxation rencontrées.

Quant au deuxième chapitre, il a été consacré à l'étude des techniques expérimentales, en l'occurrence la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la dilatométrie. Les propriétés du matériau étudié (PLA) sont aussi représentées.

La dernière partie a été consacré aux résultats expérimentaux obtenus par les deux techniques et pour les différents échantillons, suivis des discussions.

Enfin, nous avons terminé par une conclusion générale.

Introduction Générale

Références

[1] Elaboration des polymères, matériaux pour l'ingénieur, Hermès, Paris (2000) P: 47.

[2] G.B.Bachman et coll., jour. Org.chem. (1977), P : 12,108.

[3]-R.K, Jenkins, N.R.Byrd et J.L Lister, journ appl. Poly. Science, (1976), 12, 2059.P : 120, 125.

[4] C. N. Cutter. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods, Meat Science, 74, 131–142, 2006.

Chapitre I :

Généralités sur les polymères

1. Définition :

Le mot « polymère » vient du grec poly signifiant plusieurs et « méros » parties ou unités. En effet un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes avec une unité de répétition. [1]

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un copolymère.[2]

2. Synthèse des polymères :

On distingue habituellement deux grandes méthodes de synthèse des polymères :

- Polymérisation en chaîne.
- Polycondensation (polymérisation par étapes).

2.1. Polymérisation en chaîne :

C'est une réaction au cours de laquelle une molécule monomère est additionnée sur un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si on appelle M^*n une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut-être

schématisée par : $M^*_n + M \rightarrow M^*_{n+1}$

Le point*indique le site d'un électron non apparié (qui n'entre pas dans une liaison covalente) se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, pour augmenter la taille de la chaîne. Un atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- L'initiation ;
- La propagation (ou croissance) ;
- La terminaison.

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères), on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- Polymérisation radicalaire ;
- Polymérisation ionique ;[3]

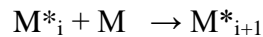
Il est d'usage, pour une polymérisation en chaîne, de distinguer les phases d'amorçage, de propagation et de terminaison, et de prendre également en compte les réactions de transfert.

La réaction d'amorçage consiste en l'activation du monomère M avec formation d'un centre actif primaire : $M \rightarrow M^*_1$

Dans la phase de propagation, la croissance de la macromolécule résulte de réaction successive de monomères sur le centre actif en croissance :



.....



∴



La phase de terminaison consiste en la désactivation de la chaîne en croissance avec perte simultanée d'un centre actif.[4]

2.1.1. Polymérisation radicalaire :

Elle suit un mécanisme de réaction en chaîne où l'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères.

La polymérisation radicalaire comporte plusieurs étapes : l'amorçage, la propagation, la terminaison de chaîne et des réactions secondaires....[5]

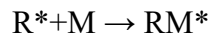
a) Amorçage : c'est la réaction de formation des radicaux libre R^* . Ceux-ci peuvent se produire par action de la chaleur ou de rayonnement divers, qui rompent des liaisons

Chapitre I : Généralités sur les polymères

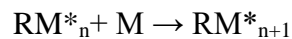
covalentes, soit dans le monomère lui-même, soit dans les molécules d'un amorceur ajouté au monomère dans le but de produire des radicaux libres :

Amorceur ou monomère $M \rightarrow R^*$

Une molécule de monomères' additionne sur le radical en donnant un autre radical :[6]



b) La propagation : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction fait en une fraction de seconde et ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, c'est la réaction de terminaison [7].



c) Terminaison :

La réaction de transfert limite la masse moléculaire des molécules de polymère, mais n'intervient pas en générale pour modifier la vitesse de la polymérisation, car la concentration en centres actifs demeure constante. On peut avoir terminaison par combinaison des radicaux [8].

2.1.2. Polymérisation cationique:

La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement.

Les monomères peuvent être :

Des oléfines fines (isobutylène).

Des éthers vinyliques $CH_2=CHOR$.

Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).[9]

2.1.3. Polymérisation anionique :

Une polymérisation par voie anionique [10,11] permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par:

Chapitre I : Généralités sur les polymères

- 1- une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes;
- 2- la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation) ; la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés ;
- 3- la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires

2.2. Polycondensation (polymérisation par étapes) : [12]

Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels. En polycondensation, la structure moléculaire se fait au départ de monomères di-ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation.

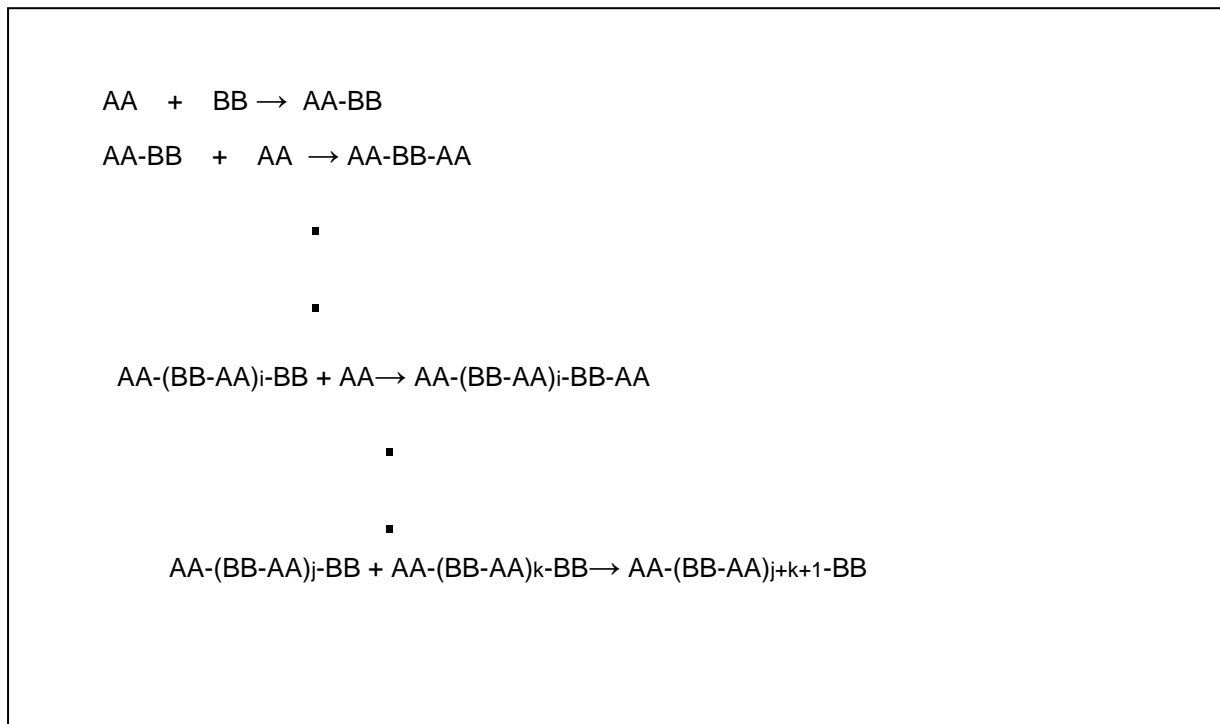


Figure I .1: Schéma d'une réaction de polycondensation [12].

Chaque groupement réactionnel de fin de chaîne conserve sa réactivité et l'édification des molécules de polycondensat se poursuit durant toute la durée de la réaction.

3. Classification des polymères :

3.1. Type de polymères selon le comportement avec la température:

3.1.1. Polymères thermoplastiques :

Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition. [13]

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires. [14]

3.1.2. Les thermodurcissables :

Les résines thermodurcissables sont des matières plastiques qui, au cours de leur mise en œuvre, subissent une transformation irréversible : d'un état généralement liquide ou pâteux, elles passent, par un traitement approprié (Action de chaleur, ou d'un agent chimique durcisseur) à un état solide permanent. Ce traitement s'appelle polymérisation ou réticulation. [15]

3.1.3. Les élastomères thermoplastiques :

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères (un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques) ou des copolymères (macromolécule constituée par deux ou plusieurs sortes de motifs monomères) et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité [16]

3.2 .Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

Chapitre I : Généralités sur les polymères

➤ **Polymères naturels :**

Ils sont issus des règnes végétal ou animal et leur importance est considérable. On peut mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. ;[17]

➤ **Polymères artificiels :**

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés ; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique ;[17]

➤ **Polymères synthétiques :**

Les molécules monomères qui permettent l'obtention de ces polymères n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par une synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels [18].

3.3. Classification selon leur nature chimique :

➤ **Polymères organiques :**

C'est la classe la plus riche, ils constituent la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyvinyliques, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes [19].

➤ **Polymères minéraux :**

Ils sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides polyphosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles [19].

➤ **Polymères mixtes :**

Ils sont doués de propriétés intéressantes dont la résistance thermique est de (300-350 °C) [19]

3.4. Classification selon leur domaine d'application :

Les polymères de grande diffusion (encore appelés **polymères de commodité**) : dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable [17]

Chapitre I : Généralités sur les polymères

- **Les polymères techniques** : ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus, aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals... font partie de cette famille [17]
- **Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction)** : présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie se trouvent les polymères conducteurs, photoactifs, thermostables, adhésifs, etc.[17]

3.5. Selon leur structure des chaînes : (dimensionnalité) :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés. [20]

➤ **Polymère Linéaire :**

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons par ponts hydrogène ou des liaisons de Vander Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la **température de transition vitreuse**.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La figure I.2 donne différents exemples de polymères linéaires :

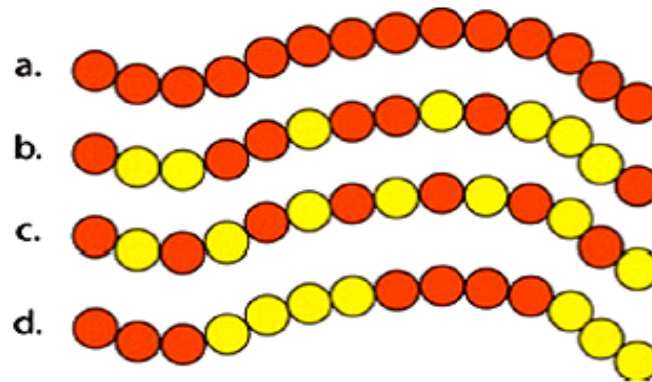


Figure I.2: Polymères linéaires.

- a)- Homopolymère. b)- Copolymère statistique, c)- Copolymère alterné,
d)- Copolymère séquencé

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères [21]

➤ **Polymères ramifiés :**

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. (Figure I.3) [21].

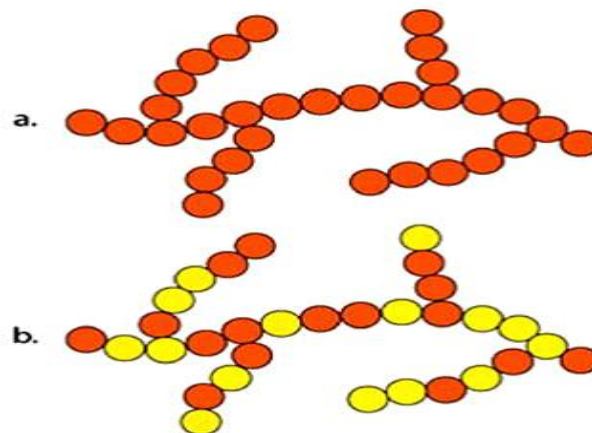


Figure I.3: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)

➤ Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (Figure I.4) . [21]

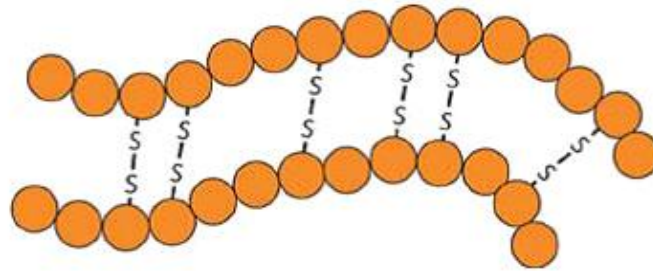


Figure I.4: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes

Polymères amorphes et polymères cristallisés :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie, équivalente à un liquide «figé», sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline (Figure I.5). [21]

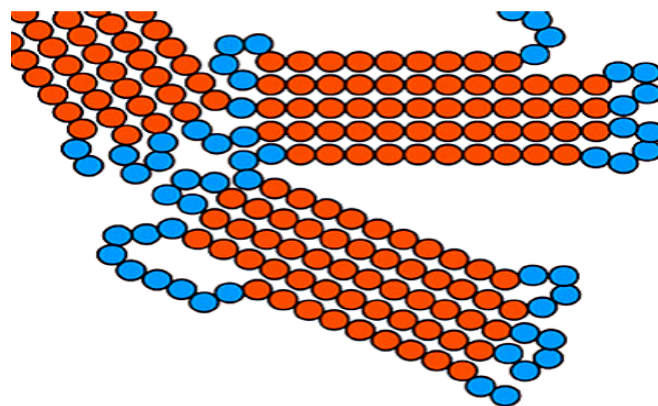


Figure I.5: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin

Chapitre I : Généralités sur les polymères

3.6. Selon les usages technologiques : On peut distinguer :

Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).

- **Les plastiques** : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- **Elastomères** : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.
- **Caoutchoucs synthétiques** : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.

Caoutchoucs naturels [22].

3.7. Selon l'importance économique :

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- **Polymères de grande diffusion** : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- **Polymères à hautes performances** : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- **Polymères techniques** : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène. [23].

4. Propriétés physiques des polymères :

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants.[24]

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est : **la masse volumique** :

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [25].

Chapitre I : Généralités sur les polymères

4. 1.Propriétés optiques :

La propriété optique d'intérêt pour la lumière visible est la transparence, c'est à dire l'absence de diffusion et d'absorption dans le visible. Seuls les amorphes sans additifs de résilience élastomères ni charges minérales peuvent être transparents : il ya quelques exceptions ou la nature chimique du renforçateur de choc a la même indice de réfraction que le polymère principal. On peut citer des copolymères MBS poly [méthacrylate Co butadiène Co styrène] de composition telle qu'ils aient l'indice du PVC des bouteilles qu'ils renforcent. Si certaines groupes chimiques absorbent la lumière, une coloration apparaît, jaune d'abord puis rouge à mesure que la longueur d'onde absorbée croît. D'une façon générale tous les polymères oxydés jaunissent, couleur qui modifie la teinte des produits artificiellement colorés par des pigments. [24]

4. 2.Propriété thermiques :

La conductibilité thermique est faible, quelques $0,1 \text{ w.k}^{-1}.\text{m}^{-1}$; Les polymères sont des isolants.

La capacité thermique à pression constante est de l'ordre du $\text{kJ. k}^{-1} .\text{kg}^{-1}$. Les variations importantes ne se manifestent que pour les semi cristallins au passage de la fusion. Au delà on réchauffe un liquide. La transition vitreuse par elle-même n'absorbe pas d'énergie, au delà c'est un liquide que l'on réchauffe. Toutes choses égales par ailleurs il est donc plus facile de (fondre) un amorphe lors d'un moulage, donc, il est plus rapide de refroidir un amorphe qu'un semi cristallin avec une conséquence sur la durée des cycles. Pour des températures identiques le moulage d'un polymère cristal liquide est également plus facile puisque la transition cristal liquide solide est moins énergétique que la transition liquide solide..[24]

4. 3.Propriétés électriques :

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Vander Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [26]

4. 4. Propriétés mécaniques :

.La résistance et la contrainte :

Les grandeurs caractéristiques permettant de comparer le comportement mécanique des différents matériaux sont :

.Contrainte au seuil d'écoulement σ_y : définie comme la contrainte en traction pour laquelle la pente de la courbe (σ - ϵ) s'annule pour la première fois

.La résistance en traction σ_m (ou contrainte maximale en traction) : Elle caractérise, comme son nom l'indique la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction

.Contrainte à x% d'allongement σ_x :

Définie comme la contrainte en traction pour laquelle la courbe (σ - ϵ) est décalée, par rapport à la courbe initialement linéaire, d'une distance correspondante à un allongement de x %.

.Contrainte à la rupture σ_b :

Elle est déterminée à la rupture de l'éprouvette (quand il n'y a pas de seuil d'écoulement et donc de contrainte correspondante ou qu'il n'est pas possible de déterminer la contrainte à x % d'allongement) .

.La résistance en flexion : Elle est calculée selon des normes et pour les thermoplastiques ductiles

.La résistance en compression σ_{cm} : Elle est mesurée sur des petites éprouvettes d'essai, pour limiter le risque de flambage, il est important de noter que la présence d'entailles et de petites fissures est moins importante dans ce type d'essai que dans l'essai de traction, puisque ces défauts morphologiques peuvent se fermer sous l'effet de pression. Pour cette raison, la résistance en compression des matériaux polymères est généralement plus élevée que la résistance en traction.

.La résistance en cisaillement τ_m : Elle peut être déterminée à partir des éprouvettes cylindriques, soumis à une sollicitation de torsion. Les déformations non homogènes des éprouvettes sont à éviter pendant l'essai. La résistance en cisaillement τ_m est généralement mieux définie à partir de la résistance en traction, en utilisant le critère de déformation de Haber Von Mises Henky .[27]

5. Transition dans les polymères [28] :

5.1. Introduction :

Dans le cas d'un polymère solide, à la température considérée, les courbes d'absorption présentent plusieurs maximums. On les désigne le plus fréquemment respectivement par les lettres α , β , γ .

Sur les courbes équifréquences, dans le sens des températures décroissantes, ces pics sont dus à des mouvements de segments polaires plus ou moins longs sur les chaînes principales et latérales.

5.2. Transitions dans les polymères amorphes :

Les deux pics de transition α et β correspondent aux deux mécanismes de relaxation diélectrique suivants :

Le pic α est lié à la transition vitreuse et apparaît au-dessus de la température de transition vitreuse T_g . Il est dû aux mouvements micro browniens de segments principaux de chaînes macromoléculaires.

Le pic β est lié aux mouvements d'orientation des dipôles élémentaires et peut donc se produire à basse température.

D'autres pics à basse température (pic γ) peuvent exister dans différents polymères avec des amplitudes différentes.

5.3. Transitions dans les polymères semi-cristallins :

Ces cas sont en général plus compliqués car les régions cristallines et amorphes participent aux phénomènes de relaxation. Là aussi, la transition vitreuse T_g donne un pic majeur

Le pic α à température la plus élevée est attribué à la phase cristalline.

Le second pic β est ici associé à la température de transition vitreuse.

Le troisième pic γ est attribué aux mouvements de rotation de groupements chimiques de faibles dimensions dans la phase amorphe.

6. Mesure de transitions de polymère :

De nombreux polymères présentent un ou plusieurs pics d'amortissement en mesure mécanique dynamique, en plus du pic associée à la température de transition vitreuse principale (T_g). Ces températures de transition sont aussi normalement détectées dans les mesures électriques, thermique, ainsi que dans les mesures magnétiques nucléaires.

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Dans quelques cas, les transitions secondaires ont une magnitude suffisamment grande pour être détectées par des ruptures de courbes de volume en fonction de la température ou par des mesures DTA. Ces transitions sont associées à différentes étapes des polymères.[29]

7. Les Relaxations dans les polymères :

7.1. Relaxation en dessous de la transition vitreuse :

Les relaxations qui se manifestent en dessous du domaine de la transition vitreuse, correspondent à des mouvements thermiquement activés, les énergies qui lui sont associées sont inférieures à 1eV . Les premières relaxations qui apparaissent à très basse température sont notées dans cet ordre ϵ, δ, γ , en se déplaçant vers les hautes températures. En se déplaçant vers les hautes températures. Elles sont associées à des mouvements simples de petits groupements latéraux peu volumineux, sans la participation de la chaîne principale [30,31,32]. Les premiers mouvements décrits dans la littérature, sont appelés vibrations torsionnelles, apparaissent ensuite les mouvements rotationnels. Le passage d'un type de mouvements à un autre est sous la dépendance de deux paramètres :

- L'enthalpie d'activation ΔH

- le moment d'inertie ($I_r = \sum m_i r_i^2$) ou m_i et la masse de l'atome i , qui se situe à une distance r_i , de l'axe de rotation [33].

7.2. Relaxations au niveau de la transition vitreuse :

Les mouvements cités jusqu'ici ne mettent en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbone. Cependant, les processus agissant au niveau de la transition vitreuse, font intervenir un nombre plus élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale de l'ordre de 40 à 50 [33]. La relaxation qui lui est associée est désignée par la relaxation α , dans le cas des mesures de pertes diélectriques ou des courants thermiquement stimulés.

Ces mouvements se caractérisent par des temps de relaxation τ , décrits par la loi d'Arrhenius. Ils se font par franchissement de barrière et par activation thermique [31].

7.3. Relaxations au-dessus de la transition vitreuse :

A un niveau plus élevé de température, l'agitation thermique de la macromolécule va vaincre les effets de l'attraction intermoléculaire et acquérir une autonomie de recouvrement par rapport aux molécules voisines. Le polymère s'approche alors de l'état liquide [33]. Il s'agit dans ce cas, d'un mouvement de toute la chaîne macromoléculaire. Pour certains polymères (Polyméthacrylate de méthyle, Polystyrène, ...) cette relaxation apparaît d'une manière franche

Chapitre I : Généralités sur les polymères

dans le cas de mesures des pertes mécaniques ou dans les spectres (CTS), R.F. Boyer [30] l'associe à la transition liquide-liquide bien que cette dernière fait l'objet de controverses.

8. Utilisation des polymères :

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc.... [34].

Chapitre I : Généralités sur les polymères

Références bibliographiques :

- [1]. S. Etienne, L. David, *Introduction à la physique des polymères*, 2^{ème} Edition, Dunod, (2002).
- [2]. O. Belaidi, mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2007.
- [3].P. Combette et I. Ernout, *physique des polymères tome I : Structure, Fabrication et emploi*. Hermann éditeurs (2005).
- [4].Jean Louis Halary et Françoise Lau prêtre, *De la macromolécule au matériau polymère :synthèse et propriétés des chaînes* .éditions belin(2006).
- [5].L'indispensable en polymères C.Chassnieux ,Bréal,2008
- [6].Champetier C., Buvet R., Neel J., Sigwalt P., *Chimie maromoléculaire I*. Hermann, Paris
- [7]. A. Ram; *Fundamentals of polymer engineering*; Ed. Plenum Press; Chapter 2; 14-28 (1997).
- [8].V.Potapovet et S.Tatarinchic, *chimie organique* édition Mir (1981) P : 16,163-167
- [9].J. Verdu; *Polymérisation sous rayonnement principes Techniques de l'ingénieur*, traité Plastiques et composites ; A M 3 043.
- [10].M. Szwarc, *Recent Adv. Anionic Polym.*, Proc. Int. Symp., (1987).
- [11].M. Van Beylen, S. Bywater, G. Smets, M. Szwarc, D. J. Worsfold, *Adv. Polym. Sci.*, 86,(1988).
- [12].J. P. Mercier and E. Maréchal. *Traité des matériaux tome 13: Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations*, Presses Polytechniques et universitaires Romandes,(1993).
- [13].Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.
- [14].*Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères* Cécile-Anne Naudin Ingénieur de l'école supérieure de chimie industrielle de lyon responsable de traités aux techniques de l'ingénieur.
- [15].J.Rietsch, B. Bouette. *The compression yield behaviour of polycarbonate over a wide*
- [16].Michel Fontanille, Yves Gnanou, *chimie et Physico-chimie des Polymères*

Chapitre I : Généralités sur les polymères

(cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 4-8, 2005

[17].M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 3ème édition, Dunod, Paris

[18].J.MC.Merry, *organique chemistry*, by Wordsworth, Inc (1984) P : 215.

[19].M.madkour, polymère, synthèse macromoléculaire, Tome1, office des publications universitaires, Alger, (1982), P : 2, 12,61-86.

[20] . DOC, Généralités sur les polymères, dspace.univ-biskra.dz:8080

[21]. DOC, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires 2009-2010 P. WEIS

[22].[En ligne]; disponible sur le site :[http://dspace.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/](http://dspace.univ-biskra.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf)

123456789/4326/3/chapitre%20%2001.pdf (10/6/2019).

[23].Dictionnaire électronique "Petit Robert".

[24] .M .Carrega , Matériaux industriels Matériaux polymères, Dunod ,paris,2000

[25].J. DorlotT, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'école polytechnique des matériaux, Juillet, (1995).

[26].Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot. Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.

[27].Z. Yousef et B. Abdenour «Etude de la diffusion d'eau dans un polymère expansé» mémoire de master, Université Amar Thelidji - *Laghouat*

[28]. Jeun-Claude dubois , propriétés diélectrique des plastiques, « Technique de l'ingénieur, traité plastique et composite»

[29].T.R. Crompton *Thermal Methods of Polymer Analysis*©2013, Smithers Rapra Technology Ltd

[30] .R. F. Boyer, *Encyclopédia of Polymer Sci*, J. Wiley - Sons (1977)

[31].A. Gourari Thèse de Doctorat d'état, USTHB, Alger (1995)

Chapitre I : Généralités sur les polymères

[32].J. Van-Turnhout, "Thermally Discharge of Polymer, Electrets", Elsevier (1978)

[33] .F. Rocaboy, "Comportement Thermique Des Polymères Synthétiques" Tome 1, Polymères à chaînes carbonées, Masionet (1972)

[34]. F. RENIERS, J.P. LICKES, Y. GEERTS, Cours de Chimie générale, (2002-2003). Site Internet : WWW.ULB.ac.be/Sciences

Chapitre II :
Technique expérimentales et
matériau étudié

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :

1.1. Qu'est-ce que la DSC :

Une calorimétrie différentielle à balayage ou DSC est une technique d'analyse qui examine comment la chaleur d'un matériau ou la capacité (C_p) est modifiée par la température. Un échantillon de masse connue est chauffé ou refroidi et les changements de sa capacité calorifique sont suivies comme des changements dans le flux thermique. Cela permet la détection des transitions telles que les fondus, transitions de verre, changements de phase et durcissement. A cause de cette flexibilité, puisque la plupart des matériaux présentent une sorte de transitions, la DSC est utilisée dans de nombreuses industries, y compris les produits pharmaceutiques, polymères, aliments, papier, impression, fabrication agriculture, semi conducteurs et électronique.[01]

2. Principe de mesure par DSC :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique de caractérisation in situ qui permet de mesurer le flux de chaleur qui se produit au cours du changement d'état accompagné par un échange d'énergie (chaleur absorbée ou dégagée) pendant un temps donné. Les mesures d'échange de chaleur sont délicates car il est difficile d'isoler un système. La mesure différentielle s'affranchit de ce problème puisqu'elle est différenciée par un témoin placé dans les mêmes conditions et subissent par conséquent les mêmes perturbations environnementales. Ceci engendre une nette amplification du signal détecté.[02]

L'équation de base de cette technique est la suivante (Gray, 1968) :[03]

$$dh/dt = dq/dt \quad (\text{II.1})$$

Avec :

dh/dt :chaleur libérée ou absorbée par l'échantillon (W)

dq/dt : puissance enregistrée par le calorimètre (W)

Il existe deux méthodes :

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

2.1. DSC par compensation de puissance:

Dans cette méthode, l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours différents mais dans la même enceinte calorifique. L'augmentation de la température des deux fours se fait simultanément avec la même quantité de calories. La différence des énergies absorbées ou dégagées par l'échantillon et la référence est mesurée. Lorsqu'une transition se passe, l'échantillon va absorber ou dégager d'avantage d'énergie. Un générateur de puissance compense cette différence d'énergie par rapport à la référence. C'est cette variation d'énergie qui est enregistrée en fonction du temps ou de la température [4].

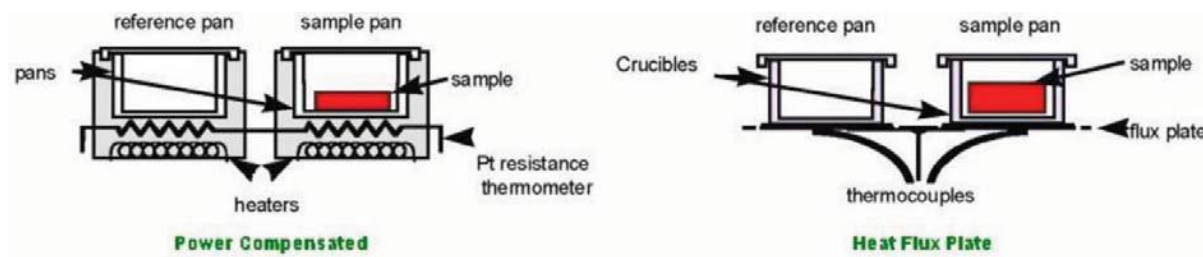


Figure II. 1: Principe de la DSC. A droite la DSC à flux de chaleur. A gauche la DSC à compensation de puissance

2.2. la DSC à flux de chaleur :

Dans cette méthode, l'échantillon et la référence sont placés dans un même four. Une sonde de platine permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Le signal température est ensuite converti en signal de puissance calorifique [4].

DSC à flux de chaleur :

- Un four (contact thermique)
- On a l'effet Seebeck : Mesure $T(\text{écha}) - (T \text{ réf})$ Contrôle le four

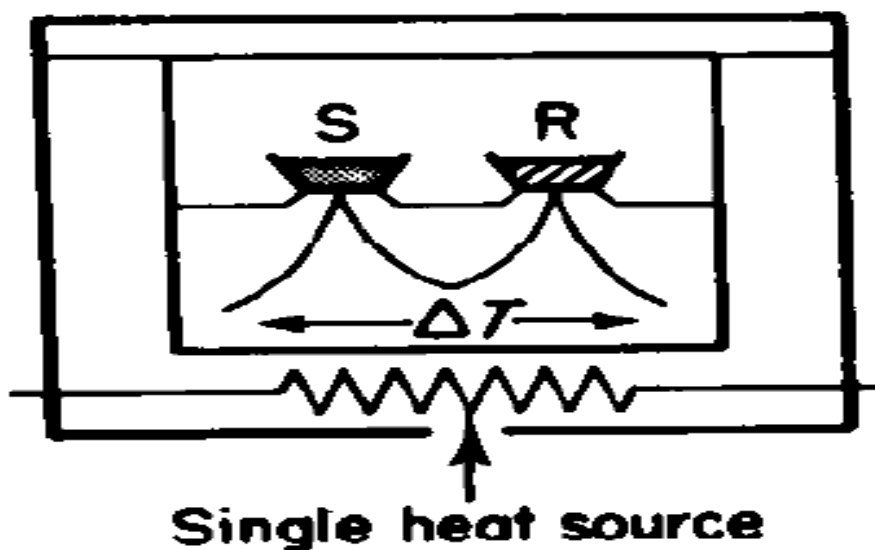


Figure II. 2: Appareil de DSC basé sur le flux de chaleur

3. Dilatométrie :

La dilatométrie ou l'analyse thermomécanique est une technique mesurant la déformation d'un échantillon sous contrainte non oscillatoire lorsqu'il est soumis à une programmation en température, sous atmosphère contrôlée.

Le dilatomètre permet de mesurer de façon précise les changements dimensionnels d'un échantillon en fonction de la température, du temps et de la nature de l'atmosphère.

Le dilatomètre est constitué d'un four et d'un capteur pour la mesure des variations de longueur. Le capteur, qui mesure en continu la position du palpeur reposant sur l'échantillon, est fondé sur un système électromagnétique de compensation de forces. Ce dispositif permet de solliciter l'échantillon avec des forces constantes. [6]

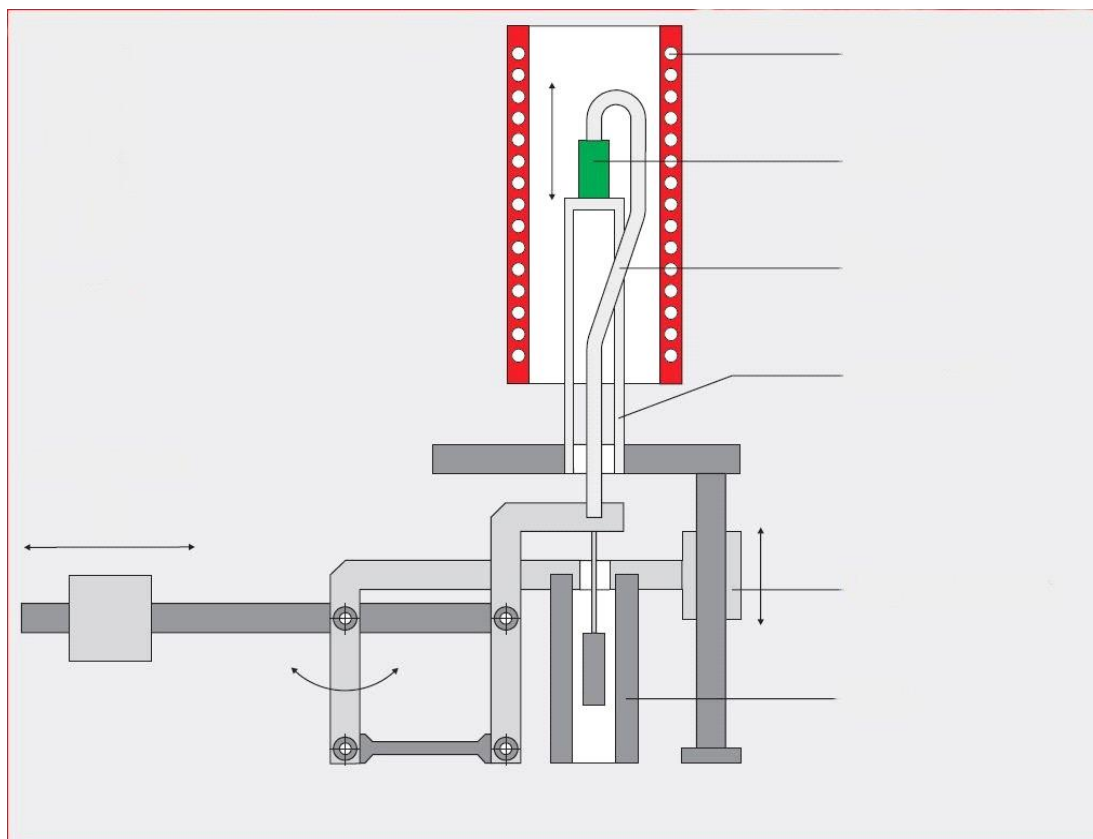


Figure II. 3: Représentation schématique de la cellule de mesure du dilatomètre TMA 202 (NETZSCH)

4. Le matériau étudié : le PLA

Le poly (acide lactique) (PLA) est un polymère biodégradable. C'est un produit entièrement à base de ressources renouvelables comme le maïs, la betterave à sucre, le blé et d'autres produits riches en amidon. Le PLA présente un intérêt de plus en plus important pour deux raisons:

- i) pour ces excellentes caractéristiques physiques et chimiques et pour sa facilité de mise en forme .

- ii) pour sa facilité de recyclage. Le PLA, comportant des liaisons ester au sein de ces chaînes, est sensible à l'hydrolyse chimique et enzymatique, ce qui lui confère son caractère biodégradable. Il peut être dégradé par les microorganismes pour produire du CO₂ et de l'eau qui sont ensuite recyclés en amidon par la photosynthèse. Ainsi, l'amidon produit, peut être à nouveau utilisé pour produire de l'acide lactique par fermentation [07]

5. Propriétés du PLA :

5.1. Propriétés rhéologiques :

Pour un procédé de fabrication et une application donnés, la connaissance des propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu présente un intérêt particulier. Elles dictent la façon dont le polymère s'écoule pendant le processus de la transformation. Elles dépendent fortement de la température, de la masse molaire ainsi que du taux de cisaillement [08]. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe [09].

La température de transformation du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant [10]. La présence d'additifs (charges, agent de moussage, etc.) ainsi que le niveau de dégradation du PLA peuvent également influencer les propriétés rhéologiques. Donc, tous ces paramètres doivent être pris en compte lors de la conception d'un outillage, de l'optimisation d'un procédé ou d'une modélisation (simulation)[8].

5.2. Propriétés électriques :

L'utilisation du PLA comme matériau d'isolation dans les fils électriques et les câbles, nécessite une étude approfondie de la résistivité volumique, la constante diélectrique et la tangente de perte diélectrique à différentes températures et cristallinités [11]. Nakagawa et al. [12] ont trouvé que ces propriétés sont, à la température ambiante, comparables à celles du polyéthylène réticulé (XLPE) utilisé actuellement comme matériau isolant pour câbles et fils électriques [13].

5.3. Propriétés thermiques :

L'acide poly (lactique) possède une température de transition vitreuse et une température de fusion aux alentours de 58°C et 148°C ; 62°C et 151°C respectivement. Ces températures sont fonctions de la composition monomérique initiale (flexibilité et géométrie moléculaires, et les forces intermoléculaires) et du poids moléculaire du PLA [13]. En effet, les molécules du PLA semi-cristallin présentent un certain arrangement ce qui réduit leur flexibilité et augmente les forces intermoléculaires, ceci a comme conséquence une transition vitreuse et une température de fusion plus élevée, comparées au PLA amorphe, dont la structure

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

moléculaire est relativement faible. La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA communément admise dans la littérature est de 93.7 J. g⁻¹ [14].

Parmi les différents PLA commerciaux existant, le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique présente une température de fusion autour de 150 °C et une température de transition vitreuse vers 65 °C. Les PLA homopolymères ont une température de fusion vers 180 °C et une enthalpie de 40 à 50 J/g [15]. Les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréo-blocs P(L-b-D)LA présentent un deuxième point de fusion entre 200 et 230 °C, correspondant aux phases cristallines complexées. Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, qui sont amorphes, ont en revanche une température de transition vitreuse légèrement plus basse, entre 55 et 58 °C [16]. Ainsi la température de fusion du PLA peut augmenter ou diminuer en fonction du pourcentage de d-lactide incorporé dans le polymère.

Comme le poly (éthylène téréphtalate), l'acide poly (lactique) cristallise lentement. Les taux les plus rapides de cristallisation pour le PLA se trouvent entre 110 et 130 °C. Le PLLA possède une cristallinité d'environ 37 % [17]. En outre, la vitesse et le degré de cristallisation d'un PLA dépendent de la masse moléculaire et de la concentration de L. Des auteurs [18] ont étudié la cinétique de cristallisation de copolymères de poly (L-lactide-co-meso-lactide). À 117°C, un copolymère de 0,4 % D cristallise 60 fois plus vite qu'un copolymère de 6,6 % D. Il a été montré que le PLA perd sa capacité à cristalliser lorsque le contenu de l'isomère mineur dépasse 15 % [19]. Les paramètres de nucléation du PLLA en isothermes et non-isothermes sont décrits dans la littérature ; on note que le taux de croissance du rayon des cristaux diminue avec l'augmentation du poids moléculaire [20].

5.4. Propriétés mécaniques :

Certaines propriétés du PLA lui ont permis de rivaliser avec d'autres matières plastiques d'origine fossile. L'étude de ses propriétés mécaniques par Jacobsen et al. [21] a montré le grand potentiel du PLA à être un polymère de substitution aux polymères conventionnels. Aussi, la comparaison de ses propriétés en traction [22] à celles des matières plastiques telles que le polypropylène (PP) [23], le polystyrène (PS) [24], le polyéthylène haute densité (PEHD) [25] et le polyamide (PA6) [26] a montré que le PLA est un polymère relativement rigide et présente une bonne résistance à la traction mais son allongement à la rupture est très faible (Figure II -4) :

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

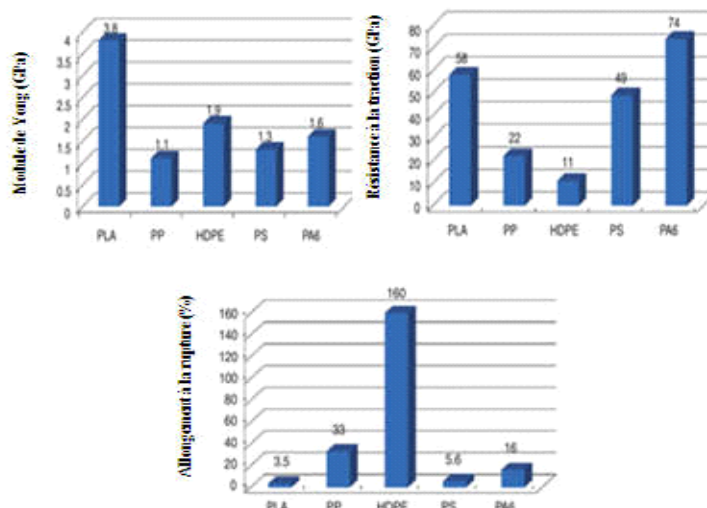


Figure II. 4: Comparaison des propriétés mécaniques du PLA et d'autres polymères

6. Les applications des PLA :

Les avantages des PLA sont indéniables : ils sont faciles à réaliser, possèdent des propriétés très variées et ont donc un champ d'application très large; ils ont également l'avantage d'être totalement biodégradables et renouvelables (Daridon.,1996). Les applications qui sont développées couramment sont les fils de sutures résorbables et les médicaments à effet retard. En général, ce sont des applications à haute valeur ajoutée, compte tenu du prix encore élevé de ce polymère. Les trois principaux secteurs concernés dans un avenir proche sont: la médecine, la pharmacologie et l'agro-alimentaire. Les applications les plus spectaculaires sont les implants biodégradables (clous de consolidation de fracture remplaçant les broches) et des implants nerveux qui après un accident pourraient réduire le nombre de para et tétraplégiques par insertion dans la moelle épinière. Pour la pharmacie, réalisation de couches et de médicaments à effet retard. Pour l'agro-alimentaire, développement de films étirables, bouteilles et couverts pour la restauration rapide.[28]

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

Références bibliographiques

- [01]. Copyright ©2013-2014, PerkinElmer, Inc. All rights reserved. PerkinElmer® is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. All other trademarks are the property of their respective owners. 008540B_01
- [02]. G. Tellouche Étude de l'interaction entre un métal de transition et silicium : effet de la température et de l'implantation ionique these doctorat, université Mentouri constantine.
- [03]. C. Dalmazzone et H. Seris revue de l'institut francais du pétrole Vol . 53, N° 4, Juillet - Aout 1998.
- [04]. H. K. D. H. BHADSHIA, University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy (2004).
- [5]. M, I, Mohamed Habib Applications des méthodes de l'analyse thermique à l'étude du vieillissement des polymères ;these doctorat l'Université de blaise pascal
- [06]. S. ABIDI Matériaux composites à haute tenue thermique : influence de la micro-nanostructure sur les transferts moléculaires, électroniques et thermiques thèse doctorat, université de Toulon
- [07]. Sara Ronasi. Étude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0264. tel-01749458
- [08]. L. T. Lim, R. Auras, M. Robino. Processing technologies for poly (lactic acid), Progress in polymer Science, 33, 820-852, 2008.
- [09]. J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactide acid polymers, Polymer Degradation and Stability, 59, 145-152, 1998.
- [10]. A. Schindler, D. Harper, Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and Un perturbed chain dimensions, Journal Polymer Science, Polymer Chemistry, 17, 2593-2599, 1979.
- [11]. Nakagawa, T. Nakiri, R. Hosoya, Y. Tajitsu. Electrical properties of biodegradable polylactic acid film. IEEE Trans Ind Appl (2004)40:1020-1024.

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

- [12] .T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi, Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, *Progress in Polymer Science* (2009)34:99-124
- [13]. Q. Fang, M-A. Hanna, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers, *Industrial Crops and Products*, 10, 1999, 47-53.
- [14]. H.R. Kricheldorf, I. Kreiser, Polylactones. 13. Transesterification of Poly (L-Lactide) with Poly (Glycoude), Poly (β -Propio-Lactone), and Poly[ϵ -Caprolactone) *Journal of Macromolecular Science, Part A, Chemistry*, A24,1987, 1345-1356.
- [15]. L-T. Lima, R. Aurasb, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in polymer science*, 33, 2008, 820-852.
- [16]. M. Hirata, Y. Kimura, Thermomechanical properties of stereoblockpoly(lactic acid)s with different PLLA/PDLA block compositions *Polymer*, 49(11), 2008, 2656-2661.
- [17]. K-M. Nampoothiri, N-R. Nair, R-P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, 101, 2010, 8493-8501.
- [18]. J. Huang, M-S. Lisowski, J-P. Runt, E-S. Hall, R.-T. Kean, N. Buehler, and J. S. Lin, Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers, *Macromolecules*, 31, 1998, 2593-2599.
- [19]. D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid) , *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 2001.
- [20]. L-T. Lima, R. Aurasb, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), *Progress in polymer science*, 33, 2008, 820-852.
- [21] . J. S. acobsen, P. Degeé, H.G Fritz, P. Dubois, R. Jerome. *PolymEng Sci*. Vol 39 (1999) 1311.
- [22] J. S. acobsen, P. Degeé, H.G Fritz, P. Dubois, R. Jerome. *PolymEng Sci*. Vol 39 (1999) 1301.
- [23] . J. W. Lim, A. Hassan, A. R. Rahmat, M.U Wahit .*Polym Int*. Vol 55 (2006) 204.
- [24] . N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kawasumi, A. Usuki. *J ApplPolymSci*. Vol 74 (1999) 3359.
- [25] . K. Gupta, S. K. Rana, B. Deopura. *J ApplPolymSci*. Vol 46 (1992) 99.
- [26] .M. U. Wahit. *ApplPolymSci*. Vol 99 (2006) 3441.

Chapitre II :Technique expérimentales et matériau étudié

[27] . H. Azman, B. Harintharavimal, A. Abozar. AdvanStruct Mater. Vol 18 (2013) 361.

[28] .Thierry Payot thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de lorraine
Thème « développement d'un procédé intègre de production et d'extraction d'acide lactique
par un bacille thermophile

Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III :

Résultats et discussions

1 .Analyse thermique de PLA par calorimétrie différentielle :

D'abord nous avons étudié l'effet de certaines conditions expérimentales sur les thermogrammes DSC. Alors nous étudions premièrement l'influence de la masse des échantillons. Deuxièmement nous avons varié la vitesse de chauffe. En suite nous avons effectué une étude la cristallisation du PLA par DSC.

La DSC est une méthode très utilisée pour déterminer la transition vitreuse T_g , la température de fusion T_f et l'enthalpie de fusion ΔH_f .

La DSC repose sur des transformations de la phase. Dans les expériences sur des échantillons de PLA, nous avons étudiant la température de cristallisation T_{cr} ,l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} et l'enthalpie de fusion ΔH_f .

En général le polymère cristallise avec une réaction exothermique, qui conduit à un dégagement de la chaleur, tandis que le phénomène de fusion se caractérise par une réaction endothermique, qui conduit à l'absorption de chaleur.

Pour calculer la transition vitreuse, la fusion...etc. il faut choisir les limites d'intégration ou d'analyse au moins une minute pour stabiliser la ligne de base dans une mesure par DSC.

1 .1 .Influence de la masse des échantillons sur les thermogrammes DSC :

Nous allons étudier les thermogrammes que nous avons obtenu par DSC et qui sont représentés sur les figures. III.1, III.2, III.3 Ces courbes sont obtenues pour des masses d'échantillons du PLA de 6 mg, 10mg et 14mg.

Dans ce cas les trois courbes présentent un pic endothermique orienté vers le haut.

Chapitre III :

Résultats et discussions

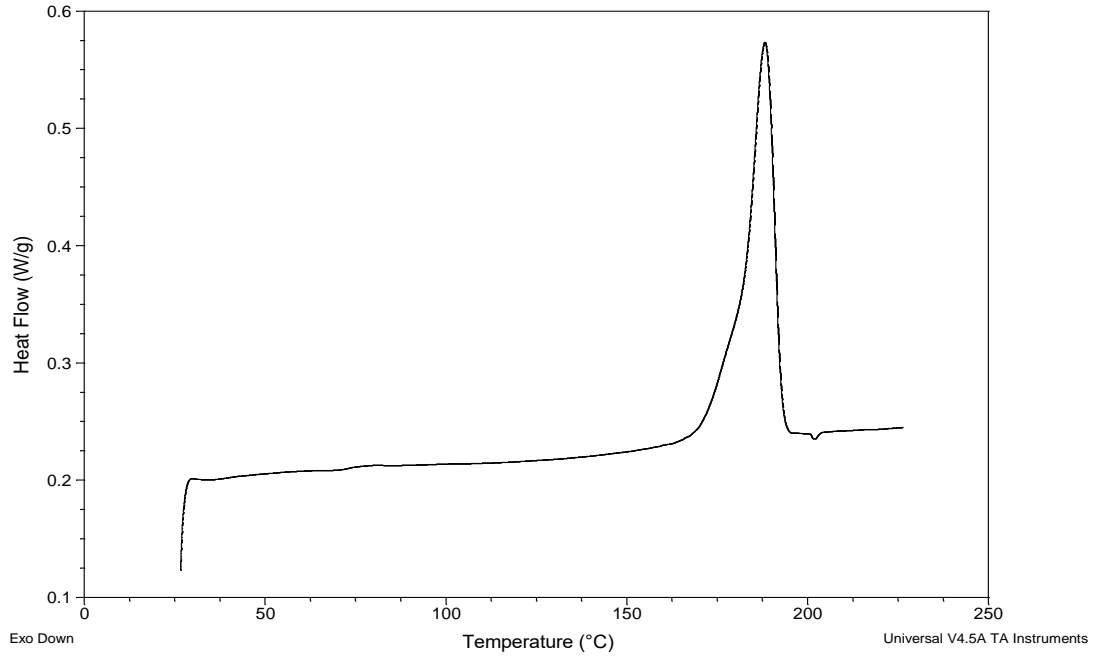


Figure. III. 1: Diagramme thermique DSC des échantillons du PLA pour la masse 6mg

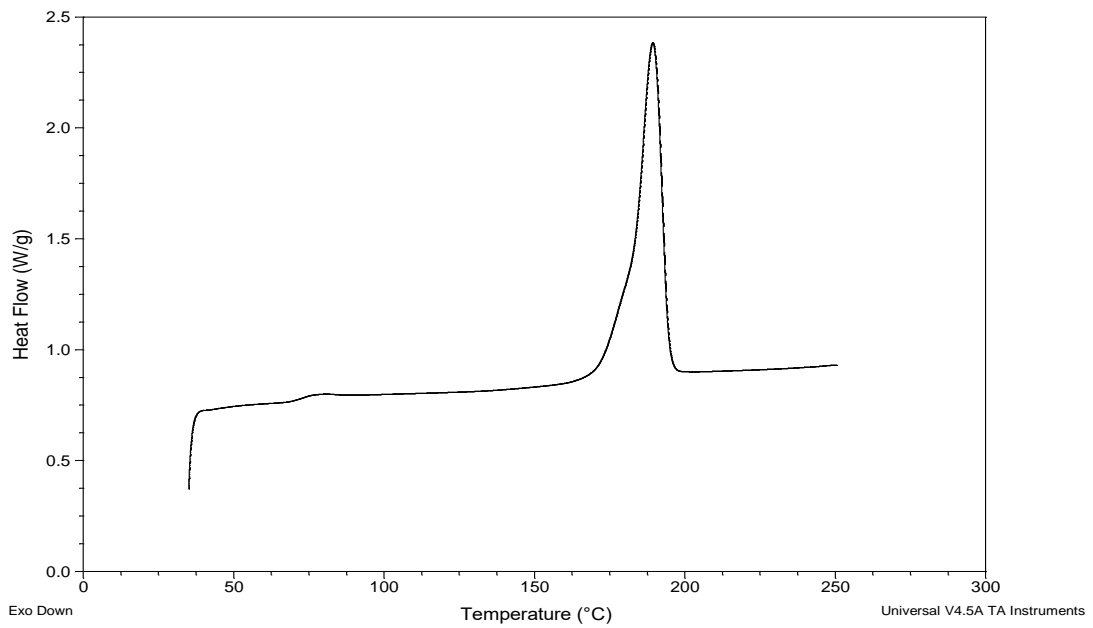


Figure. III. 2 : Diagramme thermique DSC des échantillons du PLA pour la masse 10mg

Chapitre III :

Résultats et discussions

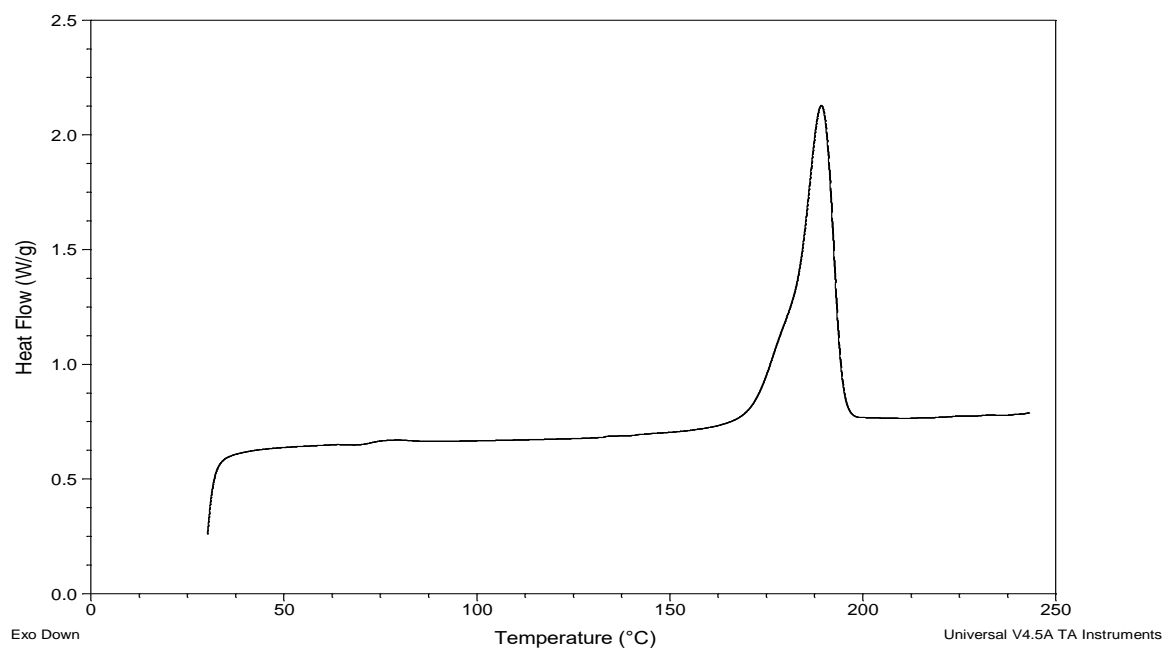


Figure. III. 3: Diagramme thermique DSC des échantillons du PLA pour la masse 14mg

1.1.1. Détermine la transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f :

L'analyse thermique par la calorimétrie différentielle pour un échantillon du PLA donne les thermogrammes qui déterminent la variation du flux de chaleur en fonction de la température.

Dans la première courbe de DSC, pour un échantillon du PLA de 6 mg de masse, on constate un pic endothermique de fusion qui se situe à une température de 188.16°C, et on note la transition vitreuse à une température de 73.35°C.

Sur la deuxième courbe de DSC, à une masse de 10mg, on constate un pic endothermique qui se situe à une température de 189.30° C, et on note le pic de la transition vitreuse à une température de 73.59 °C.

Sur la troisième courbe de DSC, à une masse de 14mg, on observe un pic endothermique qui se situe à une température de 189.18°C on constate la transition vitreuse à une température 72.48°C.

Chapitre III :

Résultats et discussions

La transition vitreuse est une transition d'un état solide à un état viscoélastique. Au fur à mesure que la température augmente, la transition vitreuse augmente progressivement au sein des matériaux semi cristallins, en plus de l'accroissement du mouvement des chaînes.

La transition vitreuse varie aux alentours de 74°C où le pic endothermique est observé dans les trois courbes.

La fusion est une transition endothermique qui au chauffage fait passer un matériau d'un état solide semi-cristallin ou amorphe à un état liquide

Nous avons reporté les thermogrammes DSC du polymère étudié où la température de fusion est mesurée au maximum du pic de fusion. On observe peu de changements aux environs 189 C°.

La transition vitreuse, La fusion et enthalpie de fusion du polymère : 10mg

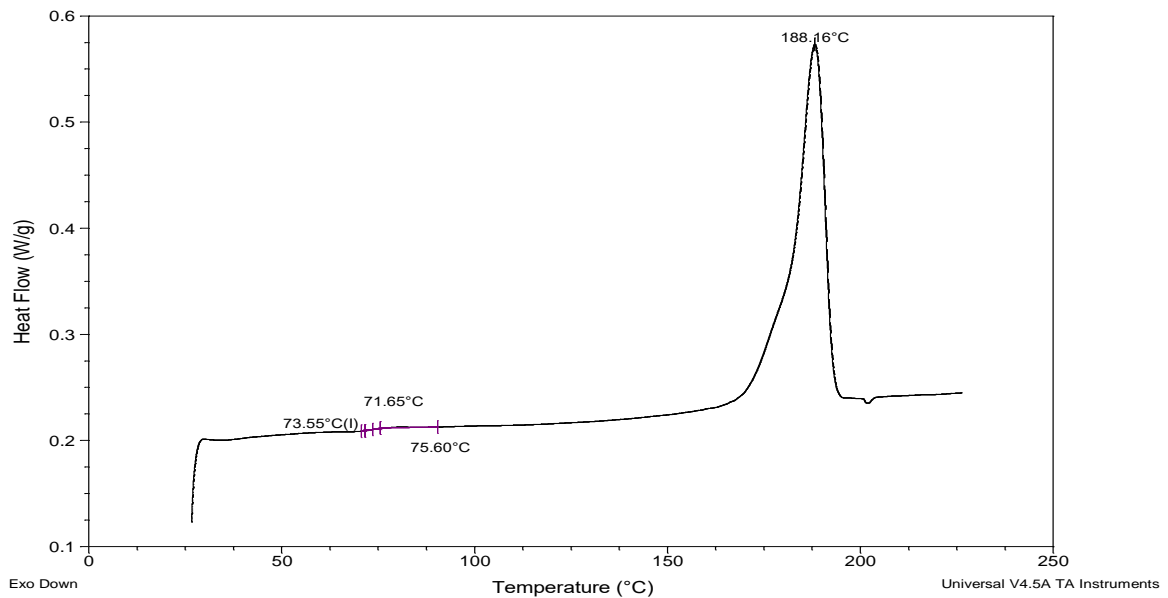


Figure III. 4 : Thermogramme DSC des échantillons du PLA pour la masse 6mg

Chapitre III :

Résultats et discussions

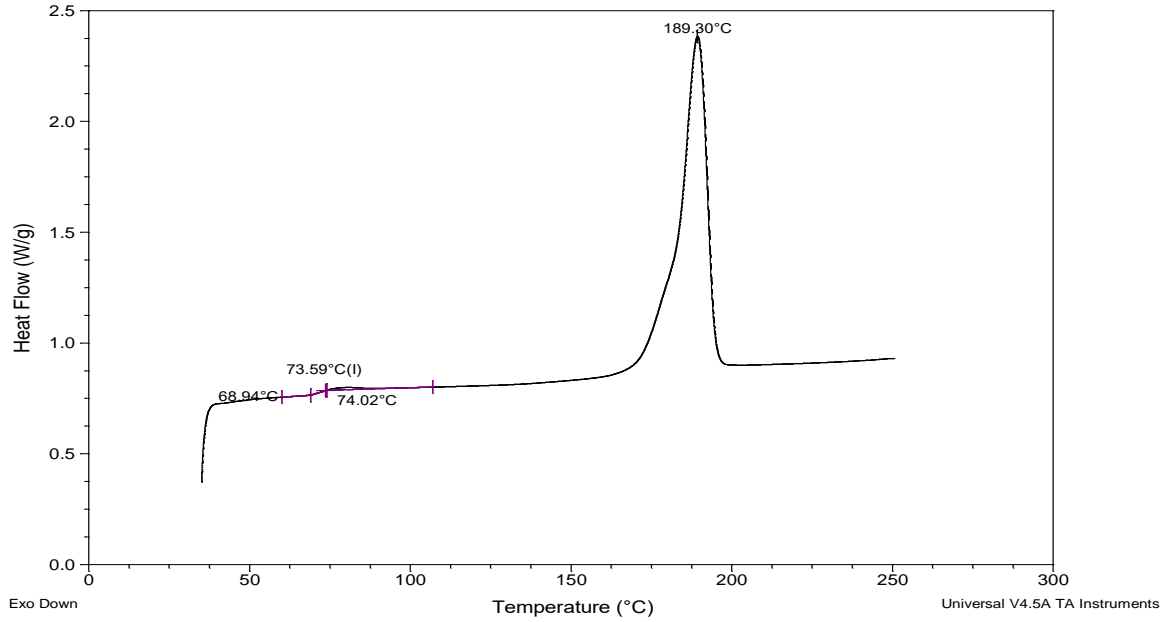


Figure. III. 5: Thermogramme DSC des échantillons du PLA pour la masse 10mg

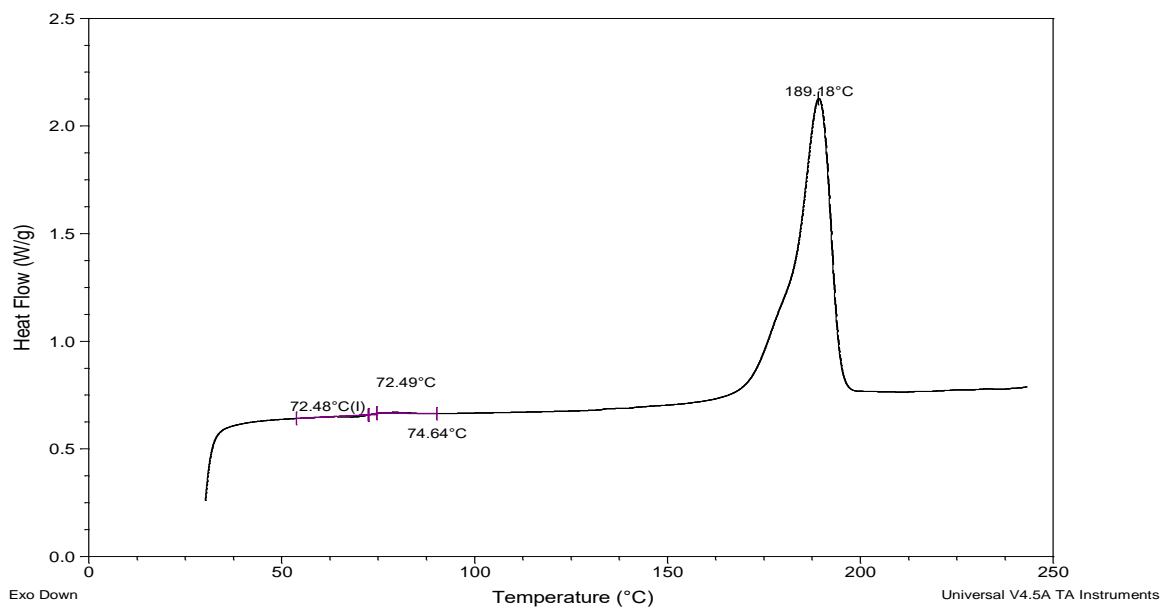


Figure. III. 6: Thermogramme DSC des échantillons du PLA pour la masse 14mg

Chapitre III :

Résultats et discussions

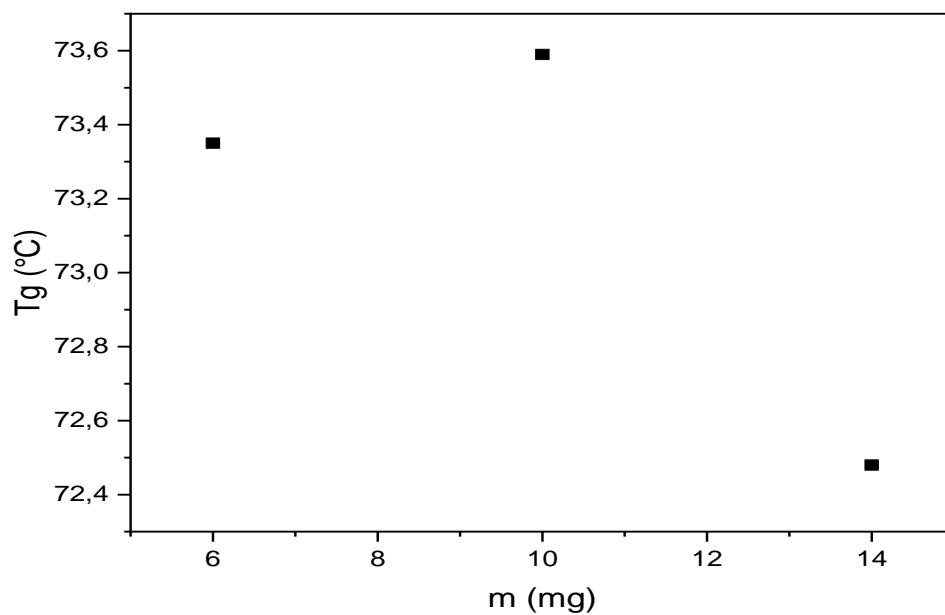


Figure. III.7: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la masse

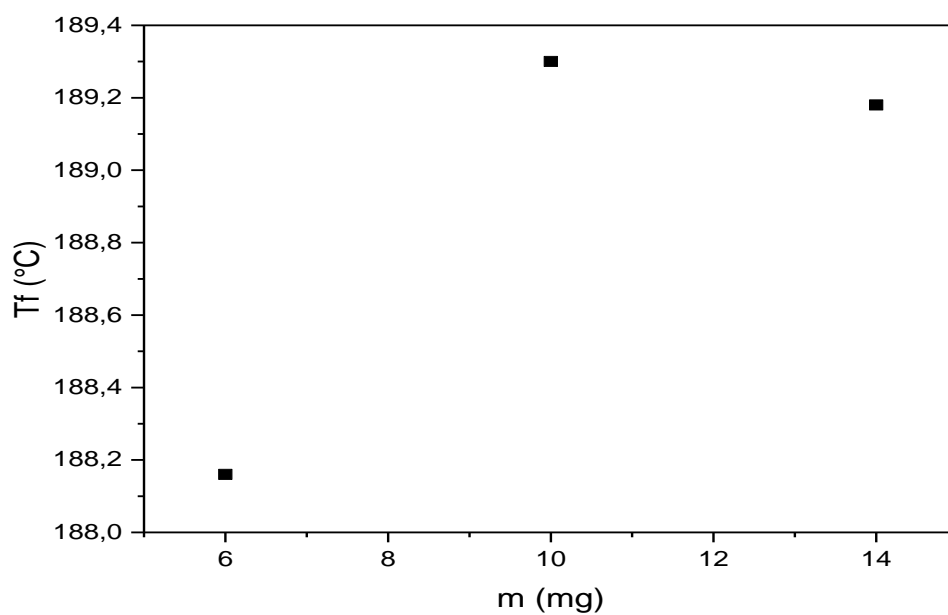


Figure. III. 8: Evolution de la température de fusion en fonction de la masse

Chapitre III :

Résultats et discussions

1.1.2. Détermination d'enthalpie de fusion :

Les thermogrammes DSC pour des échantillons de PLA de différentes masses 6mg, 10mg et 14mg sont représentées sur les figures III -9 , III -10 et III -11 avec les enthalpies de fusion respectives. On remarque une très grande variation des valeurs de l'enthalpie de fusion entre 19 j/g ,93 j/g et 91j/g qui est due aux forces intermoléculaires des liaisons.

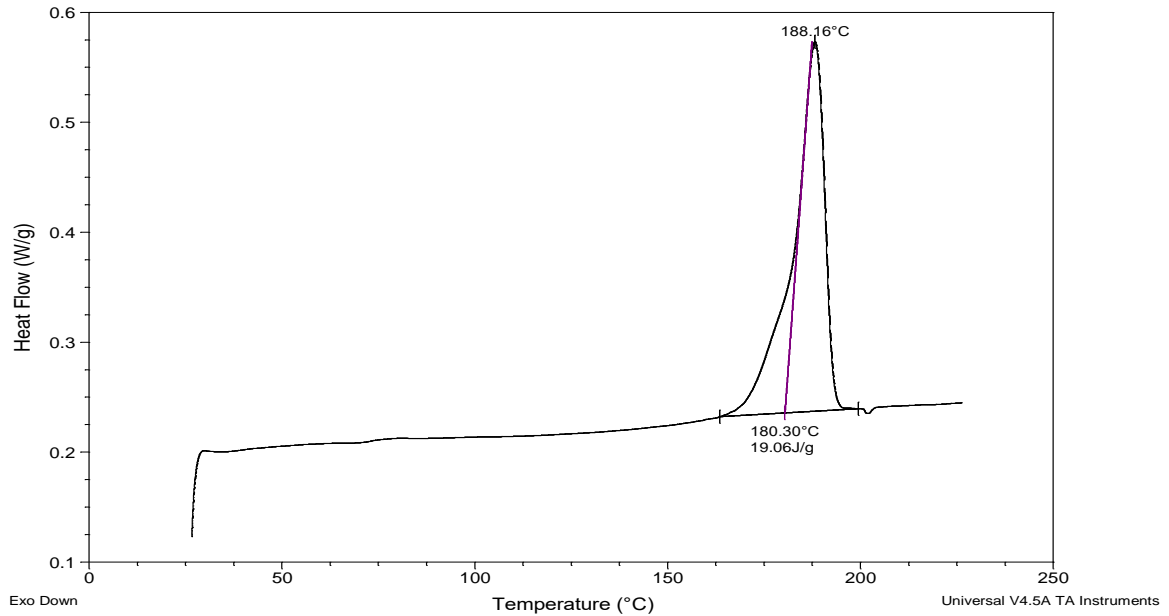


Figure. III.9 : Thermmogramme DSC d'enthalpie de fusion de la masse 6 mg

Chapitre III :

Résultats et discussions

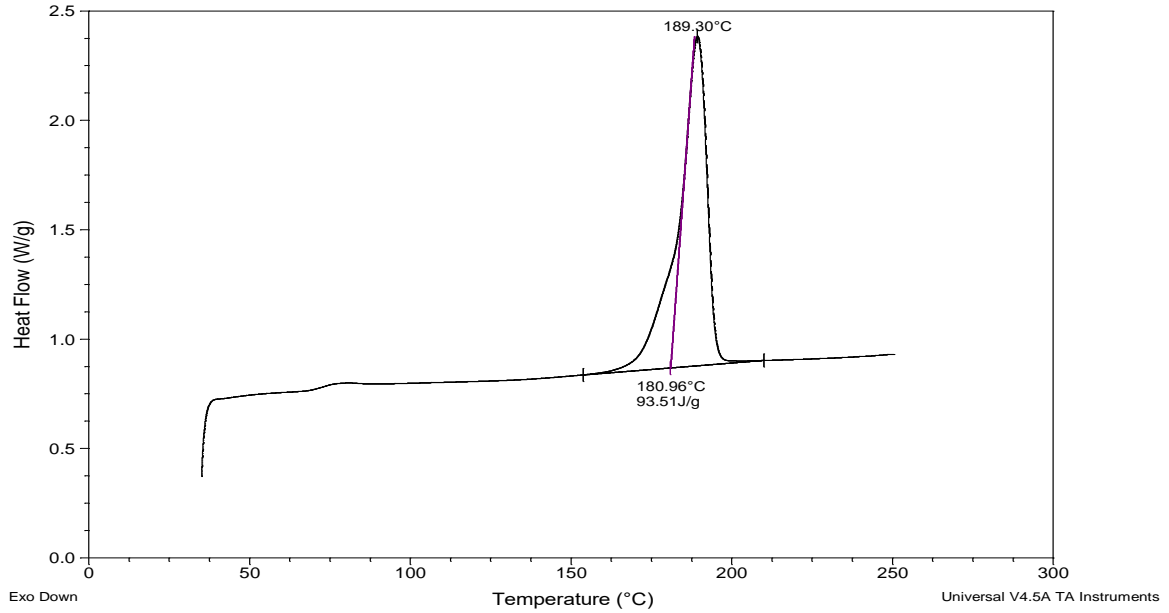


Figure. III.10: Thermmogramme DSC d'enthalpie de fusion de la masse 10 mg

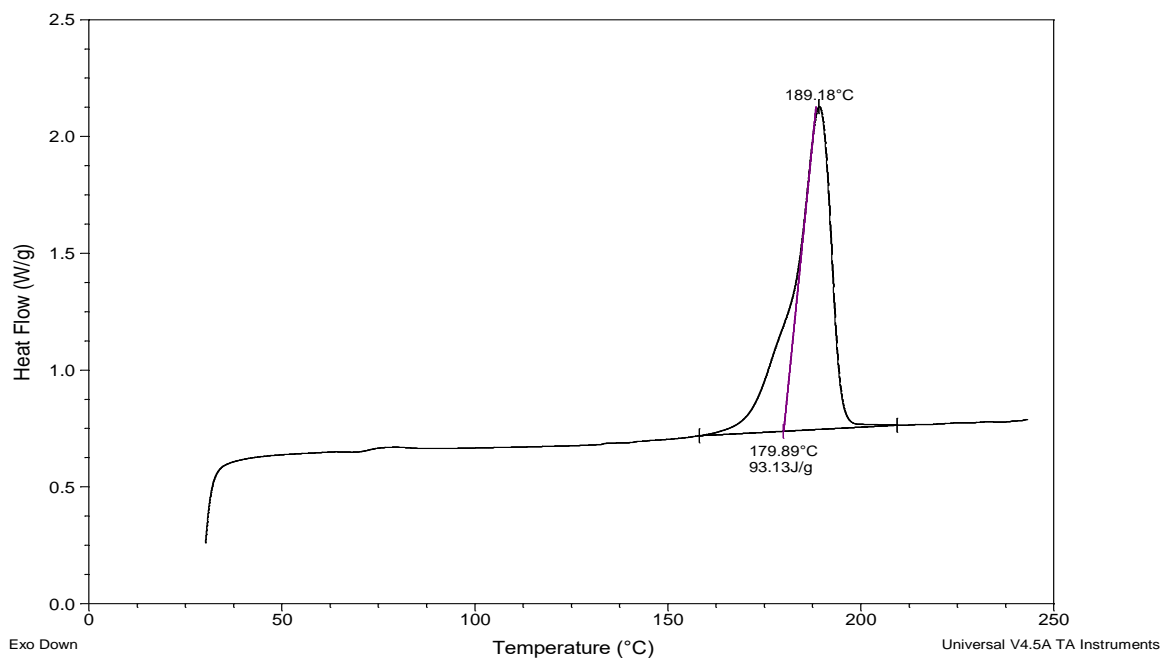


Figure. III.11: Thermmogramme DSC d'enthalpie de fusion de la masse 14 mg

Chapitre III :

Résultats et discussions

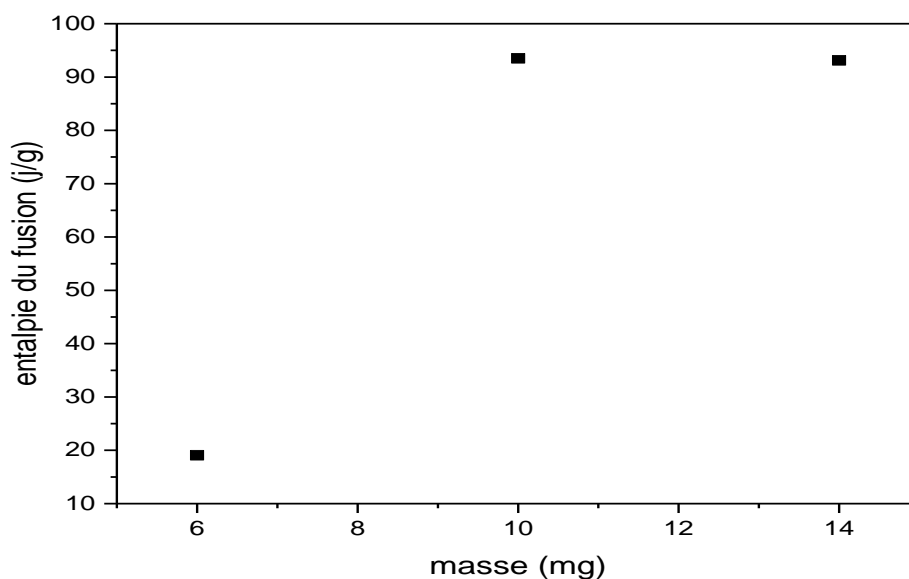


Figure. III. 12: Evolution d'enthalpie de fusion en fonction de la masse

1.2 .Influence de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes DSC :

Pour des échantillons de PLA, tous d'une masse de 10 mg, les thermogrammes des figures III - 13 , III -14 et III -15 représentent l'évolution du flux de chaleur pour différentes vitesses de chauffe de 8,15 et 20 min, respectivement.

La courbe DSC de la vitesse de chauffe de 8°C/min représente un pic exothermique et un pic endothermique. Le pic exothermique située à température de 111,26°C concernant le pic endothermique celui dans la température de 177.43 °C et la transition vitreuse à 54.25°C

La courbe DSC de la vitesse 15°C/min présente deux pics endothermiques et un pic exothermique qui sont situées aux températures de 64°C et 177°C. Le pic exothermique est à une température de 137°C et la transition vitreuse à 62,6°C

La troisième courbe, à une vitesse de chauffe de 20°C/min, présente deux pics endothermiques et un pic exothermique les pics endothermiques sont situées aux températures : 60°C et 177°C et le pic exothermique existant à la température : 136°C et la transition vitreuse à 64,4°C

Chapitre III :

Résultats et discussions

On note que la transition vitreuse augmente avec une diminution du degré de ramification dans les polymères, et cela est dû au fait que l'augmentation du degré de ramification conduit à une augmentation des extrémités des chaînes, et au lieu de cela, le volume libre augmente au bout des chaînes.

On observe un léger décalage vers les hautes températures de fusion autour de 177°C.

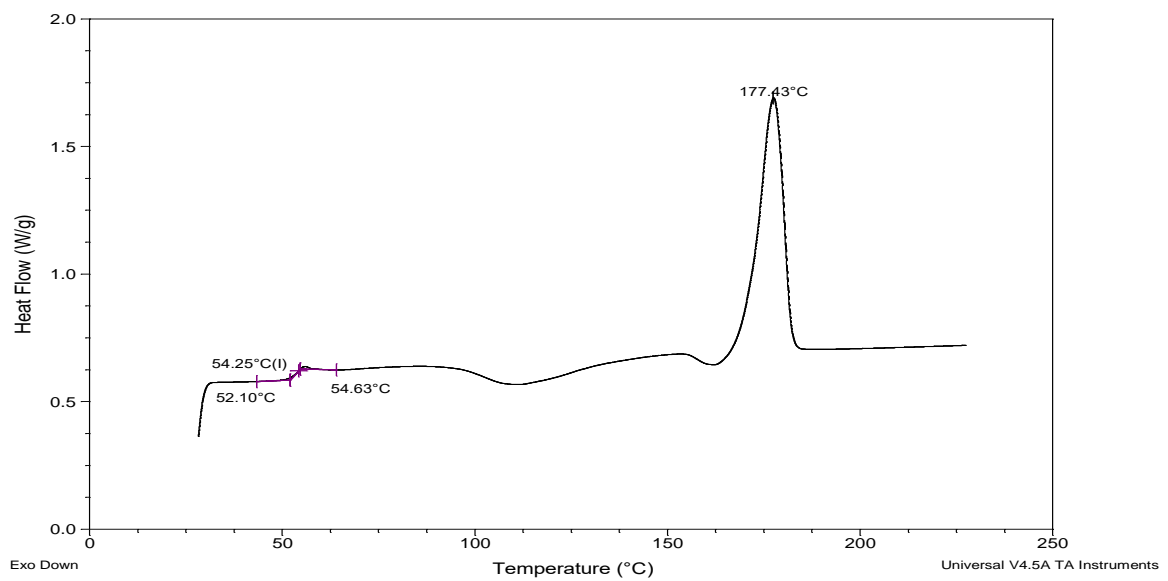


Figure. III. 13: Influence de la vitesse de chauffe 8°C/min sur le thermogramme DSC

Chapitre III :

Résultats et discussions

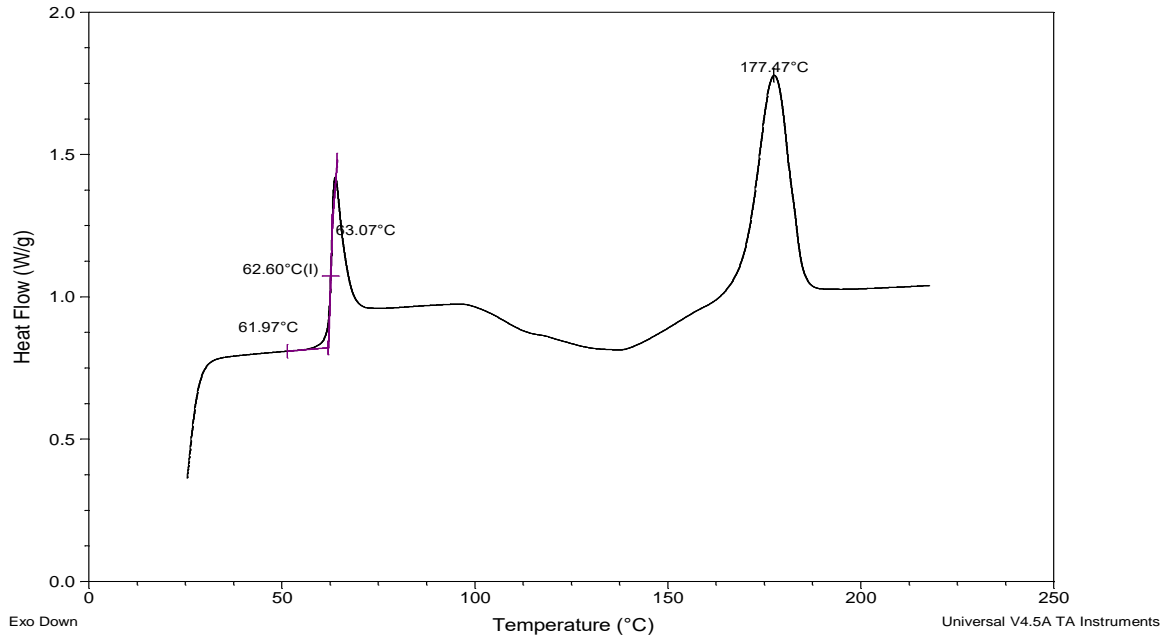


Figure. III.14 : Influence de la vitesse de chauffe 15°C/min sur le thermogramme DSC

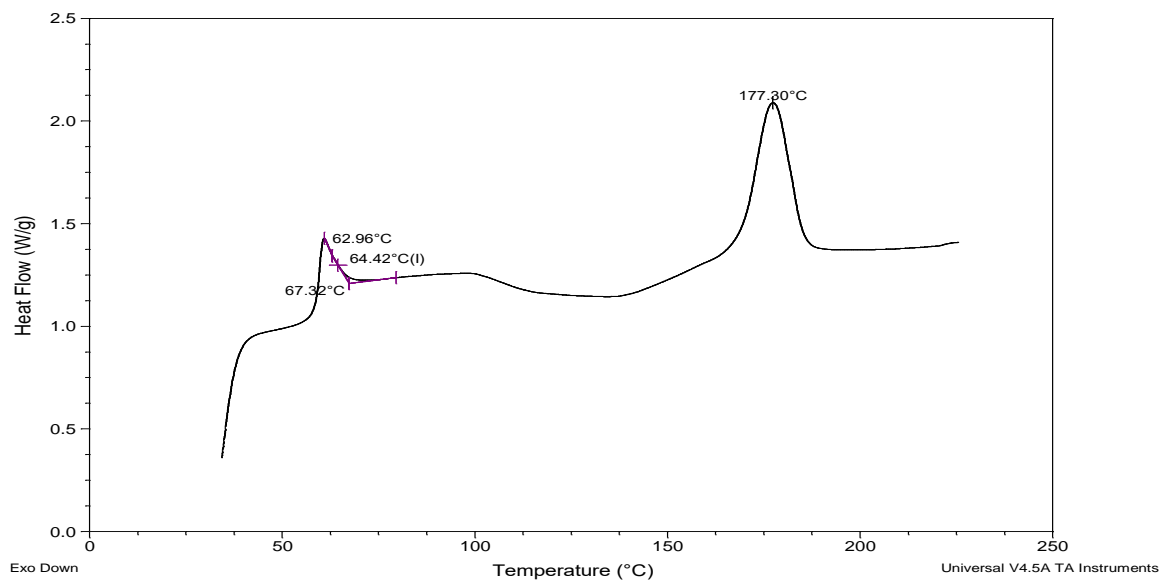


Figure. III.15: Influence de la vitesse de chauffe 20°C/min sur le thermogramme DSC

Chapitre III :

Résultats et discussions

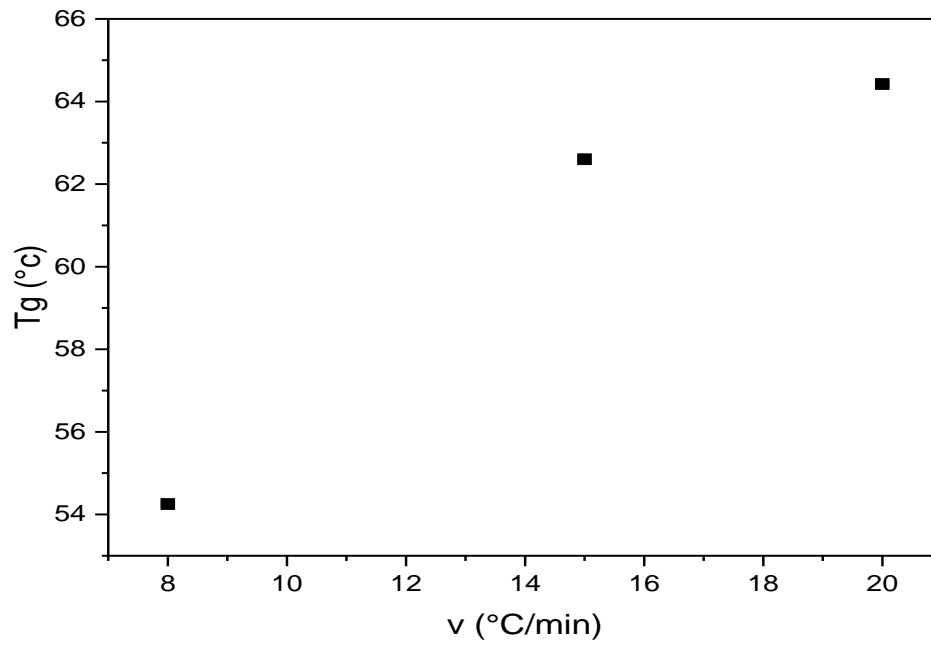


Figure. III.16: Evolution de la transition de vitreuse en fonction de la vitesse

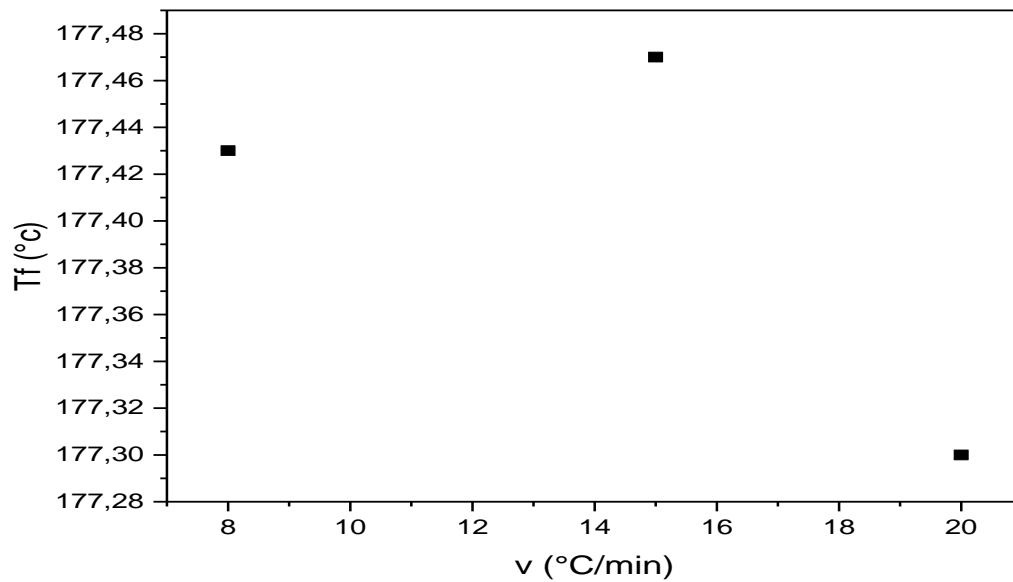


Figure. III.17: Evolution de la température de fusion en fonction de la vitesse

Chapitre III :

Résultats et discussions

1.2.1 .Détermination d'enthalpie de fusion :

On remarque une diminution de la température de fusion, car plus la vitesse de chauffe est élevée, plus la température de fusion est basse.

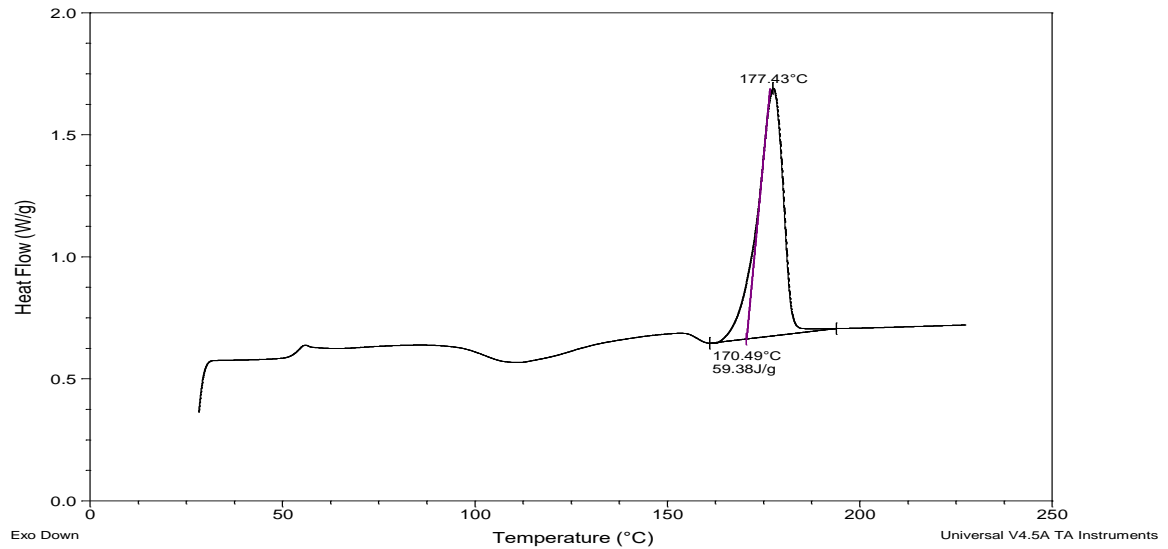


Figure. III.18 :Thermmogramme DSC de l'enthalpie de fusion d'échantillon de PLA
8C°/min

Chapitre III :

Résultats et discussions

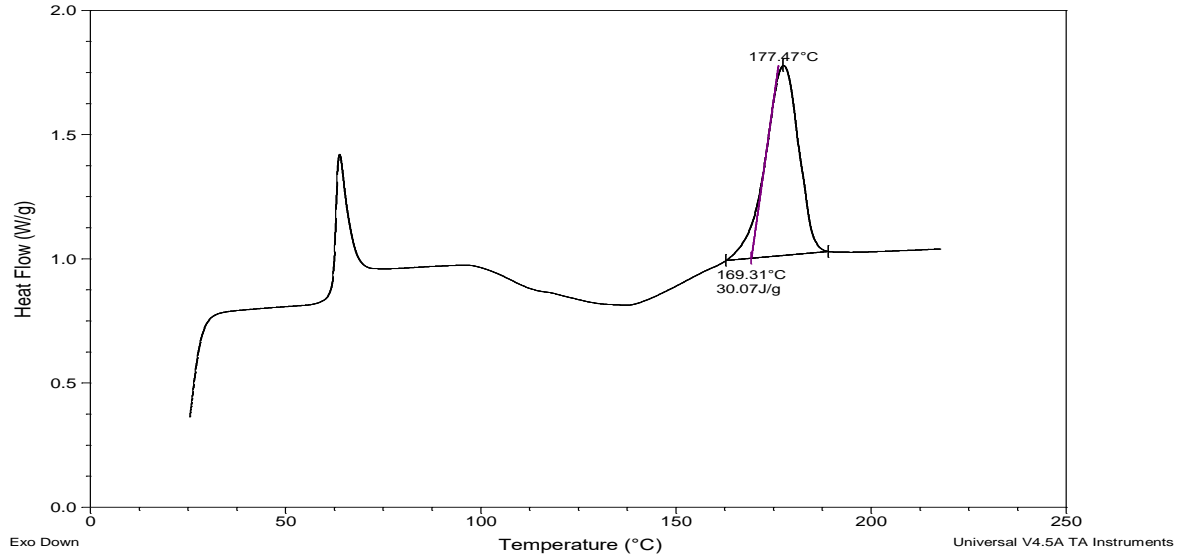


Figure. III.19: Thermmogramme DSC de l'enthalpie de fusion d'échantillon de PLA à 15°/min

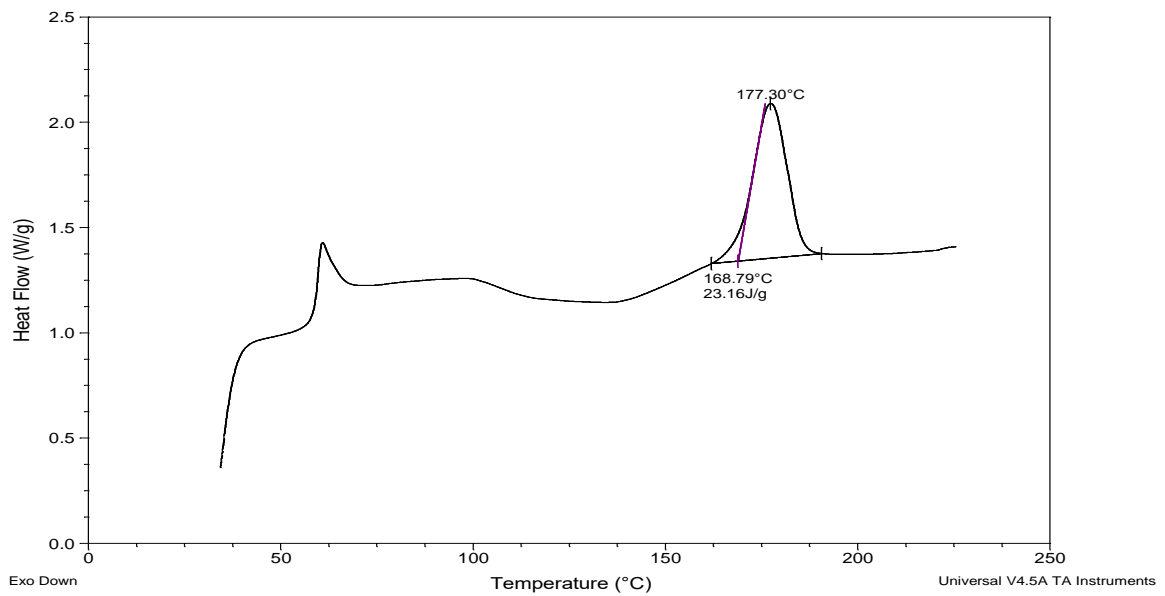


Figure. III.20 : Thermmogramme DSC de l'enthalpie de fusion d'échantillon de PLA à 20 min

Chapitre III :

Résultats et discussions

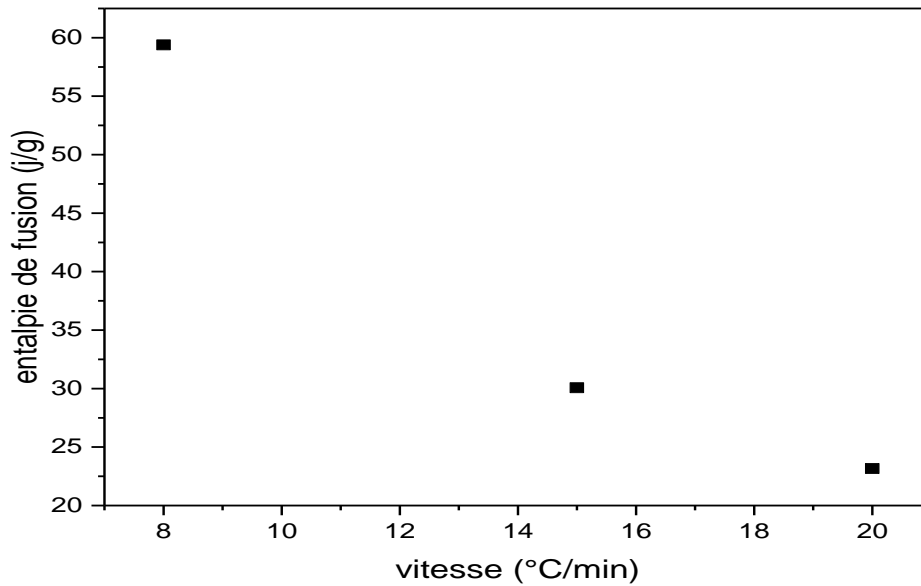


Figure. III.21: Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la vitesse

1.3 . Etude de la cristallisation du PLA par DSC :¹

Le taux de cristallinité peut être estimé à partir du rapport de la chaleur de fusion de l'échantillon ΔH_f (aire de l'endotherme de fusion) et de ΔH_0 la chaleur de fusion d'un échantillon 100% cristallin. Cependant, comme le PLA cristallise vers 105°C, il est nécessaire de corriger la chaleur de fusion (ΔH_f) par la chaleur de cristallisation (ΔH_{cr}). Nous avons adopté l'enthalpie de fusion de référence donnée par : $\Delta H_0=93.7\text{j/g}$

Ce qui permettra d'évaluer le taux de cristallinité du matériau donné par :

$$\chi = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cr}}{\Delta H_0} \quad (\text{ III .1})$$

Avec :

ΔH_f : l'enthalpie de fusion.

ΔH_{cr} : l'enthalpie de cristallisation.

ΔH_0 : l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallisation.

¹: H. Tsuji, Y . IKada , Pori nyusan (Polylactide), Kyoto: Koubunshi Kankokai, pp. 77-82,(1987).

Chapitre III :

Résultats et discussions

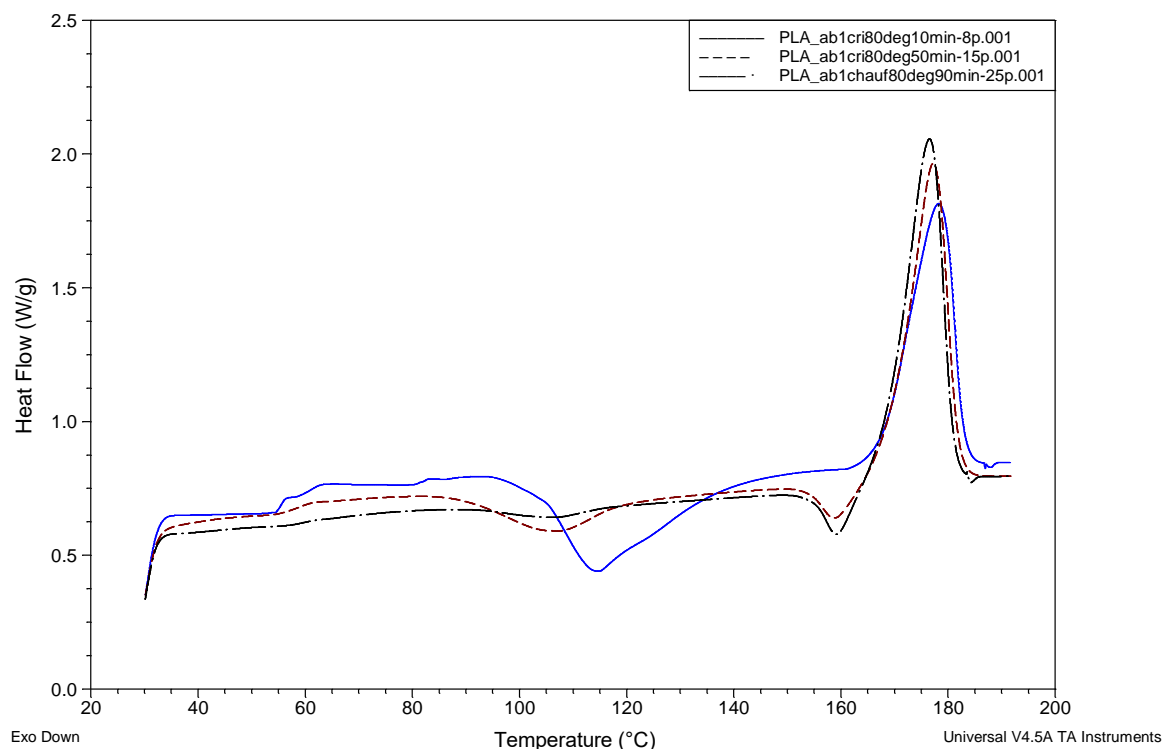


Figure. III.22: Schéma représentant la cristallisation du PLA pour différents temps de recuit

1.3.1 .Détermination de la température et l'enthalpie de cristallisation :

Dans ce cas nous étudions trois courbes de cristallisation comme suit. Sur la première courbe l'échantillon de PLA a subi un recuit caoutchoutique (maintenir l'échantillon à une température au-dessus de la transition vitreuse) pendant 10min. On observe un pic exothermique et un pic endothermique. Le pic exothermique montre une température de cristallisation T_{cr} qui se situe à 114°C et une enthalpie de cristallisation égale à 35,97j/g. Le pic endothermique représente la température de fusion à 178°C.

Sur la deuxième courbe l'échantillon de PLA a subi un recuit caoutchoutique pendant 50min, on remarque un pic endothermique situé à 177°C qui correspond à la fusion et un pic

Chapitre III :

Résultats et discussions

exothermique de cristallisation situé à 106°C , et on calcule une enthalpie de cristallisation de $10,21\text{j/g}$.

Sur la troisième courbe l'échantillon de PLA a subi un recuit caoutchoutique pendant 90min, nous observons un pic endothermique de fusion situé à 176°C et un pic exothermique de cristallisation situé à 106°C . L'enthalpie de cristallisation est égale à $1,22\text{j/g}$.

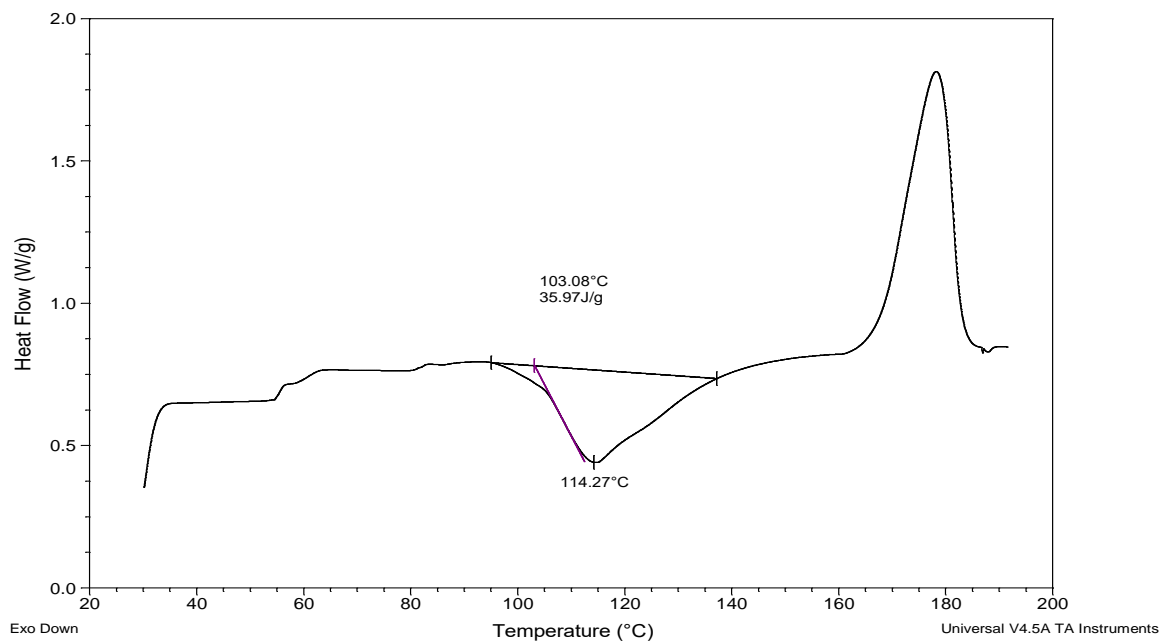


Figure. III.23: Thermogramme DSC du PLA de température et l'enthalpie de cristallisation pour un recuit caoutchoutique pendant 10min

Chapitre III :

Résultats et discussions

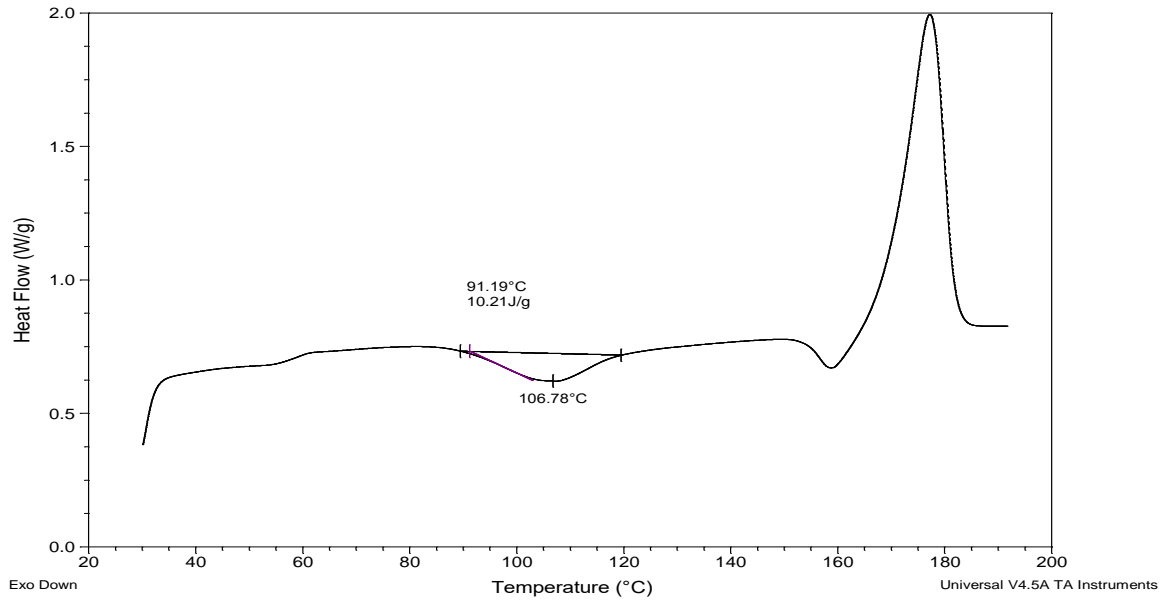


Figure. III. 24: Thermogramme DSC du PLA de température et l'enthalpie de cristallisation pour un recuit caoutchoutique pendant 50min

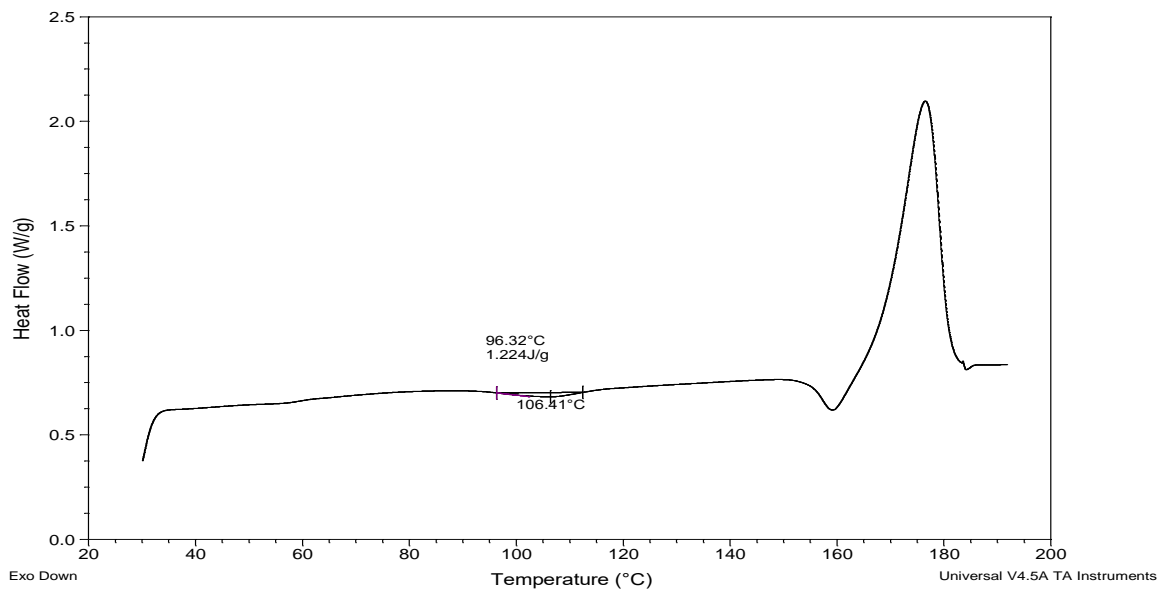


Figure. III. 25: Thermogramme DSC du PLA de température et l'enthalpie de cristallisation pour un recuit caoutchoutique pendant 90min

Chapitre III :

Résultats et discussions

1.3.2 .Détermination d'enthalpie de fusion :

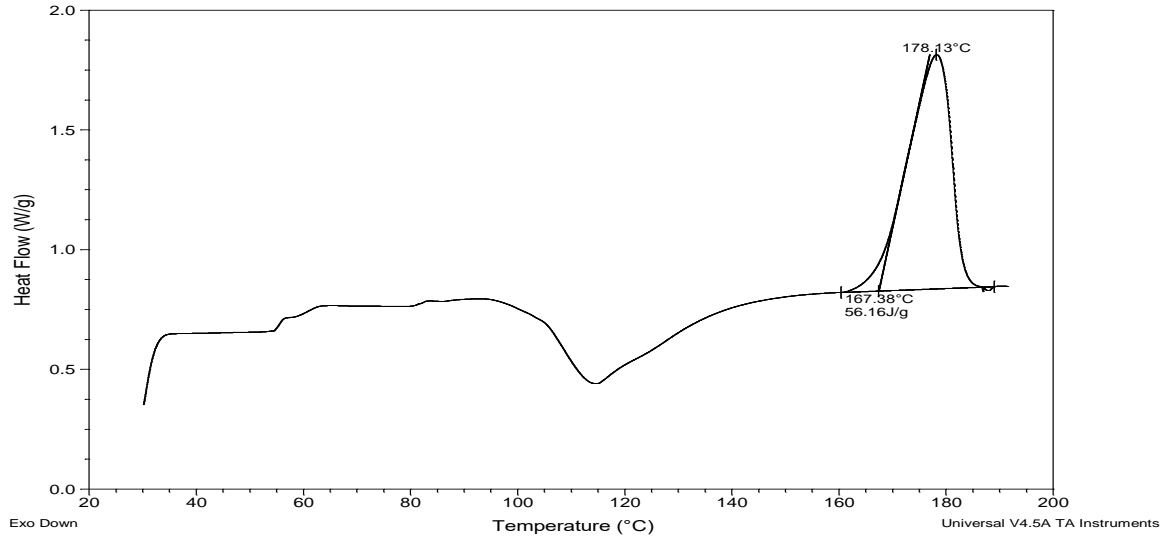


Figure. III.26: Thermogramme DSC du PLA et l'enthalpie de fusion pour un recuit caoutchoutique pendant 10min

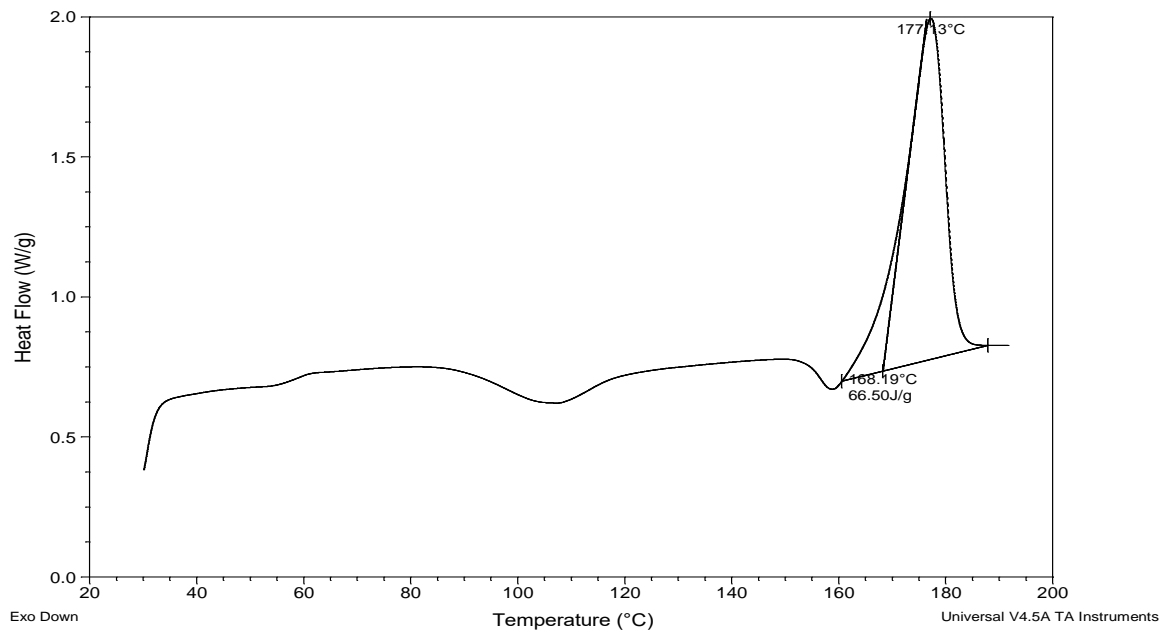


Figure. III.27: Thermogramme DSC du PLA et l'enthalpie de fusion pour un recuit caoutchoutique pendant 50min

Chapitre III :

Résultats et discussions

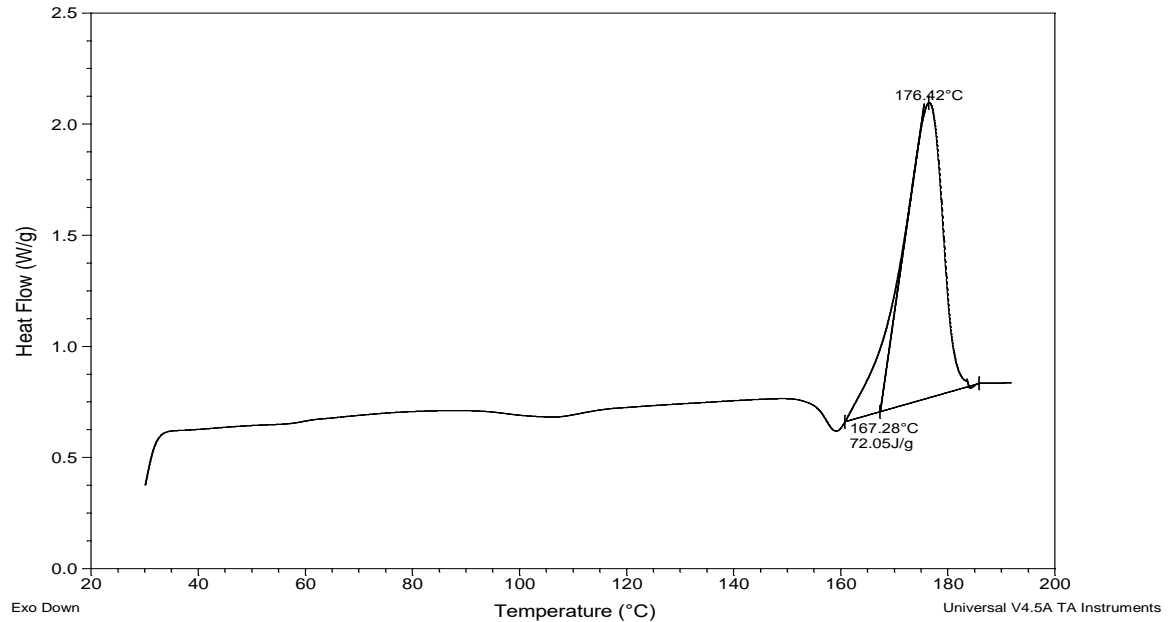


Figure. III.28 : Thermogramme DSC du PLA et l'enthalpie de fusion pour un recuit caoutchoutique pendant 90min

La région de cristallisation comprend : La température de cristallisation du polymère est le point de température le plus élevé de la courbe, est une transition d'un état amorphe à un état cristallin, qui est le point où apparaît un pic exothermique, qui correspond à la cristallisation du matériau et l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} déterminée par le calcul de l'aire sous le pic exothermique.

Nous avons constaté que les valeurs de la température de cristallisation diminuent et les valeurs de enthalpie de cristallisation diminue progressivement, cette dernière est inversement proportionnelle au temps .Au fur et à mesure que le temps augmente, l'enthalpie de cristallisation diminue ce qui indique que le matériau a cristallisé.

En ce qui concerne l'augmentation de l'enthalpie de fusion, elle montre que le polymère émet de la chaleur lorsqu'il cristallise.

Chapitre III :

Résultats et discussions

1.3.3. Détermination de taux de cristallisation :

Dans cette étude, nous sommes particulièrement intéressés à calculer le taux de cristallisation qui est liée à enthalpie de fusion ΔH_f et enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} dans l'équation précédente.

à 10min : $X_c=0.2153=21\%$

à 50min : $X_c=0.6007=60\%$

à 90min : $X_c=0.7558=75\%$

Les vitesses de cristallisation ont été déterminées par le pourcentage de la phase cristalline il a été noté que les polymères semi cristallin ne pouvaient pas cristalliser 100%, une partie du polymère reste amorphe après refroidissement, c'est la phase amorphe.

Plus le temps de recuit est long, plus le niveau de cristallisation est élevé.

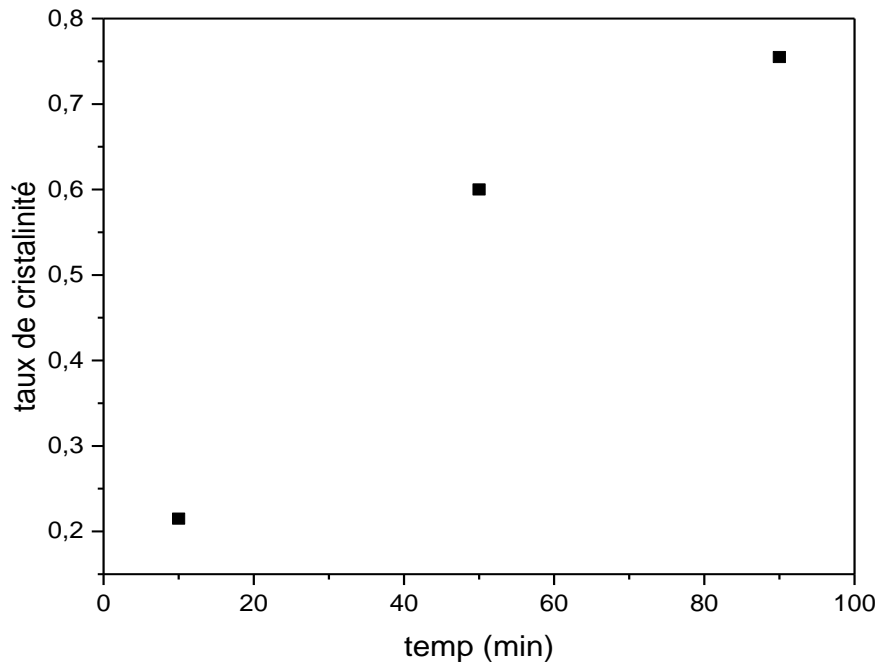


Figure. III.29 : Variation du taux de cristallinité X_c en fonction de temp.

Chapitre III :

Résultats et discussions

2 .La dilatométrie :

Un dilatomètre est un appareil d'analyse thermique qui permet de suivre les évolutions dimensionnelles des échantillons en fonction de la température.

Le rapport d'allongement dl/l_0 change pendant le cycle de chauffage ou de refroidissement, il est directement lié aux modifications de la structure du matériau.

Nous avons exploiter la courbe de dilatomètre comme suit. Sur la première courbe nous avons étudié les valeurs du coefficient de dilatation $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$, où α_l est la pente de la ligne au-dessus de la transition vitreuse, et α_g est la pente de la ligne au-dessous de la transition vitreuse. Nous avons obtenu le spectre de la figure III-30et III-31 par balayage entre les températures de -100°C et 80°C pour des échantillons de PLA.

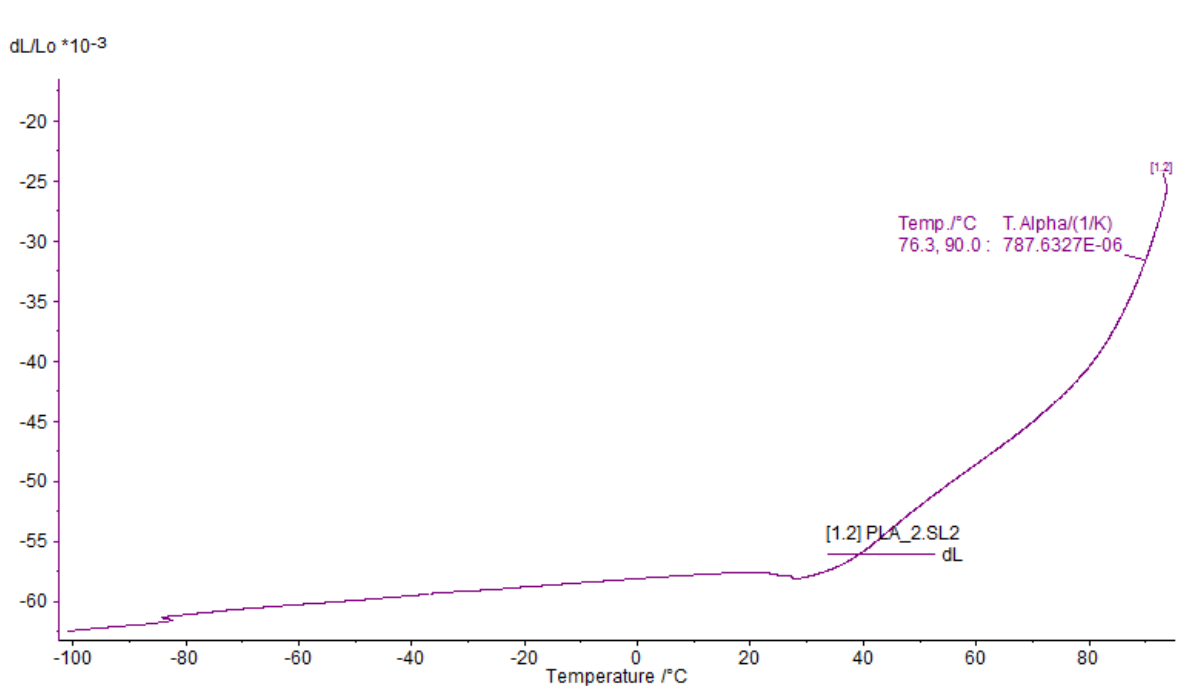


Figure. III.30 : Thermogramme de dilatométrie d'échantillon de PLA (obtenu en refroidissement)

Chapitre III :

Résultats et discussions

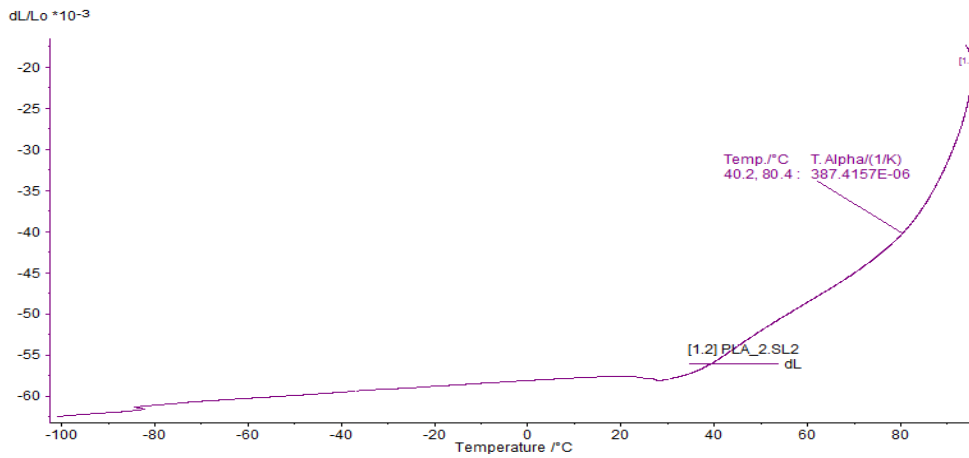


Figure. III. 31 : Thermogramme de dilatometrie d'échantillon de PLA (obtenu en refroidissement)

La dilatometrie nous a permis de déterminer la valeur du coefficient de dilatation $\Delta\alpha=4.10^{-4}K^{-1}$. Lorsque la température augmente le mouvement des molécules augmente, ce qui signifie que les matériaux se dilatent.

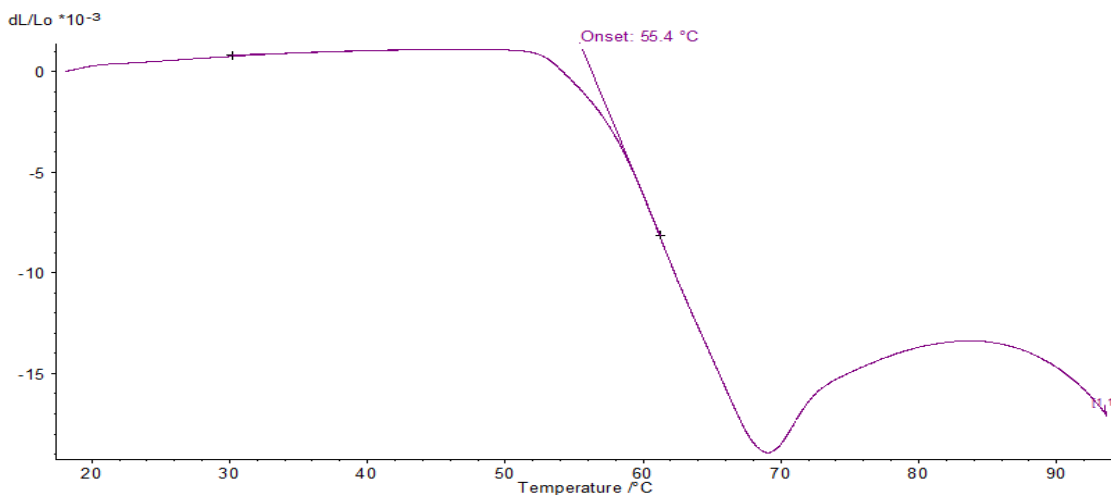


Figure. III.32: Thermogramme de dilatometrie de transition vitreuse d'échantillon de PLA

Sur la figure III-32 on remarque que la température de transition vitreuse est aux alentours de 55.4°C.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le PLA présente des avantages et des propriétés très divers et a donc un champ d'application très large dont le plus important est le domaine médical (suture, prothèses...)

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés des échantillons de PLA par des deux techniques thermiques, à savoir la DSC et la dilatométrie.

La DSC nous a permis d'obtenir des thermogrammes qui représentent la variation du flux de chaleur en fonction de la température, ce qui rend possible la détermination de température de la transition vitreuse, la fusion et l'enthalpie de fusion.

Nous avons constaté que la transition vitreuse varie légèrement lorsque on varie la masse des échantillon. Nous avons aussi étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur les thermogrammes DSC. On a constaté que cette vitesse influe sur la température de la transition vitreuse. Le choix d'une vitesse de chauffe aux alentours de 8 °C/min semble alors raisonnable.

Le taux de cristallinité influe énormément sur les propriétés du matériau. Nous avons réalisé des essais de recuit caoutchoutique à 80 °C pour différentes durées. La DSC nous a permis de déterminer le taux de cristallinité dans chaque échantillon.

D'autre part, l'utilisation de la dilatométrie nous a permis, elle aussi, d'étudier la transition vitreuse dans nos échantillons. De plus, l'utilisation de cette technique donne accès au coefficient de dilatation thermique, ce qui nous renseigne sur l'évolution du matériau.

ملخص

يتطلب الاهتمام العلمي والتكنولوجي المزدوج لمواد البوليمر فهما جيدا لخصائصها الفيزيائية لهذا السبب درسنا في هذا العمل البوليمرات بصفه عامه بالاضافة إلى الآلية التي تؤدي إلى تبلور المادة .
كما كنا مهتمين بدراسة خصائص عينات (ب ل ا) بواسطة تقنيتين حراريتين تقنيه المسح التفاضلي و قياس التمدد .

اجرينا اختبارات تليدين المطاط عند درجة الحرارة ثمانون درجة مئوية لفترات مختلفة .

اما تقنيه التمدد سمحت لنا بالوصول إلى معامل التمدد الحراري لمعرفة تطور المادة .

الكلمات المفتاحية المسح التفاضلي البوليمر التبلور

Résumé :

Le double intérêt scientifique et technologique que présentent les matériaux polymères, impose une bonne compréhension de leurs propriétés physiques. Pour cette raison , nous avons étudié dans ce travail les polymères en général ,ainsi que le mécanisme conduisant à la cristallisation de ces matériaux.

nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés des échantillons de PLA en utilisant deux techniques thermiques DSC et mesure de la dilatométrie en obtenant des thermogrammes.

Nous avons également réalisé des essais de recuit caoutchoutique à 80 °C pour différentes durées.

Quant à la technique de mesure de la dilatation , elle nous a permis d'atteindre le coefficient de dilatation thermique pour connaître l'évolution du matériau .

Mots clés : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC), Polymères, PLA, Cristallisation.

Abstract:

The dual scientific and technological interest of polymer materials requires a good understanding of their physical properties For this reason, we have studied in this work polymers in general , as well as the mechanism leading to the crystallization of these materials

We are interested in studying the properties of PLA samples using two thermal techniques using DSC and dilatometry measurement by obtaining thermograms.

We also carried out rubber annealing tests at 80°C for different durations.

As for the expansion measurement technique, it allowed us to reach the coefficient of thermal expansion to know the evolution of the material

Keywords: Differential scanning calorimetry (DSC), Polymer, PLA, Crystallization