



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 تليدجي اللاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT

كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم : علوم المادة

Département : Sciences de la Matière

Mémoire master

Filière : Physique

Option : Physique des Matériaux

Présenté par M^{elles} Kheddaoui Zahra

THEME

ETUDE DU VIEILLISSEMENT PHYSIQUE ET DE LA
CRISTALLISATION DU POLYLACTIDE (PLA)

A soutenir le 04/07/2022, devant le jury :

Mr. Said Maabed	MAA	Univ.de Laghouat	president
Mr. Kouider Soulah	MCB	Univ.de Laghouat	Examineur
Mr. Djamel Saffai	MAA	Univ.de Laghoua	Examineur
Mr .Abdelouahab ABDALLAH	MCB	U. de Laghouat	Encadreur

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

A ceux qui m'ont encouragé à persévérer tout au long de ma vie. À l'homme le plus important de ma vie (mon cher père) à tous, je dédie ce travail. Je demande à Dieu Tout-Puissant de l'accepter sincèrement, à celle avec qui je suis supérieure et le cœur affectueux (ma mère), au Meilleur ami (zineb) et compagnon depuis cinq ans A mon cher frère Islam. A tous ceux qui m'ont enseigné , Au professeur (Abdelouahab ABDALLAH), qui a supervisé ce travail, merci à mon professeur respecté (Iben Khaldoun LEFKAJER), dont j'ai eu l'honneur d'être l'une de ses élèves. À ceux qui ont tout mis en œuvre pour m'aider, à ma famille, à mes amis et collègues, à tous ceux qui ont contribué même une lettre dans ma vie d'étude.

Kheddaoui zahra

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Je voudrais remercier chaleureusement mon encadreur **Dr. Abdelouahab ABDALLAH**, enseignant au Département Sciences de la Matière, d'avoir encadré ce travail, avec beaucoup de compétence, d'enthousiasme et de disponibilité. Je lui exprime ma profonde gratitude pour sa gentillesse, son soutien et sa patience. Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury, Messieurs S. Maabed, K. Soulah et D. Saffai qui ont bien accepté de juger cette contribution, président de ce jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à remercier **M. Nouri Abdallah** pour ses conseils, et pour ses réponses.... J'exprime ma très profonde reconnaissance à mes parents, qui m'ont toujours compris, encouragé et ont eu confiance en moi. Je vous remercie de tout mon cœur.*

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : produits à base de polymères Synthétiques.....	5
Figure I.2 : produits à base de polymères naturels.....	5
Figure I.3 : Monomère et polymer.....	6
Figure I .4 : Polymères semi-cristallins.....	7
Figure I.5 : Polymères amorphes.....	7
Figure I .6 : exemple de copolymère le copolyéthylènestyrène.....	9
Figure I .7 : Classification des polymères biodégradables (d'après Avérous, 2004).....	10
Figure I .8 : les différentes zones de transition.....	12
Figure I.9 : Représentation des différentes relaxations, a) notation universelle,b) notation proposée par Boye.....	13
Figure I.10 : Modèle de Schatzki.....	14
Figure I.11 : Schéma du mécanisme de plastification dans le polymère.....	15

Chapitre II

Figure II.1 : cycle de vie de PLA.....	21
Figure II.2 : Principe d'un appareil DSC.....	22
Figure II.3 : creusets à haute pression pour DSC.....	24
Figure II.4 : creusets d'aluminium pour la méthode DSC.....	24
Figure II.5 : Schéma de la cellule de mesure du dilatomètre (NETZSCH).....	25
Figure II.6 : Représentation de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.....	26
Figure II.7 : Polymérisation routes to polylactique acide.....	28
Figure II.8 : Application de PLA.....	28

Chapitre III

Figure III.1 : thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 8c°/min.....	32
Figure III.2 : thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 10c°/min.....	32
Figure III.3 : thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 12c°/min.....	3

Figure III.4 : thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 15c°/min.....	33
Figure III.5 : thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 18c°/min.....	34
Figure III.6 : thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 20c°/min.....	34
Figure III.7 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffe.....	35
Figure III.8 : Variation de la température de fusion en fonction de la vitesse de chauffe.....	36
Figure III.9 : Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la vitesse de chauffe.....	36
Figure III.10 : Premier passage d'un échantillon de PLA hautement cristallin (as received).....	38
Figure III.11 : Effet du temps de recuit de 10h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).....	39
Figure III.12 : Effet du temps de recuit de 30h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).....	39
Figure III.13 : Effet du temps de recuit de 50h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).....	40
Figure III.14 : Effet du temps de recuit de 70h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC)	40
Figure III.15 : Effet du temps de recuit de 90h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).....	41
Figure III.16 : variation l'enthalpie de fusion en fonction du temps de recuit.....	42
Figure III.17 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit....	42
Figure III.18 : variation l'enthalpie de cristallisation en fonction du temps de recuit.....	43
Figure III.19 : Evolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt_r	44
Figure III.20 : Relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse pour les différentes durées de vieillissement.....	45
Figure III.21 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 1h de vieillissement.....	46

Figure III.22 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 10h de vieillissement.....	46
Figure III.23 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 13h de vieillissement.....	47
Figure III.24 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 20h de vieillissement.....	47
Figure III.25 : Variation de l'enthalpie en fonction de la durée du vieillissement pour le PLA.....	48
Figure III.26 : Variation du maximum du pic endothermique en fonction de la durée du vieillissement.....	48
Figure. III.27 : Thermogrammes de dilatométrie du PLA (obtenus par refroidissement).....	49

LISTE DES TABLAUX

Chapitre I :

Tableau I.1 : types d'homopolymères.....	8
Tableau I.2 : modes de copolymères.....	9
Tableau I.3 : Structure chimique de quelques polymères usuels.....	11

Chapitre III :

Tableau III.1 : Résultats de changement de T_g , T_m , ΔH sur la vitesse de chauffage.....	35
Tableau III.2 : Les résultats de la transition vitreuse, de l'enthalpie cristalline et de l'enthalpie de fusion changement en fonction du temps de recuit.....	41
Tableau III.3: maximum du pic endothermique (c°) en fonction de l'enthalpie.....	48

TABLE DES Matières

Dédicaces	i
Remerciements.....	ii
Liste des Figures.....	iii
Liste des tableaux.....	iv
table des Matières.....	vi
Introduction générale.....	1

Chapitre I Généralités sur les polymères

I.1.Introduction	5
I.2.Définitions	6
I.3.Classes de polymères	6
I.3.1. Les élastomères	6
I.3.2. Les thermodurcissables.....	6
I.3.3. Les thermoplastiques	7
I.4.Cristallinité des polymères	7
I.5.Les types de polymères	8
I.5.1. Les homopolymères.....	8
I.5.1.1.Types d'homopolymères	8
I.5.2. Les copolymères.....	8
I.5.2.1.Types de copolymères	9
I.6.Application de polymères.....	11
I.7.La transition.....	12
I.7.1.L'état vitreux.....	12
I.7.2.Transition vitreuse	12
I.7.3.Température de transition vitreuse:	13
I.8.Relaxations dans les polymères	13
a)Relaxations au dessous de Tg :	14
b) Relaxations au dessus de Tg :.....	15
I.9.Vieillissement	15
I. 9.1.Vieillissement physique.....	15
I.9.2. Etude de l'effet du vieillissement physique :.....	16
I.9.3. L'effet du vieillissement physique sur les propriétés thermodynamiques :	18
I.9.4. Procédures expérimentales du vieillissement physique :	18
Rréférence.....	19

Chapitre II Méthodes et matériau

II.1.Introduction	21
II.2. Méthode DSC	22
II .2.1.Définition de la méthode DSC.....	22
II.2.2.L’objectif de la méthode DSC	22
II.2.4.Principe de la DSC.....	23
II.2.5.Types de creusets utilisés avec l’analyse DSC	24
II.2.5.1. Creusets à haute pression.....	24
II.2.5.2. Creusets d’aluminium.....	24
II.3. Dilatométrie.....	25
II.3.1. Principe.....	25
II.3.2. Dispositif	25
II.4. Choix de la méthode la plus adaptée pour une analyse thermique	26
II .5.poly lactide	26
II.5.1.Définition.....	26
II.5.2.Préparation.....	27
II.5.3.Application	28
Référence	29

Chapitre III Résultats et discussion

III.1.Introduction.....	31
III.2.Effet de la vitesse de chauffage sur les thermogrammes DSC	31
III.2.1.Objectif.....	31
III.2.2.Principe de l’essai :	31
a.Paramètres :.....	31
III.2.3.Résultats et discussion	31
III .3.Effet de la durée du recuit sur les thermogrammes DSC.....	37
III.3.1.Objectif.....	37
III .3.2.Cristallisation du PLA.....	37
III.3.3.Détermination de ΔH_0 à partir d’un échantillon de PLA hautement cristallin	37
III.3.4.Etude de la cristallisation froide du PLA par recuit isotherme	38
III.4.Effet de la Vieillessement physique du polylactidesur les thermogrammes DSC.....	44
III.4.1.Objectif.....	44
III.4.2. Vieillessement physique du polylactide	44
III.5. Dilatomètre élancement	49
Conclusion générale.....	52

Introduction générale

Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux plastiques sont élaborés à partir du pétrole. Cependant, cette ressource est limitée et l'on atteindra dans les prochaines décennies un pic pour lequel la demande, tirée à la hausse par le développement des pays émergents, sera supérieure à l'offre, faisant grimper toujours plus haut les cours de l'or noir. En outre, en ce début de siècle, les enjeux sociétaux et environnementaux liés au changement climatique sont très importants. Dans ce contexte, le concept de développement durable est apparu à la fin du XX^{ème} siècle.

C'est pourquoi les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés ne rivalisent pas encore avec celles des polymères. Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'autres polymères biosourcés, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères.

La plupart des recherches scientifiques sur le vieillissement physique des polymères sont réalisées sur des polymères amorphes. En comparaison, il y a très peu de travail sur le vieillissement physique des polymères semi-cristallins. Cependant, notre étude se concentre sur le poly(acide lactique) ou polylactide (PLA), qui est un polyester aliphatique biodégradable et renouvelable. Le PLA a un potentiel prouvé soit pour remplacer les polymères issus de la pétrochimie pour des applications industrielles ou comme leader biomatériau pour de nombreuses applications en médecine [1.2]. Les défis environnementaux, économiques et de sécurité comme dans le cas des emballages, ont poussés les scientifiques et les producteurs à substituer partiellement la pétrochimie polymères avec ceux biodégradables [3]. Le PLA en tête de liste, est un polymère thermoplastique, à haute résistance et à haut module qui peut être fabriqué à partir de ressources renouvelables pour produire différents composants pour une utilisation soit dans le domaine de l'emballage industriel soit dans le domaine biocompatible soit dans le marché des dispositifs médicaux.

Dans un premier lieu, l'étude bibliographique représente une synthèse sur les polymères. Ensuite on présente certains aspects généraux du vieillissement. Nous mettrons l'accent essentiellement sur le mécanisme du vieillissement physique, les paramètres influents ce type de vieillissement et son effet sur les propriétés des polymères utilisés dans le domaine médical. Une grande partie de cette étude sera consacrée aux biopolymère (PLA) qui représente le noyau de notre étude. Les propriétés de ce matériau sont présentées dans le deuxième chapitre ainsi que les différentes techniques utilisées. Le dernier chapitre est consacré aux résultats expérimentaux réalisés sur les échantillons du PLA et leurs discussions. On termine ce travail par une conclusion générale.

Références

- [1] M. Savioli Lopes, A.L. Jardini, R. Maciel Filho, *Procedia Eng.* 42 (2012) 1402–1413.
- [2] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1841–1846.
- [3] M. Jamshidian, E. Arab-Tehrany, M. Imran, M. Jacquot, S. Desobry, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 9 (2010) 552–571.

Chapitre I

Généralités sur les polymères

I.1.Introduction

Les matériaux polymères sont employés dans diverses applications où la longévité est exigée. Cependant, l'inconvénient majeur de ces matériaux reste leur forte sensibilité au vieillissement naturel lors de leur utilisation dans les conditions atmosphériques. Cela est dû à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par les résidus métalliques de catalyseurs et par la présence des chromophores capables d'absorber l'énergie radiative du soleil, conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telles que, la rupture des chaînes, la peroxydation, l'élimination de petites molécules et la réticulation. Quelque soit le type de réaction, elle conduit à des changements indésirables dans les propriétés telles que : la coloration, la déformation et la fissuration de la surface, le changement dans la résistance à la rupture et à l'allongement, etc. Ceci conduit ultimement à la détérioration des propriétés physiques, mécaniques et esthétiques des matériaux polymères qui réduit fortement la durée de vie de ces matériaux. Les études du mécanisme de vieillissement sont en général effectuées au moyen de essais accélérés en simplifiant la complexité de la contrainte climatique. Donc, ce travail repose sur la validation d'essais de vieillissement et sur la validation des techniques de caractérisation du vieillissement. L'objectif final attendu est de caractériser les paramètres dé terminant du vieillissement.



Figure I.1: produits à base de polymères Synthétiques.[1]



Figure I.2: produits à base de polymères naturels [1]

I.2. Définitions

Polymère : c'est un ensemble de macromolécules issues d'assemblage covalent de motifs identiques appelé monomère

Monomère : molécules de base qui réagit par des réactions dites de polymérisation. Le monomère peut être un composé organique instauré, un composé organique comportant un ou plusieurs fonctions réactives. Sur la figure I.3

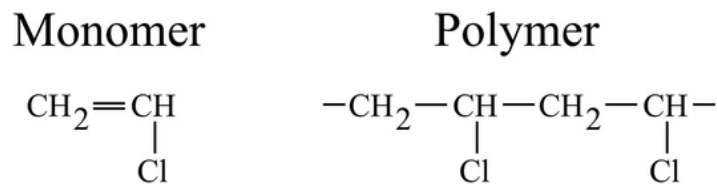


Figure I.3: Monomère et polymer

I.3. Classes de polymères

En fonction de leurs propriétés, les polymères sont divisés en trois classes

- les élastomères.
- les thermodurcissables.
- les thermoplastiques (qui peuvent être partiellement cristallisés).

I.3.1. Les élastomères

Un élastomère est un polymère constitué de chaînes longues et flexibles qui Possède l'impressionnante faculté de pouvoir supporter de très grandes Déformations. Il se caractérise aussi par laquais recouvrance de ses propriété sinité les quand la sollicitation cesse.

La recouvrance est rendue possible par la Vulcanisation qui est un processus de création de liaisons chimiques entre les Chaînes macromoléculaires, celles-ci formant alors un réseau tridimensionnel Stable. [2]

I.3.2. 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 (Durcissement). [3]

I.3.3. Les thermoplastiques

Dérivés des polymères linéaire ou légèrement ramifiés se ramollissent lorsqu'on les chauffe au-dessus d'une certaine température, mais qui redeviennent solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermo plasticité initiale.[4]

I.4. Cristallinité des polymères

La cristallinité des polymères désigne l'arrangement des chaînes moléculaires en un réseau atomique ordonné. On peut décrire les structures cristallines à l'aide de leurs mailles élémentaires, qui sont souvent très complexes. En général, les substances constituées de petites molécules (comme l'eau) sont soit entièrement cristallines (état solide), soit entièrement amorphes (état liquide).

En raison de leur taille et souvent de leur complexité, il arrive fréquemment que les molécules des polymères ne soient que partiellement cristallines (ou semi- cristallines) (Figure I.4) et qu'elles comportent des régions cristallines dispersées au sein du matériau amorphe (Figure I.5).

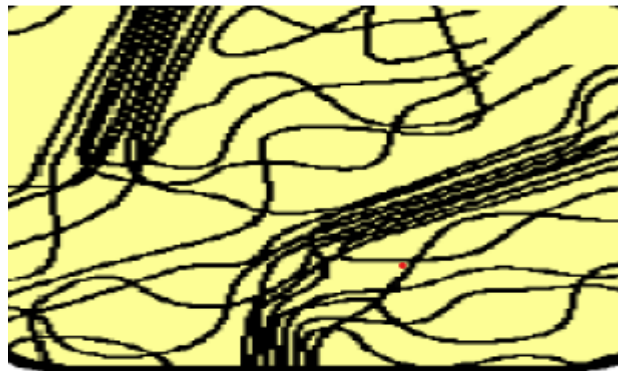


Figure I.4: Polymères semi-cristallins[5]

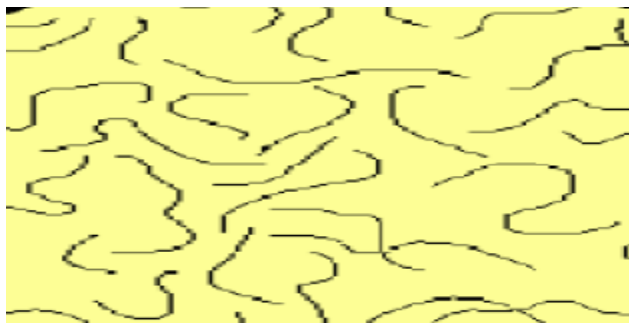


Figure I.5: Polymères amorphes[5]

I.5. Les types de polymères

Il existe deux types de polymères :

- les homopolymères.
- les copolymères.

I.5.1. Les homopolymères

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité.

Nous citons comme exemple, le polyéthylène.[6]


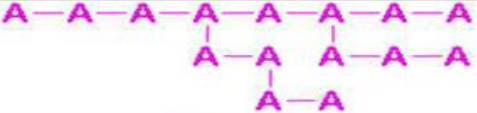

Il existe, au sein des homopolymères, différents types.

I.5.1.1. Types d'homopolymères

Les différents types d'homopolymères sont représentés dans le Tableau I.1.

Notons que A représente l'unité de l'homopolymère.

Tableau I.1: types d'homopolymères. [5]

Types	Formes
les homopolymères linéaires.	
les homopolymères branchés.	
Les homopolymères étoilés	

I.5.2. Les copolymères

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles.

On parle alors de modes de copolymères. Sur la figure I.6 est représenté un exemple de copolymère le copolyéthylène-styrène.

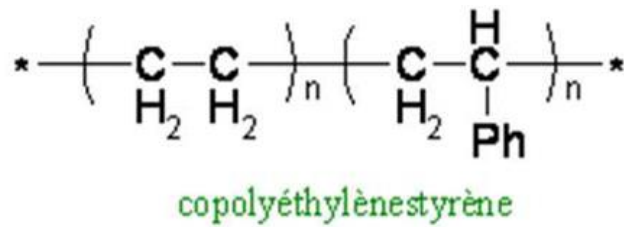
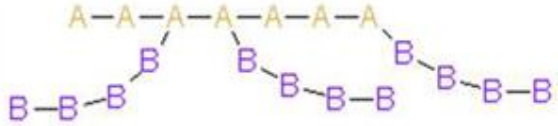


Figure I.6: exemple de copolymère le copolyéthylènestyrène. [5]

I.5.2.1.Types de copolymères

A et B seront deux unités différentes du copolymère. Les modes sont résumés dans le Tableau I.2 :

Tableau I.2: modes de copolymères.[5]

Mode	Forme
le mode statistique.	A-A-B-A-B-B-B-B-A-A-B-A
le mode alterné.	A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A
le mode séquencé.	A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B
le mode greffé	

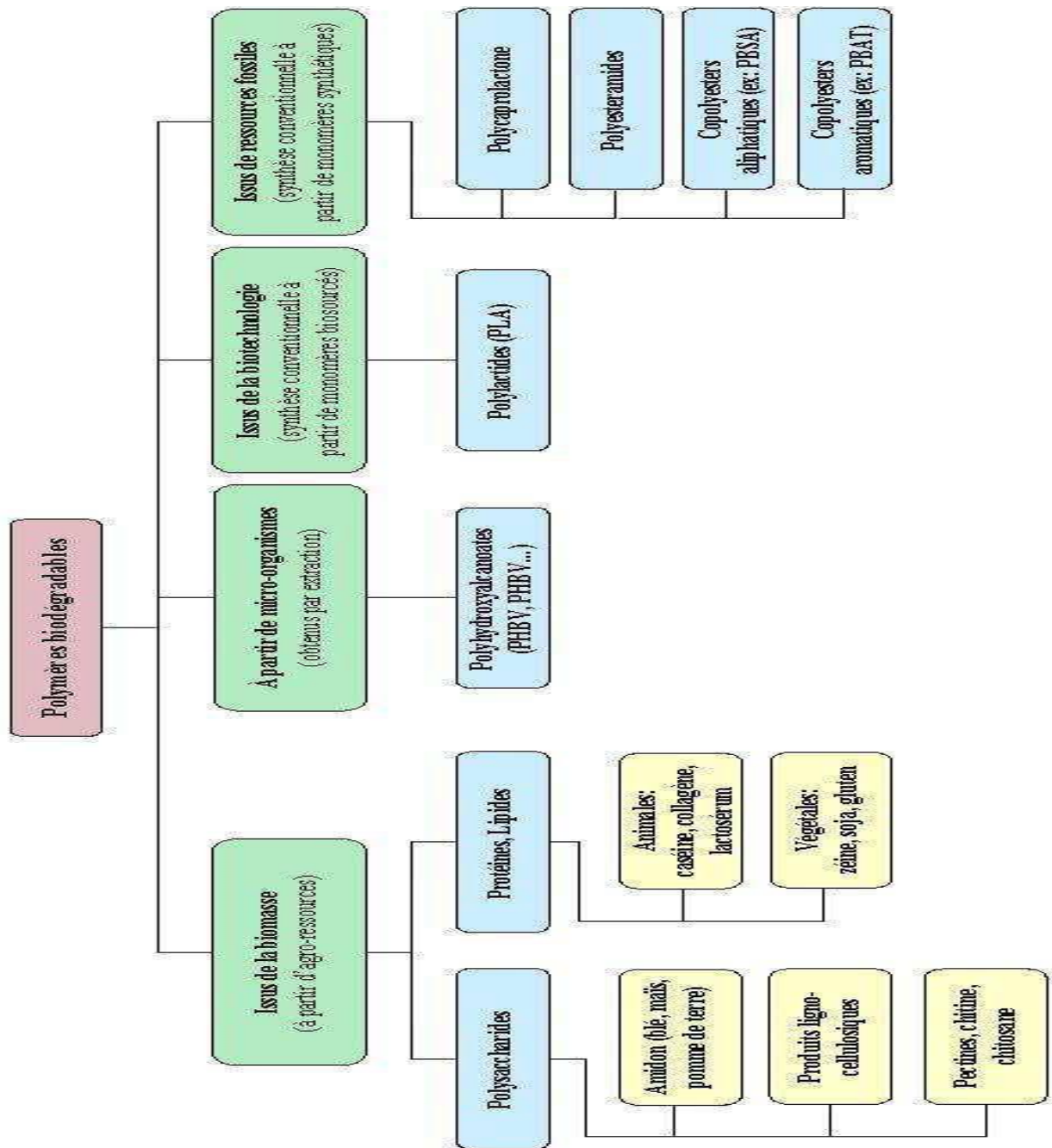


Figure I.7: Classification des polymères biodégradables (d'après Avérous, 2004)[7].

I.6. Application de polymères

La structure chimique de l'unité de répétition ou motif est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. Les tableaux I.3 donnent la structure chimique de quelques polymères usuels.

Tableau I.3 : Structure chimique de quelques polymères usuels

Monomère	Polymère	Applications
éthylène $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	polyéthylène (PE) $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	Objets moulés, tubes, films, isolement électrique
propylène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	polypropylène (PP) $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Utilisations similaires au PE, plus rigide
tétrafluoroéthylène $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	polytétrafluoroéthylène (PTFE) $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	Applications hautes températures, isolement électrique, film étirable, faible coef. frottement
styrène $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	polystyrène (PS) $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Objets moulés, transparent, forme une mousse avec le pentane (PS expansé), diélectrique
méthacrylate de méthyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	poly(méthyle méthacrylate) $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C} \\ & // \quad \backslash \\ & \text{O} \quad \text{O} \\ & \\ & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	Plaques et tubes transparents (Cockpits d'avions) Plus cher que le PS.
chlorure de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	poly(chlorure de vinyle) $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Disques « vinyl », canalisations d'eau, avec un plastifiant : isolation fils électriques, toiles imperméables...

I.7.La transition

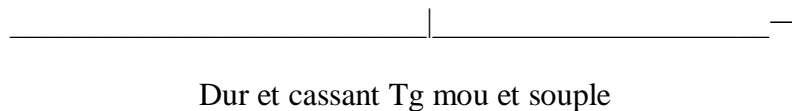
Une transition de phase se produit lorsqu'un système est amené dans les conditions de température et de pression telles qu'il a la possibilité d'adopter une structure plus stable d'où une enthalpie libre plus faible que dans sa structure initiale.

I.7.1.L'état vitreux

À l'état vitreux (basse température) les mouvements moléculaires accessibles au polymère ne peuvent pas amorcer le coopératif le long du squelette de la chaîne. Les déformations accessibles sont donc faible et le module de Young est élevées, la déformation élastique est contrôlée par le terme enthalpique de son énergie interne, comme pour les métaux. Pour vitreux qu'il soit, le polymère n'est pas figé. Il existe toujours des fluctuations temporelles et spatiales de conformation. A forte contraintes le processus de déformation plastique peuvent être activé à température dite température de transition ductile/ fragile, inférieure à la température de transition vitreuse.

I.7.2.Transition vitreuse

C'est le changement d'état du polymère sous l'action de la température. Ce changement entraîne des variations importantes des propriétés du polymère. La transition vitreuse est caractérisée par une température de transition vitreuse (T_g).



En dessous de cette température, le polymère est dit vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au dessus de cette température il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), suite à l'affaiblissement de liaisons moléculaires (force de Van der Waals, ...).

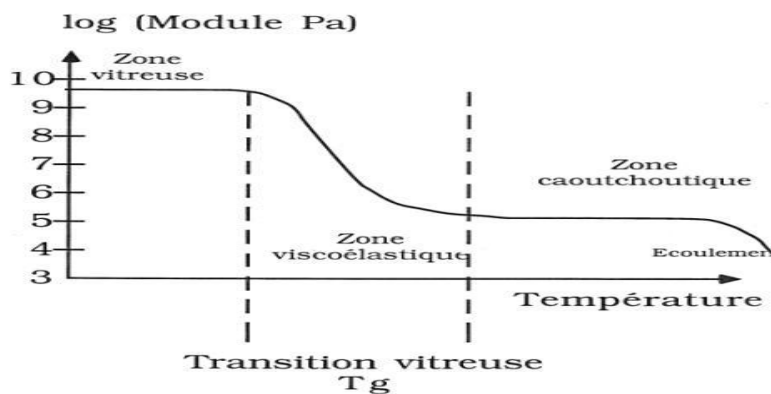


Figure I.8: les différentes zones de transition [8]

I.7.3. Température de transition vitreuse:

La température de transition vitreuse « T_g » et la température de fusion « T_f » sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes.

Les températures caractéristiques d'un matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :
Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

I.8. Relaxations dans les polymères

Modifications réversibles dues à des mouvements d'entités dans les polymères. Ces mouvements changent d'intensité et de direction selon la température à laquelle est porté le polymère.

Les mesures diélectriques et mécaniques donnent des courbes d'absorption présentant un ou plusieurs pics. Ces pics correspondent à des mécanismes de relaxation dans le polymère. Les principales relaxations sont liées à la transition vitreuse. Les relaxations secondaires qui se produisent en dessous de la température de transition vitreuse T_g sont notées β , γ ,... dans l'ordre décroissant de température (Figure I.9.a). Au-dessus de T_g , un pic apparaît parfois, correspondant à la transition liquide-liquide attribuée par TLL soulignée par Boyer ; des relaxations en dessous de T_g ont également été attribuées par les mêmes auteurs avec respectivement T_{gg1} et T_{gg2} (Figure I.9.b) [9].

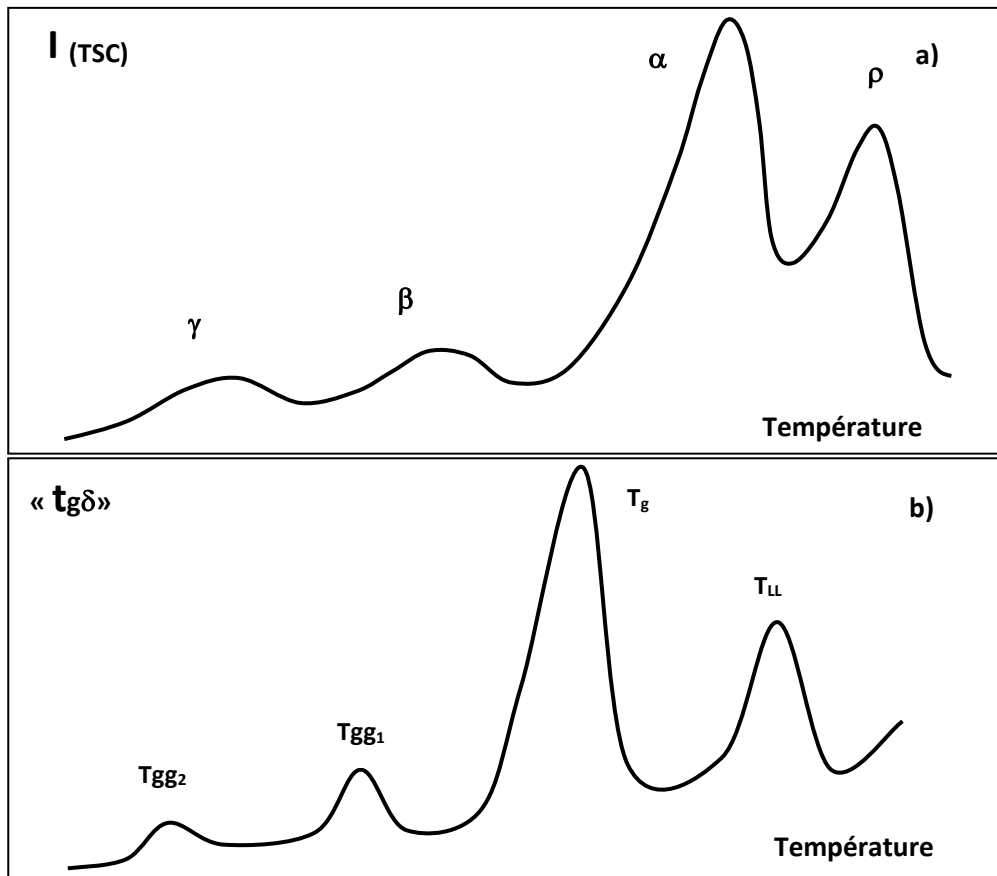


Figure I.9: Représentation des différentes relaxations, a) notation universelle

b) notation proposée par Boye[9].

a) Relaxations au dessous de T_g :

La relaxation se manifeste à des températures très basses, ce qui entraîne la libération d'entités à mesure que la température augmente à partir de l'état congelé, et est régie par le simple mouvement de petits amas d'atomes sans contribution de la chaîne principale. La relaxation se produit à des températures plus élevées en combinaison avec la rotation des groupes latéraux autour de la chaîne principale et le mouvement de petits fragments de la chaîne principale. Selon le modèle de Schatzki, ces rotations ressemblent à des mouvements de manivelle (Figure I.10), impliquant trois à quatre atomes de carbone et tournant autour d'axes colinéaires avec la colonne vertébrale[9].

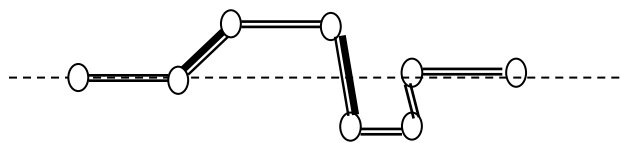


Figure I.10 : Modèle de Schatzki[10].

b) Relaxations au dessus de T_g :

Des performances significatives liées au mouvement ont été rapportées pour des polymères amorphes contenant un grand nombre d'atomes de carbone dans le squelette (environ 40 à 50 atomes). Ce dernier est caractérisé par des pics de courant thermique de forte amplitude [9].

I.9. Vieillissement

La diffusion d'eau dans les polymères est à l'origine de leur vieillissement conduisant à un changement de leurs propriétés. Cette altération fait intervenir plusieurs phénomènes chimiques (structure chimique des macromolécules) ou physiques (fraction volumique, taux de cristallinité, contraintes internes...). La dégradation des polymères est classée en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le cas du vieillissement physique, la structure chimique des macromolécules ne varie pas contrairement au vieillissement chimique car seules les compositions du matériau et/ou la configuration spatiale sont affectées [10].

I. 9.1. Vieillissement physique

Ce type de vieillissement correspond à tout processus conduisant à une modification des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification de la structure chimique de ce dernier. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxations, les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) et les phénomènes de surface. Le vieillissement physique est lié à une modification des propriétés du matériau sans qu'il y ait un changement de sa structure chimique. Ce vieillissement peut engendrer :

- Des variations de la configuration des macromolécules (cristallisation, relaxations d'enthalpie, de volume, de contrainte...)
- Des changements de surface (fissuration en milieu tensioactif)
- L'activation des phénomènes de transport (migration d'adjuvants, pénétration de liquides).

Ces mécanismes affectent la résistance mécanique du matériau. Le vieillissement physique est un processus lié à l'instabilité des polymères au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_g). Au cours du refroidissement, le polymère se fige avec un excès d'enthalpie et de volume libre au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est réversible, découle d'une restructuration des molécules dans le matériau qui tendent à se rapprocher au maximum de l'état de stabilité. Ceci se traduit par un gonflement du matériau ou un gain de ductilité. [11]

Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau. Elles se fixent préalablement sur les groupes hydrophiles du matériau. Ceci induit à la formation des liaisons secondaires de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. Ces groupes polaires du matériau vont se lier à une molécule d'eau. La Figure I.11 décrit le mécanisme de plastification dans le polymère.

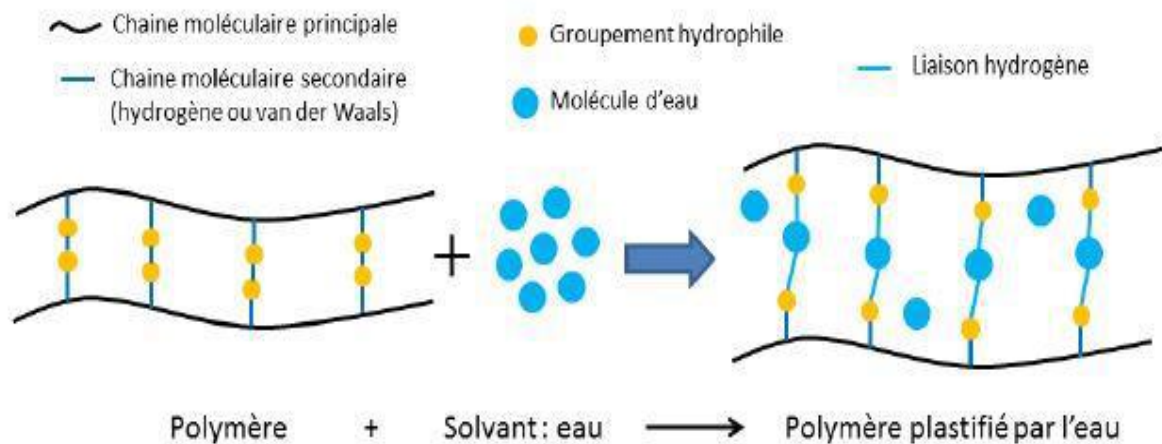


Figure I.11: Schéma du mécanisme de plastification dans le polymère [12]

I.9.2. Etude de l'effet du vieillissement physique :

Il existe de nombreux polymères dont les chaînes, pour des raisons stériques et conformationnelles, ne peuvent s'organiser en réseau cristallin et restent désordonnées à l'état solide : ce sont les polymères amorphes. A l'état fondu, l'énergie thermique rend toutes les conformations également probables. Les chaînes étant extrêmement fluides, elles peuvent diffuser librement sur de longues distances. Lors du refroidissement, une transition vers un état caoutchouteux a été observée. Dans cet état, les conformations ne sont plus équiprobables, et les chaînes adoptent plutôt une configuration "repliée", dite "bobine statistique". En conséquence, ils s'enchevêtrent et la mobilité

moléculaire devient très faible au point d'enchevêtrement. Entre les deux points d'intrication, la signature liquide existe toujours. A l'état fondu et caoutchouteux, l'agitation thermique est intense et le volume libre est important. Les barrières de potentiel entre les configurations sont plus faibles par rapport à l'énergie thermique. La relaxation est très rapide et le matériau est en véritable équilibre thermodynamique, caractérisé par une redistribution du volume libre sans consommation d'énergie. En refroidissant davantage, on atteint une température à laquelle la viscosité devient très élevée : c'est la transition vitreuse. Par rapport à l'énergie thermique, la barrière de potentiel est forte et la redistribution du volume libre est lente. Pendant un court instant, la matière est figée : c'est l'état vitreux. Plus l'énergie thermique est faible, plus le volume libre est petit. Le matériau peut être considéré comme un quasi-réseau, avec un ordre à courte portée et une certaine densité de lacunes, conférant au matériau une entropie configuration elle non nulle. Une agitation thermique prolongée fait vibrer le quasi-réseau, avec des sauts peu fréquents : Le matériau évolue vers un état plus stable. Son volume, son enthalpie et son entropie configuration elles diminuent.

Le nombre de postes vacants diminue et le volume libre se réorganise vers un état d'équilibre caractérisé par une distribution uniforme du volume libre. C'est

L'état d'équilibre d'un liquide surfondu. Pendant cette période, la mobilité moléculaire chute encore et n'est plus mesurable si la température est suffisamment basse (notion de stabilité asymptotique). Cette lente évolution vers un état plus stable est appelée vieillissement ou relaxation structurelle.

Les études sur la cinétique de changement de volume en dessous de T_g montrent que cette cinétique dépend de l'importance du vieillissement antérieur et de la température à laquelle le vieillissement est effectué. Cette dynamique est complexe et présente certaines caractéristiques : Ce n'est pas exponentiel, cela dépend de l'historique de vieillissement antérieur (c'est l'effet "mémoire" qui a fait la renommée de Kovacs). Nous pouvons expliquer l'effet mémoire comme suit : Au cours de la relaxation, la plage d'ordre à courte portée varie avec la température et la durée du vieillissement. Pour des température juste en dessous de T_g et un temps de vieillissement infini, le volume libre et l'entropie configuration elle ont complètement disparu, comme à l'état cristallin : l'ordre à longue distance est pleinement établi. Cet état énergétique, bien que tout supérieur à l'état énergétique du cristal, peut être considéré comme un véritable équilibre thermodynamique distinct des liquides surfondus, caractérisés par une entropie nulle. Tous les polymères amorphes présentent un vieillissement physique à mesure que leurs propriétés physiques changent avec le temps.

Ce phénomène est étroitement lié à l'instabilité de l'état vitreux au sein du polymère amorphe.

Nous convenons de qualifier de vieillissement physique tout processus entraînant une modification des performances d'un matériau sans aucune modification chimique de ce dernier. Ce type de vieillissement est étroitement lié aux variations de volume et d'enthalpie, qui sont en fait deux aspects différents mais parallèles du même phénomène d'évolution de la configuration des réseaux macromoléculaires vitreux. , nous illustrons les étapes de vieillissement et de régénération des polymères amorphes [9].

I.9.3. L'effet du vieillissement physique sur les propriétés thermodynamiques :

Nous avons vu précédemment que le refroidissement d'un polymère de l'état liquide à une température inférieure à la température de transition vitreuse T_g entraîne une modification des propriétés thermodynamiques du polymère : enthalpie H et volume spécifique V , et leurs dérivées premières respectives : chaleur spécifique C_p et coefficient de dilatation thermique volumétrique α_v . De nombreuses études ont montré que V et H diminuent au cours du processus de vieillissement du corps. Dans le cas des polymères amorphes, deux faits expérimentaux significatifs sont observés : - Cette évolution dure plus longtemps avec des températures de vieillissement physique plus basses. - Lorsque la température de vieillissement diminue, l'amplitude du changement de V et H augmente [9].

I.9.4. Procédures expérimentales du vieillissement physique :

Afin d'étudier le vieillissement physique des échantillons, deux procédés expérimentaux ont été choisis.

Chauffer l'échantillon à étudier à une température T_0 nettement supérieure à T_g pour éliminer tout historique thermique antérieur. Il est ensuite trempé rapidement à une température de vieillissement T_g inférieure à T_g et maintenu dans cet état pendant un temps de vieillissement t_v . Après traitement thermique, les spectres DSC des échantillons vieillis ont été enregistrés depuis la température ambiante jusqu'à la fin du pic endothermique [9].

Rréférénce

- [1] : williamD .Callister, Jr. science et génie des matériaux, johnWilely et Sons,Inc (2007).
- [2]: Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [3]: J.Rietsch, B. Bouette. The compression yield behaviour of polycarbonate over a widerange of strain rates and temperatures,(1 990).the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures.
Polymer, 46, 6035-6043,(2005).
- [4]: S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; option chimie et physicochimie des polymères;
Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [5] : williamD .Callister, Jr. science et génie des matériaux, johnWilely et Sons,Inc (2006).
- [6]:J. Richeton, S. Ahzi, L. Daridon, Y. Rémond, A formulation of the cooperative model for
- [7]: Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,2013. Français.
- [8] : I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University
Brooklyn, New York, (2002).
- [9] : these abdelouahab abdallah universite amar telidji, laghouat
- [10] : Morgan Deroine. Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. [École doctorale
SICMA]: Université européenne de Bretagne; 2014.
- [11] : J. Mercier. Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement
de structures en matériaux composites. Ecole des Mines de Paris; 2006.
- [12]:Matthias ROUCH. Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement
hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin.
[ENSICAEN]: université du Normandie; 2018.

Chapitre II

Méthodes et matériau

II.1.Introduction

Ces dernières années, le développement des bioplastiques, ou biopolymères, est devenu de plus en plus populaire en raison non seulement de motivations environnementales mais aussi stratégiques. Afin de réduire l'impact sur l'environnement, une certaine quantité de dioxyde de carbone est émise, qui fait partie des produits agricoles, tels que la cellulose, l'amidon, le bois, etc. Il est utilisé comme matière première pour la production de polymères. Le polylactide (PLA) est un polyester aliphatique polyvalent et biodégradable qui peut être fabriqué à partir de ressources 100 % renouvelables, telles que le maïs et la betterave à sucre.[1, 2]



Figure II.1:cycle de vie de PLA

II.2. Méthode DSC

Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

II .2.1.Définition de la méthode DSC

La calorimétrie différentielle à balayage, ou DSC, est une technique d'analyse thermique qui examine comment la chaleur d'un matériau est la capacité (C_p) est modifiée par la température. Un échantillon de masse connue est chauffée ou refroidie et les changements de sa la capacité thermique est suivie en tant que modification du flux de chaleur. Cela permet la détection de transitions telles que des fondus, transitions vitreuses, changements de phase et durcissement. En raison de cette flexibilité, puisque la plupart des matériaux présentent une sorte de transitions, la DSC est utilisé dans de nombreuses industries, y compris pharmaceutiques, polymères, alimentaires, papier, imprimerie, l'industrie manufacturière, l'agriculture, les semi-conducteurs et l'électronique. Le plus grand avantage de la DSC est la facilité et la rapidité avec lequel il peut être utilisé pour voir les transitions dans les matériaux. Si vous travaillez avec des matériaux polymères de tout type, la transition vitreuse est importante pour comprendre votre matériel. Dans les cristaux liquides, les métaux, les produits pharmaceutiques, et organiques purs, vous pouvez voir des changements de phase ou polymorphes et étudier le degré de pureté des matériaux.

II.2.2.L'objectif de la méthode DSC

Lorsqu'un matériau est sous l'effet d'un échauffement ou un refroidissement, il y a une possibilité d'avoir des transformations physicochimiques. Ces transformations sont accompagnées d'un échange (dégagement ou absorption) de la chaleur. L'objectif des DSC est de déterminer ces échanges (dégagée ou absorbée) et de les quantifier, quelle que soit la transformation.

II .2.3.Domains d'applications de la méthode DSC

Les plus importants sont :

- ✓ Polymères : thermoplastiques...
- ✓ Copolymères et additifs : plastifiants, stabilisants...
- ✓ Matériaux organiques...
- ✓ Matériaux inorganiques : métaux, céramiques, verres, alliages...
- ✓ Médicaments...
- ✓ Bétons, argiles, minéraux...
- ✓ Alimentaires, Bitumes, peintures...

II.2.4.Principe de la DSC

Quand un matériau subit un changement d'état physique ou bien réagit chimiquement, de la chaleur est soit absorbée, soit dégagée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau, c'est le principe de l'analyse thermique. Un appareil de DSC est constitué de deux dispositifs calorimétriques. Pour cela on utilise deux creusets dans lesquels sont placés un échantillon référence et l'échantillon à tester comme on le voit sur la Figure II.2. Il est fréquent que le creuset « référence » soit vide. Par définition, le calorimètre différentiel permet la détermination de la différence de quantité de chaleur changée entre le four et les cellules de référence et de mesure, lors d'un programme de chauffe. Ces deux dispositifs sont placés dans le même environnement :

- Température,
- Liaisons thermiques avec l'extérieur,
- Nature et pression gazeuse.

On admet trois hypothèses :

- Le système (échantillon + cellule) possède une température homogène T_S , la cellule de référence possède une température T_R .
- Les capacités calorifiques des cellules de mesure et de référence, C_S et C_R , varient peu avec la température.
- La résistance thermique entre le bloc calorimétrique et la cellule de mesure est égale à celle entre le bloc et la cellule de référence, elle sera notée R .

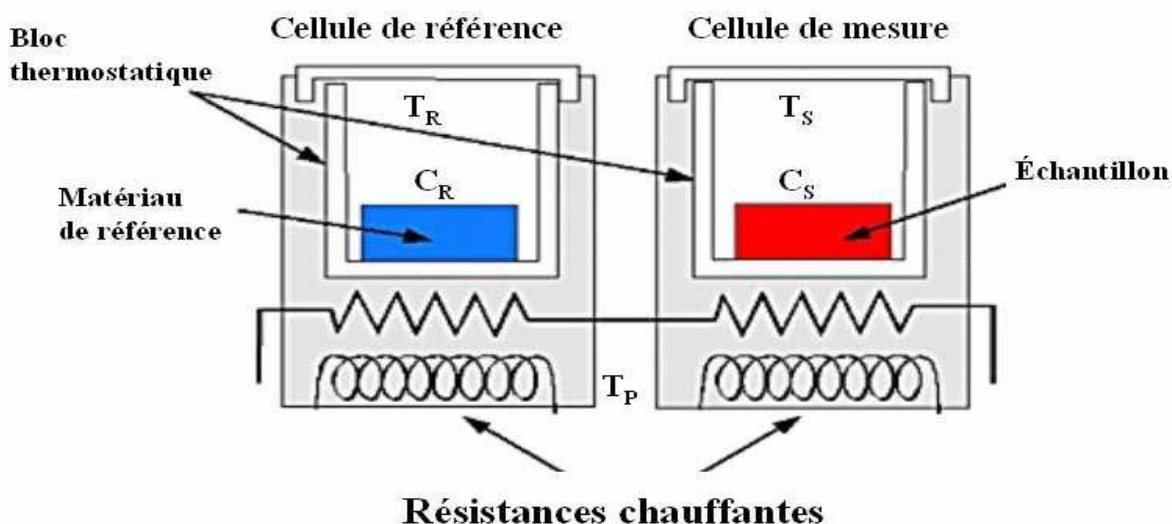


Figure II.2: Principe d'un appareil DSC.

II.2.5. Types de creusets utilisés avec l'analyse DSC

II.2.5.1. Creusets à haute pression

Ils sont adaptés pour les études des échantillons liquides avec une très bonne étanchéité:

- Décomposition,
- Polymérisation,
- Dénaturation...



Figure II.3: creusets à haute pression pour DSC

II.2.5.2. Creusets d'aluminium

Ils sont adaptés pour les études d'échantillons solides : transition de phase, fusion, cristallisation.

La pression interne doit rester faible :

- Inférieure à 1 bar avec un couvercle standard.
- Inférieure à 3 bars avec un couvercle serti.



Figure II.4: creusets d'aluminium pour la méthode DSC

II.3. Dilatomètre

II.3.1. Principe

Les changements du pourcentage de l'élongation ($\Delta L/L$) sont mesurés en fonction de la variation de la température (chauffage ou refroidissement). L'évolution de la structure du matériau est directement liée à l'évolution de ce pourcentage.

II.3.2. Dispositif

Un schéma de la cellule de mesure du dilatomètre (NETZSCH TMA 202) est représenté sur la figure II.5. L'échantillon est placé dans une enceinte où il est maintenu sur un support par une tige, la contrainte appliquée doit être aussi faible pour pouvoir être considérée comme négligeable.

Le dispositif mesurant la variation de longueur de l'échantillon est constitué d'un transducteur très sensible, ce qui permet de convertir tout changement à un signal numérique.

Le refroidissement s'effectue par une circulation d'azote liquide autour du cryostat sous hélium, et le chauffage par une résistance chauffante. Pour éliminer tout gradient de température sur la longueur de l'échantillon, la vitesse de montée en température est limitée à $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

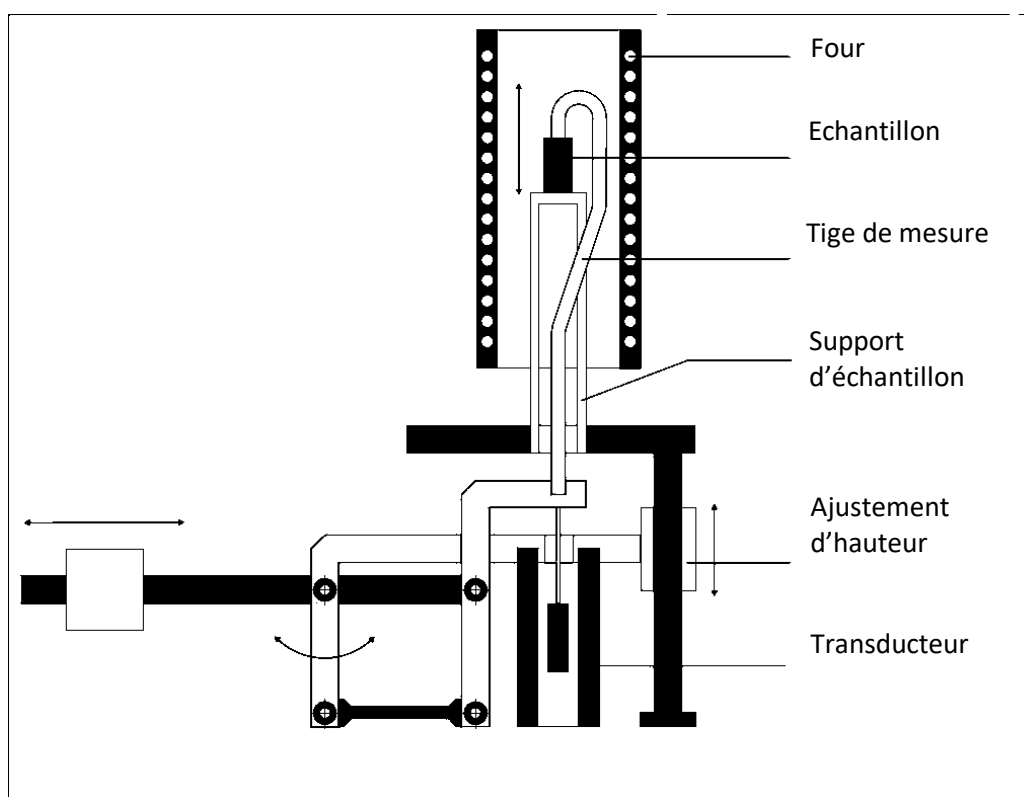


Figure II.5: Schéma de la cellule de mesure du dilatomètre (NETZSCH)

II.4. Choix de la méthode la plus adaptée pour une analyse thermique

Le tableau suivant donne les possibilités d'utilisation des méthodes d'analyse thermique pour quelques priorités et applications. On remarque que la méthode DSC est la plus appropriée pour la plupart des applications, du fait de son apport d'information essentiel pour l'analyse.

Propriété ou application	DSC	DTA	TGA
Chaleur spécifique	•••	•	
Changements d'enthalpie, enthalpie de conversion	•••	•	
Enthalpie de fusion, cristallinité	•••	•	
Point de fusion, comportement à la fusion (fraction liquide)	•••	•	
Pureté des substances non-polymériques cristallines	•••		•••
Comportement de cristallisation, surfusion	•••	•	
Vaporisation, sublimation, désorption	•••	•	•••
Transitions solide-solide, polymorphisme	•••	•••	
Transition vitreuse, ramollissement de l'amorphe	•••	•	
Décomposition thermique, pyrolyse, dépolymérisation et dégradation	•	•	•••
Stabilité en température	•	•	•••
Réactions chimiques, par ex. polymérisation	•••	•	•
Étude des cinétiques de réaction et de la cinétique appliquée (prévisions)	•••	•	•••
Dégradation oxydante, stabilité à l'oxydation	•••	•••	•••
Analyse de la composition	•••		•••
Comparaison de différents lots, de produits concurrents	•••	•	•••

II .5.poly lactide

II.5.1.Définition

Le polylactide ou poly(acide lactique) est un polyester aliphatique synthétisé généralement par :

- .condensation à partir d'un α -hydroxyde acide (l'acide lactique),
- .polymérisation par ouverture de cycle, à partir d'un monomère cyclique : le lactide

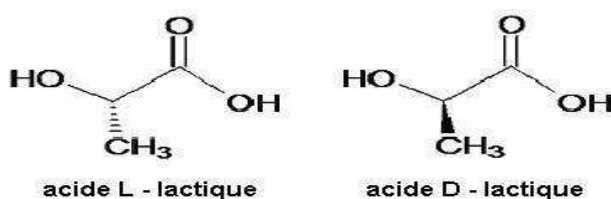


Figure II.6: Représentation de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique

II.5.2.Préparation

L'acide polylactique peut être produit par différentes voies. En général, trois méthodes sont généralement utilisées pour produire du PLA. La première est la polymérisation par condensation directe, la deuxième méthode est la condensation déshydratante isotrope et la troisième méthode est la polymérisation par ouverture de cycle, où le PLA est d'abord produit par formation de monomère de lactide à l'aide d'un catalyseur, puis converti en produit final[3]. La production de PLA consiste en la production d'acide lactique et une polycondensation ultérieure, avec de l'eau comme sous-produit, en PLA via l'un des nombreux processus possibles. L'acide lactique étant un composé, la stéréorégularité du PLA résultant dépend de la distribution des isomères de l'acide lactique utilisé, qui à son tour est donnée par la voie de production[4].

En général, les processus de fermentation les plus courants produisent l'acide L-lactique. Concernant les procédés de polymérisation, la principale nuisance est l'élimination de l'eau, puisque la polycondensation (estérification) et l'hydrolyse sont des réactions réversibles. La condensation directe de l'acide lactique en PLA est une réaction d'équilibre et les difficultés d'élimination de l'eau limitent le poids moléculaire réalisable [5]. Pour éviter l'eau et l'hydrolyse, l'acide lactique peut être condensé en un gradateur cyclique appelé lactide, débarrassé de l'eau et utilisé comme matière première pour la polymérisation par ouverture de cycle (figure II.7). Malgré ses inconvénients, le procédé d'estérification directe a été développé. Ce procédé utilise un solvant à point d'ébullition élevé et une distillation azéotropique pour réduire la teneur en eau du mélange réactionnel [6]. Le polymère résultant est un matériau de poids moléculaire faible à intermédiaire, qui peut être utilisé tel quel ou couplé avec des iso cyanates, des époxydes ou du peroxyde pour produire une gamme de poids moléculaires [7.8]. Cependant, le procédé de polymérisation PLA plus avancé et préféré utilise l'intermédiaire lactide.

Des composés d'aluminium, de zinc, d'étain, de lanthanides et d'alcoolates métalliques ont été étudiés comme catalyseurs de polymérisation du PLA. Les différentes qualités de PLA diffèrent par leur pureté stéréochimique, leur poids moléculaire. Outre le poids moléculaire et sa distribution, la stéréorégularité a un impact majeur sur les propriétés physiques du polymère résultant : le poly (acide L-lactique) pur est un polymère hautement cristallin, tandis que l'inclusion d'une teneur élevée en isomère D donne un produit totalement amorphe. Le PLA de qualité standard a un module et une résistance élevés et manque de ténacité. La ténacité du PLA peut être considérablement améliorée grâce à l'orientation, au mélange ou à la copolymérisation

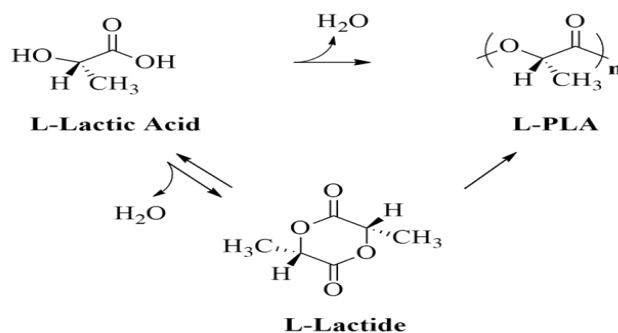


Figure II.7:Polymérisation routes to poly lactique.

II.5.3.Application

Les acides polylactiques et poly glycoliques et leurs copolymères ont récemment, ont été utilisées comme matrices d'administration de médicaments et comme excipients pour la libération de médicaments. La formation de mailles chirurgicales, sutures, tissées ou tricotées greffons tubulaires ou vasculaires constitués de fibres de copolymère, d'agrafes résorbables, prothèses solides utilisées comme broches et vis cylindriques, et plaques de renforcement sont d'autres applications des acides polylactique et poly glycoliques et de leurs copolymères.[9, 10, 11-14].

Utilisation comme sutures Cette application a généré les informations les plus précieuses sur biocompatibilité et biodégradabilité. Acide polylactique et acide poly glycolique les polymères ont peu ou pas d'effets résiduels sur les tissus. Retrait très le nt lors qu'il est combiné avec du PLG, il peut produire de l'acide lactique avec des isomères optiques de L(+) ou D(-) pur à choisir plutôt que l'acide D,L-lactique.[9, 10, 13,14]Lorsque l'acide polylactique et le polymère d'acide poly glycolique sont utilisés dans l'implantation, aucune réaction toxique, inflammatoire ou tissulaire n'a été signalée. De plus, cette méthode rend l'ablation chirurgicale inutile. Le les produits de dégradation de ces polymères n'ont aucune des complications qui se produisent avec des implants conventionnels tels que la corrosion, la réaction de corps étranger, et la migration après avoir été laissé pendant une longue période dans le corps. [9, 10, 11, 12,14]



Figure II.8: Application de PLA.

Reference

- [1] Jikei M, Kobayashi Y, Matsumoto K, Hirokawa M and Ueki S 2019 *J. Appl. Polym. Sci.* **136** 46910
- [2] Saha D, Samal S, Biswal M, Mohanty S and Nayak S 2018 *Polymer International* **68** 164–172
- [3] Kaygusuz B and Özerinc S 2019 *J. Appl. Polym. Sci.* **136** 48156
- [4] Huang J, Lisowski M S, Runt J, Hall E S, Kean R T, Buchter N, et al. 1998 *Macromolecules* **31** 2593–2599
- [5] Drumright R E, Gruber P R and Henton D E 2000 *Adv. Mater.* **12** 1841–1846
- [6] Gruber P R, Hall E S, Kolstad J J, Iwen M L, Benson R D and Borchardt R L 1996 *US Patent* 5 484 881
- [7] Lunt J 1998 *Polym. Deg. Stab.* **59** 145–152
- [8] Lunt J and Shafer A L 2000 *J Ind Text* **29** 191–205
- [9] M.L. Di Lorenzo, *Eur. Polym. J.* 41 (2005) 569–575.
- [10] H.T. Oyama, Y. Tanaka, A. Kadosaka, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1419–1426.
- [11] N.C. Bleach, K.E. Tanner, M. Kellomaki, P. Tormala, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 12 (2001) 911–915.
- [12] H. Tsuji, T. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.* 87 (2003) 1628–1633.
- [13] P. Mainil-Varlet, *J. Biomed. Mater. Res.* 36 (1997) 360–380.
- [14] J.E. Bergsma, W.C. De Bruijn, F.R. Rozema, R.R.M. Bos, G. Boering, *Biomaterials* 16 (1995) 25–31.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1.Introduction

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle TA Instrument Q10. La mesure est effectuée sous flux de gaz inerte (azote) dans un intervalle de température donné. Les échantillons sont placés dans un creuset en aluminium scellé. On note le poids de chaque échantillon avant chaque mesure.

III.2.Effet de la vitesse de chauffage sur les thermogrammes DSC

III.2.1.Objectif

Effet des changements de vitesse de chauffage sur le PLA.

III.2.2.Principe de l'essai :

Afin d'étudier l'effet de la vitesse de chauffe sur le PLA, l'échantillon est d'abord chauffé depuis la température ambiante T_a jusqu'à une température de 225°C. Le flux de chaleur est alors enregistré dans les thermogrammes DSC en fonction de la température.

a. Paramètres :

- La masse de l'échantillon est de 10mg
- flux de chaleur (mw) est de 0.1-10mw

III.2.3.Résultats et discussion

Sur les figures III.1 à 6 sont représentés, pour un même échantillon de PLA, les différents thermogrammes correspondants à des vitesses de chauffe de 8, 10, 12, 15, 18 et 20°C/min. Tous ces thermogrammes montrent un saut endothermique autour de 57°C qui caractérise la transition vitreuse du matériau. Un pic exothermique est repéré au-delà de la transition vitreuse caractérisé par un dégagement de chaleur. Finalement la fusion du matériau s'est manifesté par un pic endotherme autour de $T_m=177^\circ\text{C}$ qui semble peu affecté par la vitesse de chauffe.

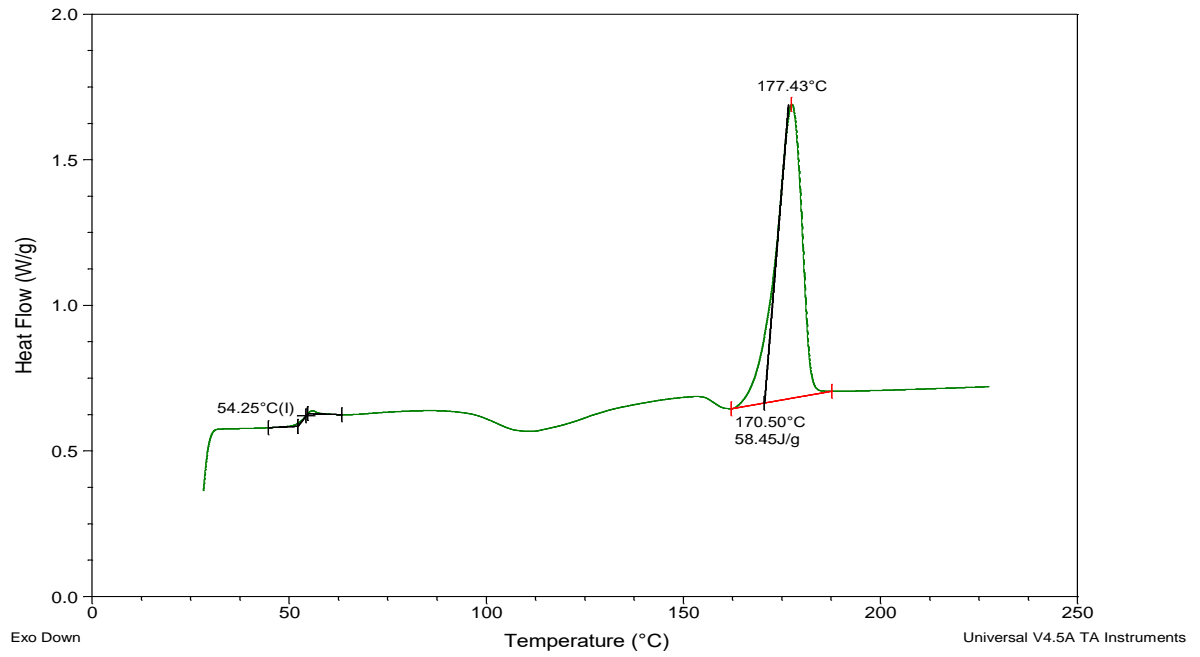


Figure III .1 :thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 8c°/min

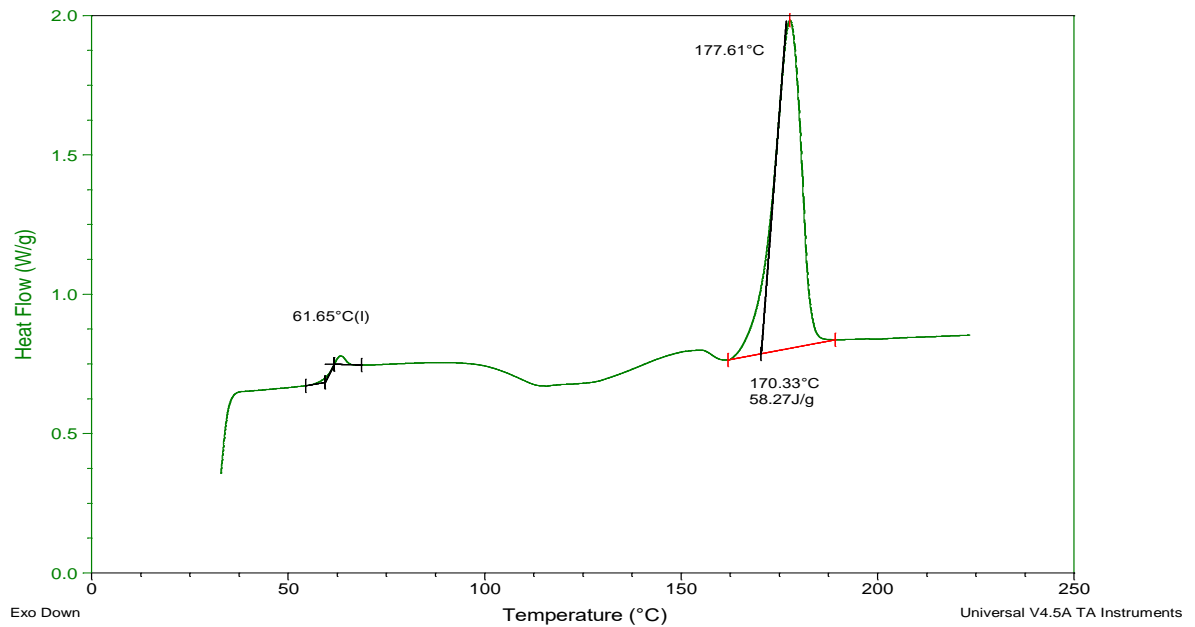


Figure III .2:thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 10c°/min

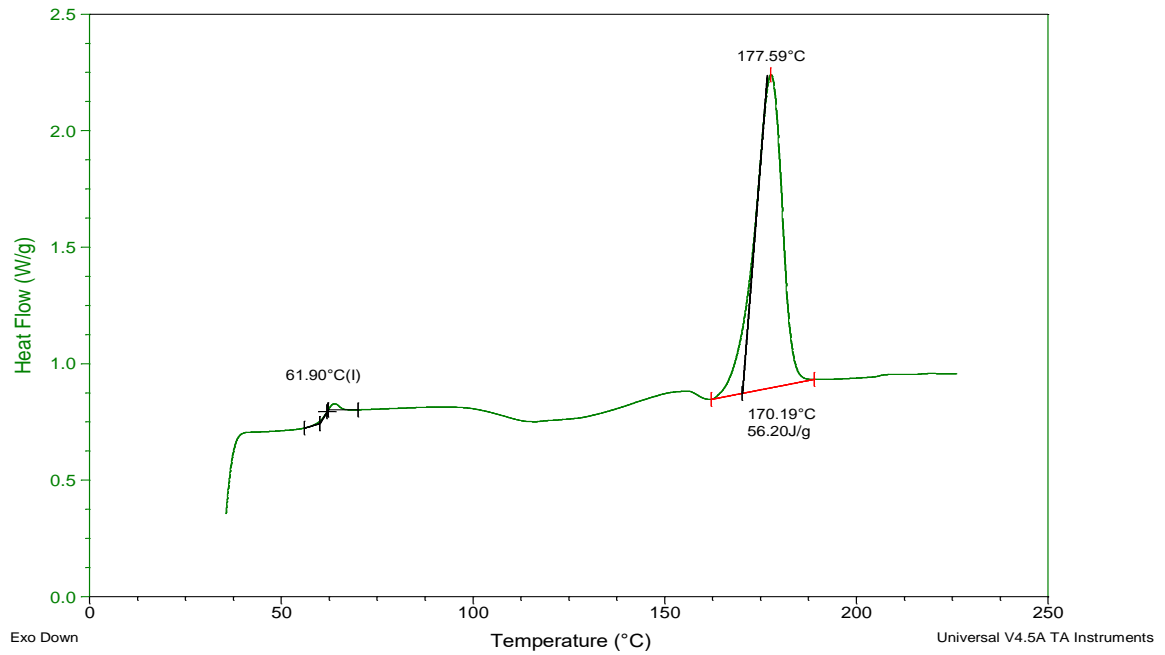


Figure III.3 :thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 12c°/min

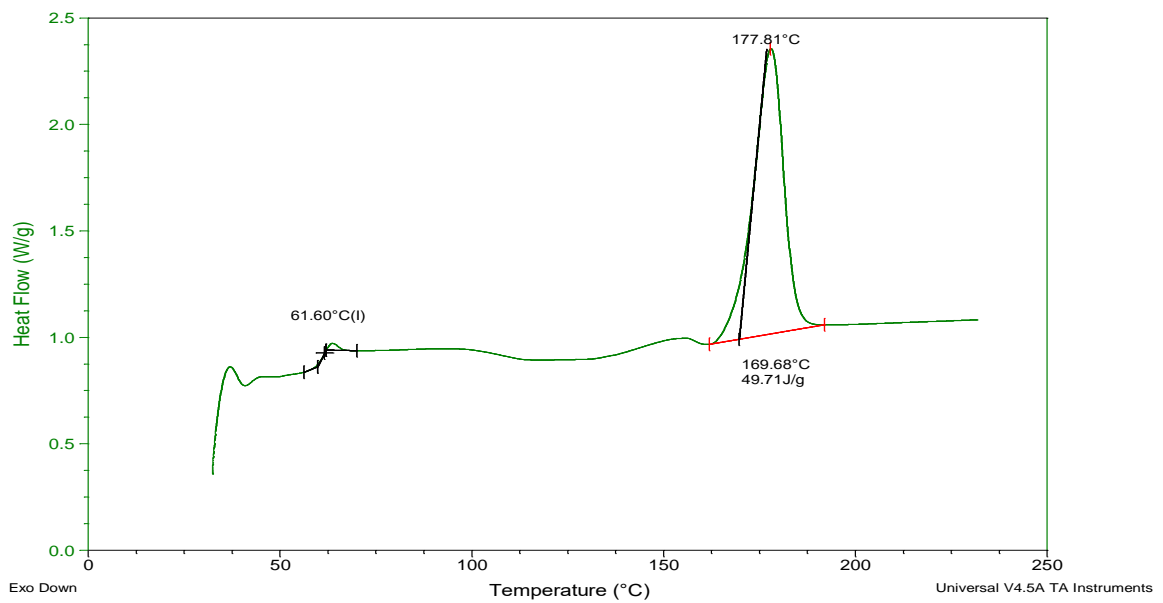


Figure III. 4:thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 15c°/min

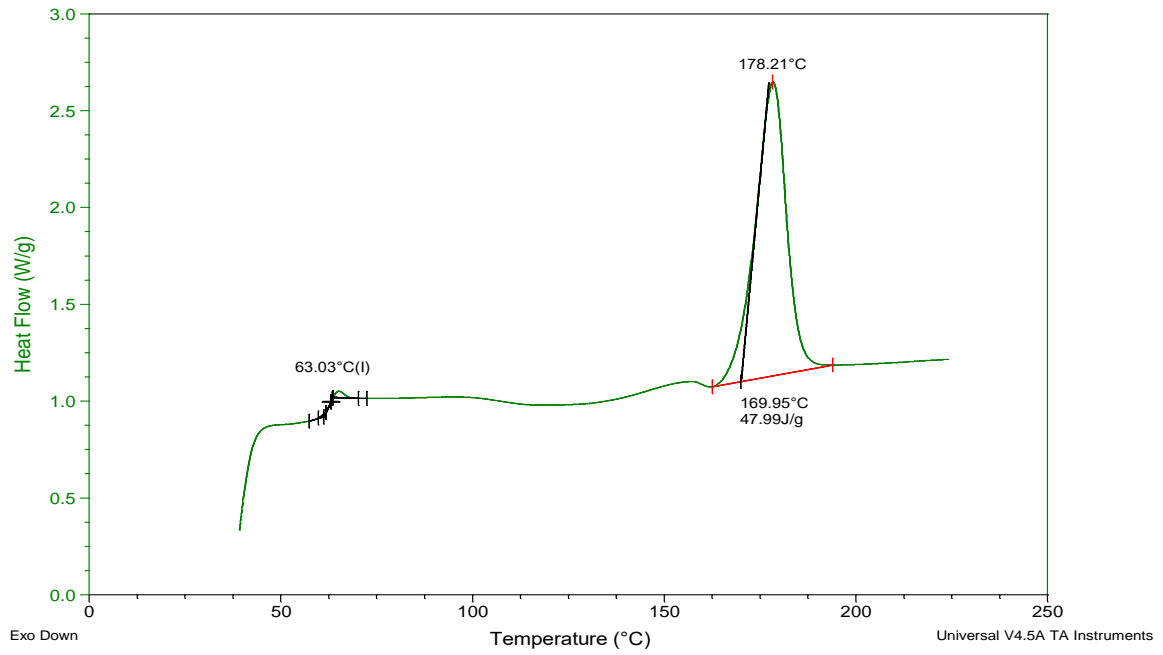


Figure III. 5:thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 18c°/min

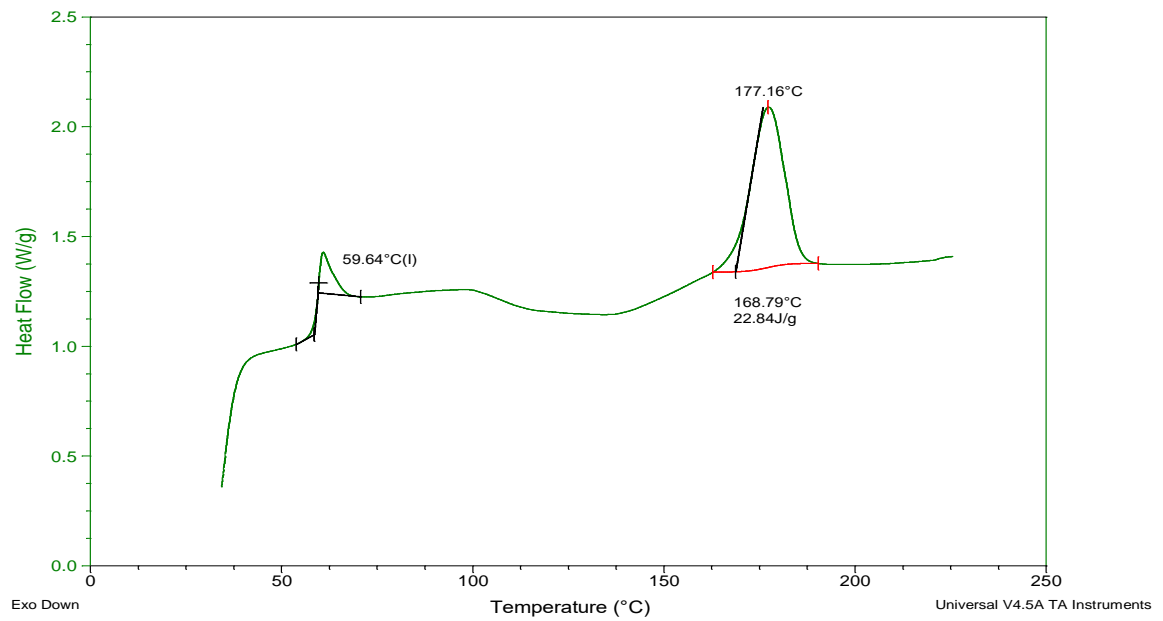


Figure III. 6 :thermo gramme DSC du PLA pour une vitesse de chauffe de 20c°/min

❖ Résultats et discussion

Tous les résultats obtenus sont affichés dans le tableau suivant :

Tableau III.1: Résultats de changement de T_g , T_m , ΔH sur la vitesse de chauffage

Vitesse	T_g	T_m	ΔH
8C° /min	54,25°C	177,43°C	58,50 j/g
10C° /min	61,65°C	177,54°C	58,41 j/g
12C°/min	61,86°C	177,59°C	56,55j/g
15C°/min	61,60°C	177,81°C	49,57j/g
18C°/min	63,03°C	178,21°C	47,64j/g
20C°/min	59,64°C	177,16°C	23,83j/g

Les courbes donnant les variations de la température de transition vitreuse, la température de fusion et l'enthalpie en fonction de la vitesse de chauffe sont représentées sur les figures III.7, III.8 et III.9.

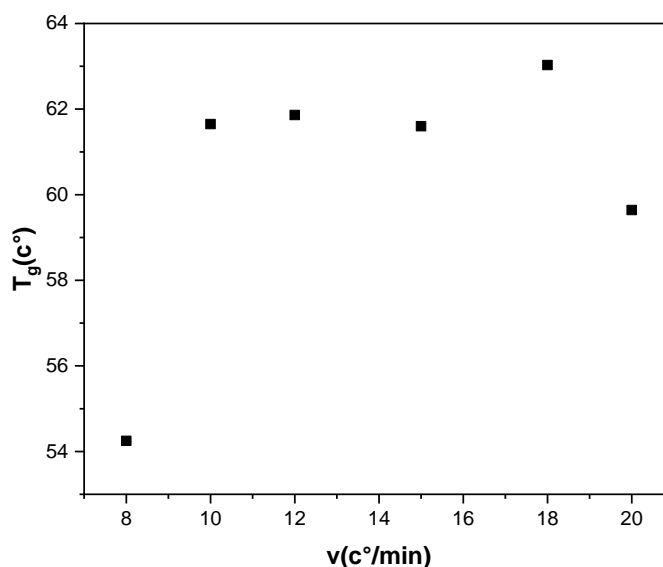


Figure III.7 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse de chauffe.

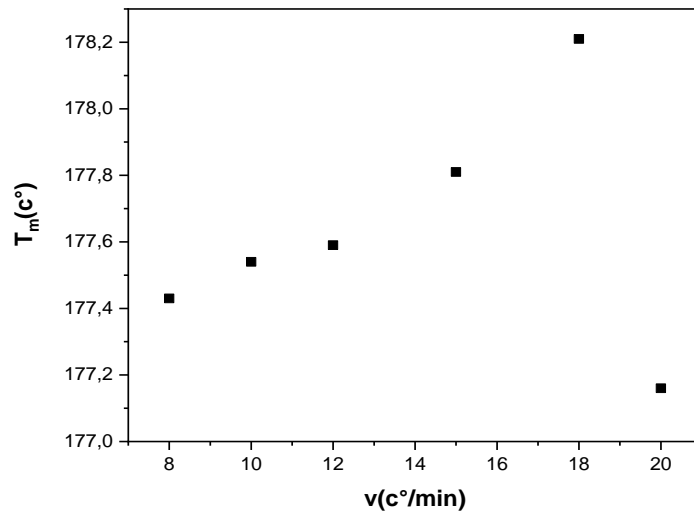


Figure III.8 : Variation de la température de fusion en fonction de la vitesse de chauffe.

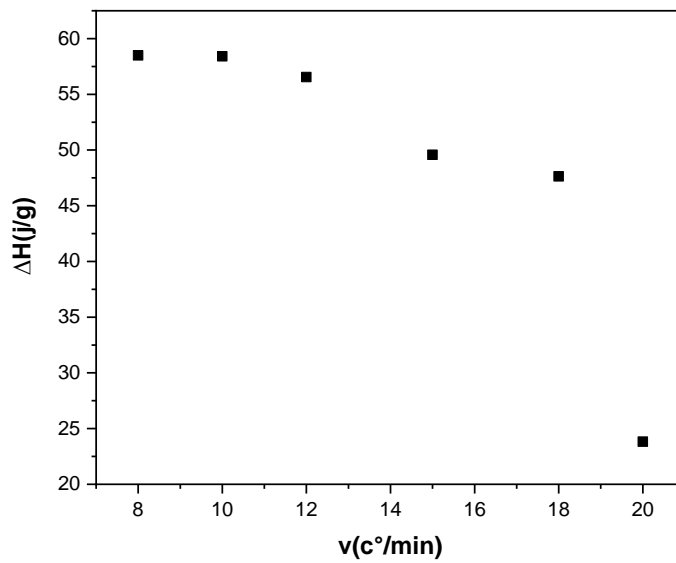


Figure III.9 : Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la vitesse de chauffe.

Dans le cas de le à transition vitreuse (55-65°C), on observe une augmentation avec la vitesse de chauffe, sauf pour la valeur de 20 C°/ min .Une augmentation de la température de fusion a été enregistrée en fonction de la vitesse de chauffage on constate aussi une diminution de l'enthalpie de fusion avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. d'autre part, on constate que la page de variation de ces paramètres(T_g , T_m et ΔH) reste acceptable lions de la variation de la vitesse de chauffe, d'où il parait justifié de choisir une vitesse de 10 C°/min pour la suite des expériences.

III .3.Effet de la durée du recuit sur les thermogrammes DSC

III.3.1.Objectif

Influence de la durée du recuit sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).

III .3.2.Cristallisation du PLA

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 référence ΔH_0 à partir d'un échantillon hautement cristallin, Ce qui permettra d'évaluer le taux de cristallinité du matériau donné par

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

Avec :

ΔH_f : l'enthalpie de fusion.

ΔH_{cr} : l'enthalpie de cristallisation.

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

χ_c : taux de cristallinité

III.3.3.Détermination de ΔH_0 à partir d'un échantillon de PLA hautement cristallin

Le polylactide étudié se présente initialement sous une forme hautement cristalline (figure III.10). On constate l'absence du pic exothermique relatif à la cristallisation ainsi qu'un décalage sensible de T_g vers les hautes températures.

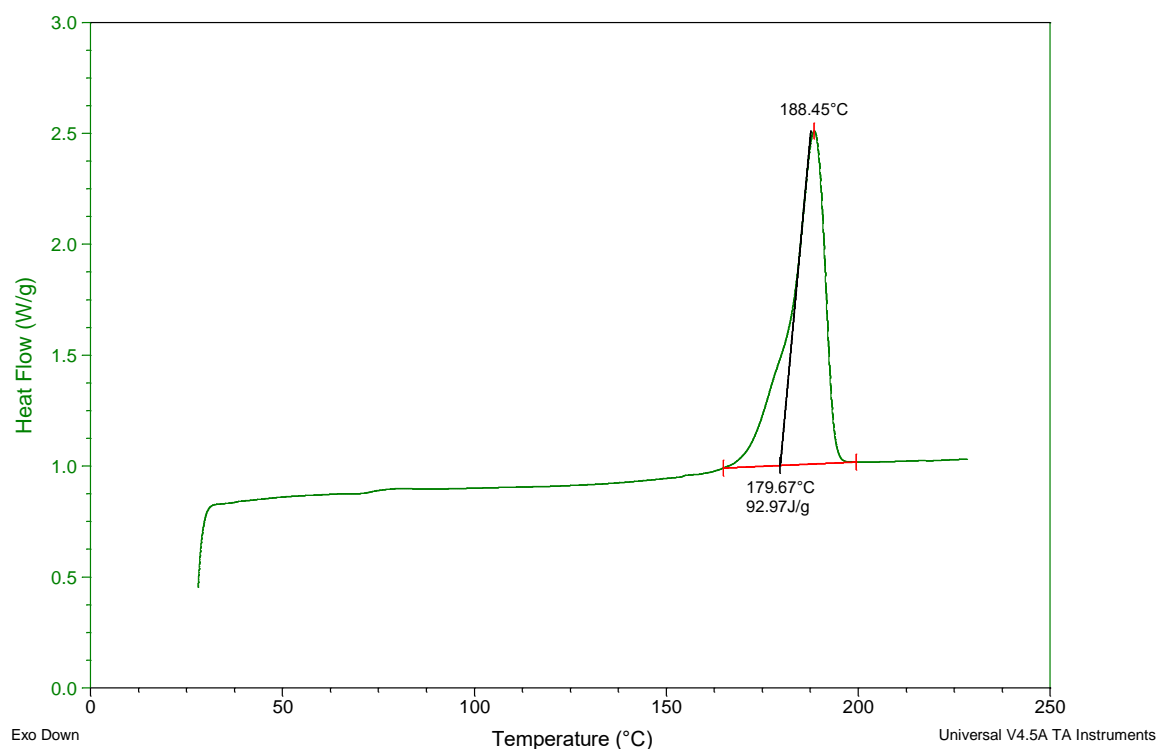


Figure III.10 : Premier passage d'un échantillon de PLA hautement cristallin (as received)

En utilisant la courbe, on obtient l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin:

$$\Delta H_0 = 92.97 \text{ J/g}$$

III.3.4. Etude de la cristallisation froide du PLA par recuit isotherme

Afin d'étudier l'effet du recuit caoutchoutique sur le PLA initialement amorphe, l'échantillon est d'abord chauffé depuis la température ambiante T_a jusqu'à une température de recuit $T_r = 80^\circ\text{C}$ supérieure à sa température de transition vitreuse T_g . Une fois que cette température T_r stabilisée, on fait subir à l'échantillon un recuit caoutchoutique pendant un intervalle de temps de recuit Δt_r . Cette procédure ainsi décrite est appelée cristallisation froide car la structure ordonnée est issue de l'état vitreux.

Les enregistrements DSC se font par la suite de 30 à 195°C avec une vitesse de chauffe choisie de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Nous avons refait ce travail pour un intervalle de temps de recuit Δt_r variant de 10, 30, ... 90 min. Les thermogrammes ainsi obtenus sont représentés sur les figures III.11 à 15

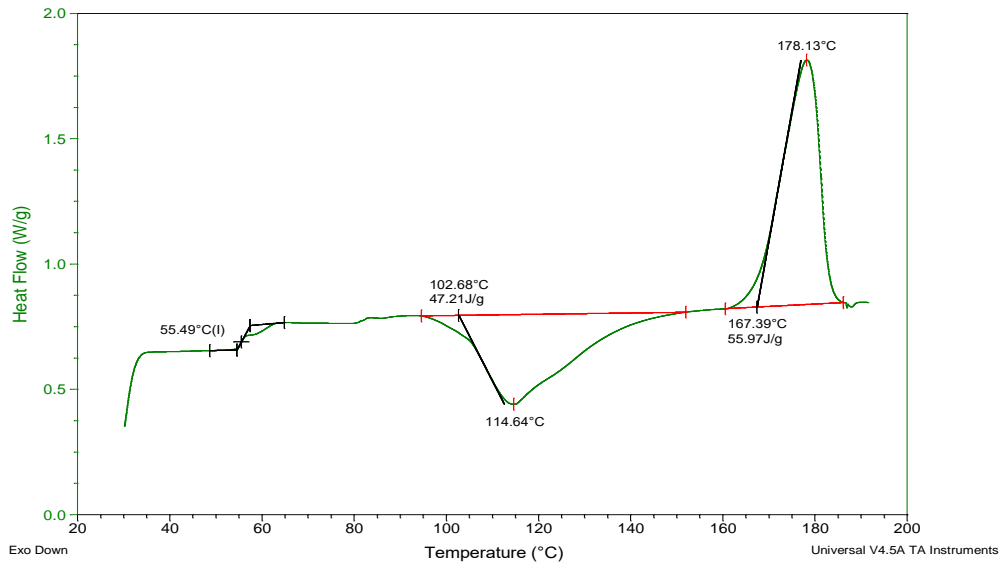


Figure III.11 : Effet du temps de recuit de 10h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC)

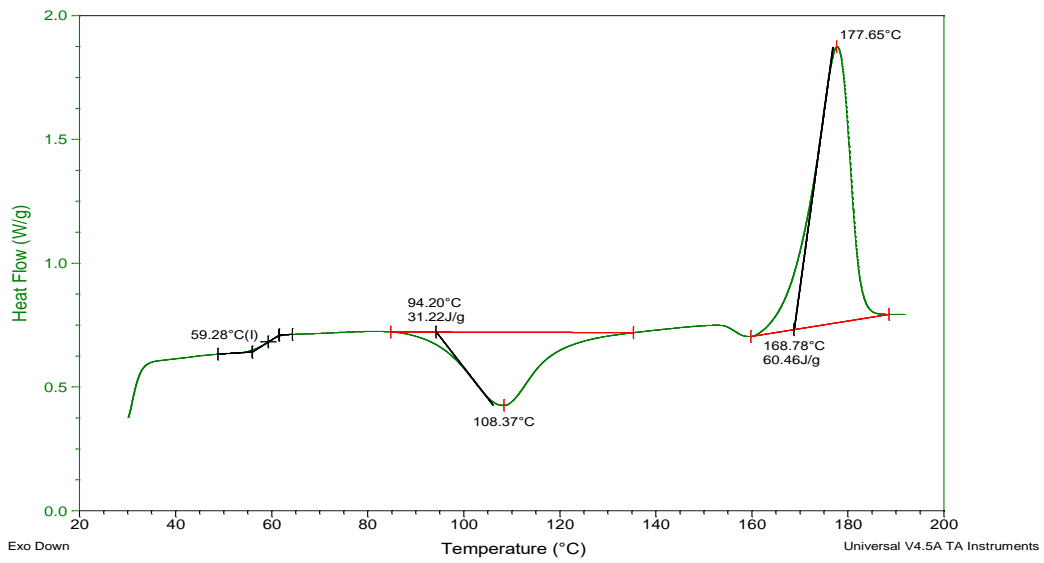


Figure III.12 : Effet du temps de recuit de 30h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC)

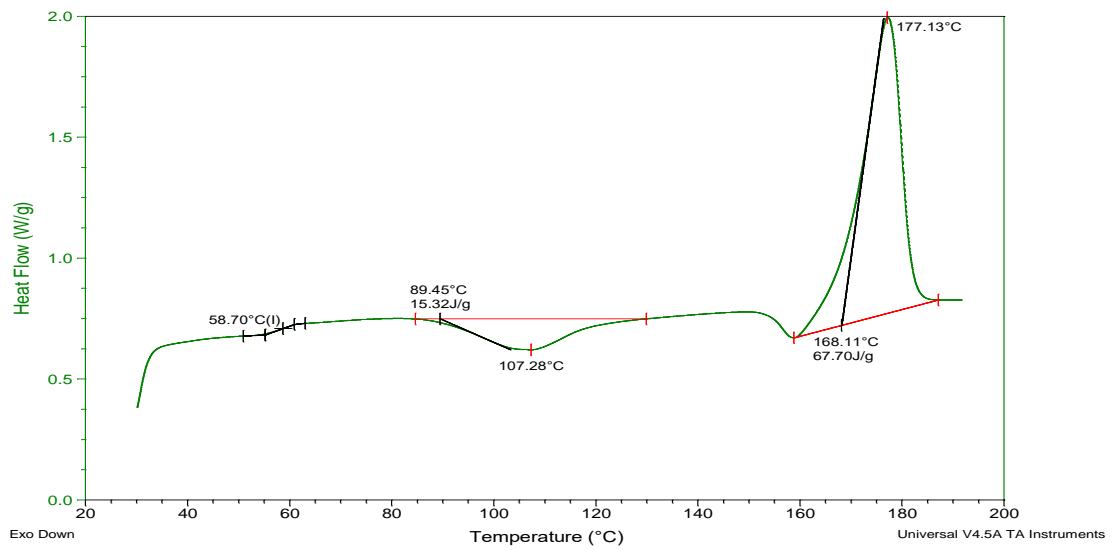


Figure III.13 : Effet du temps de recuit de 50h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC)

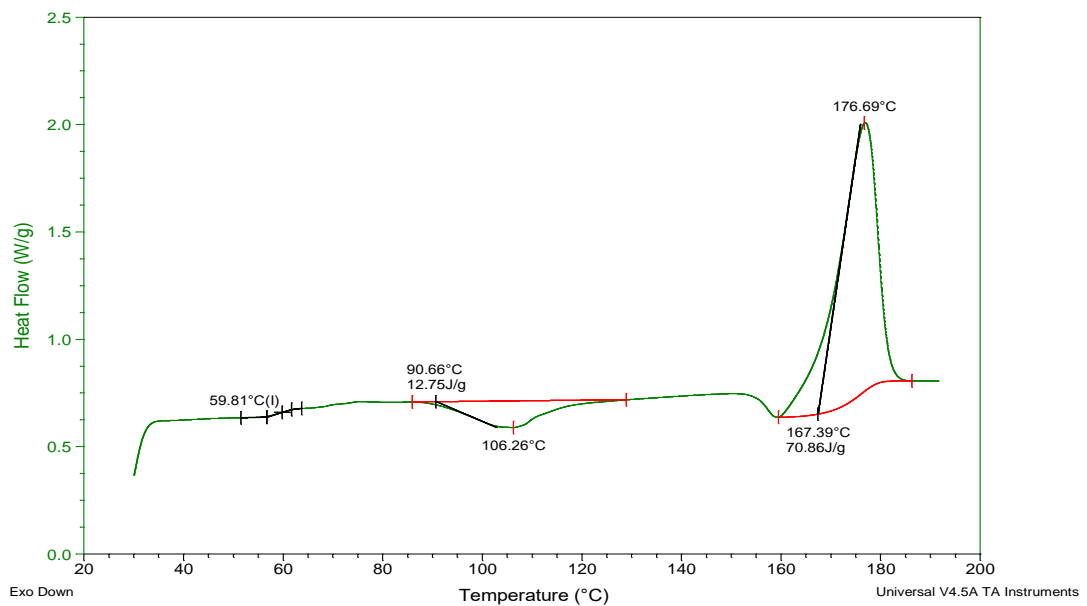


Figure III.14 : Effet du temps de recuit de 70h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC)

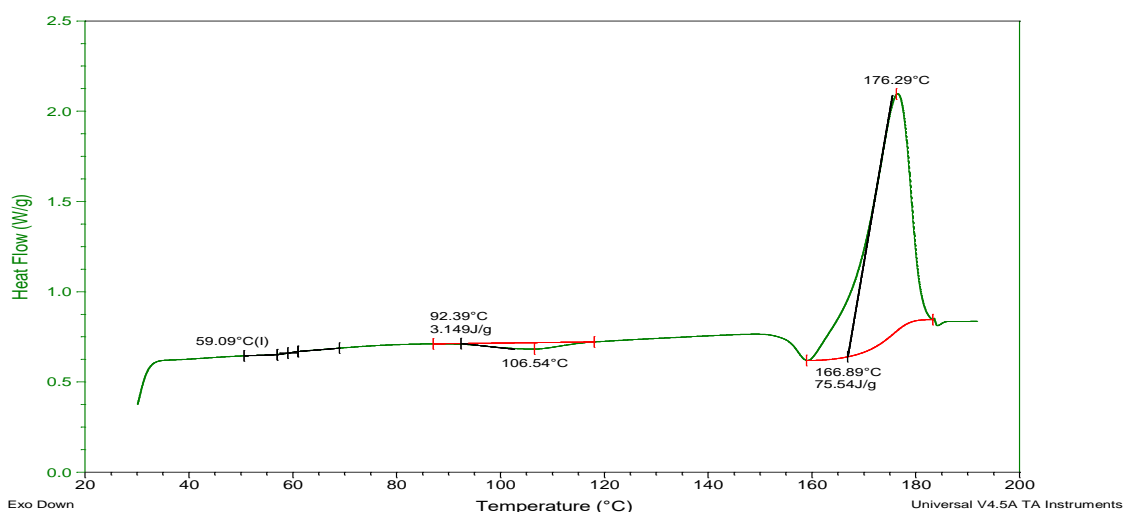


Figure III.15 : Effet du temps de recuit de 90h sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC)

Tous ces thermogrammes montrent un saut endothermique autour de 55°C qui caractérise la transition vitreuse (T_g) du matériau. Lorsque la température continue de croître le matériau cristallise autour de $T_c=100^\circ\text{C}$ repérée ici par un dégagement de chaleur se manifestant par un pic exothermique autour de T_c . Finalement la fusion du matériau s'est manifesté par un pic endotherme autour de $T_m=177^\circ\text{C}$ qui ne semble pas être affecté.

Cependant, on observe l'augmentation de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit. Ce décalage vers les hautes températures est représenté sur la figure III.17. Cette augmentation est associée à un élargissement de ce palier.

Tableaux III.2: Les résultat de la transition vitreuse, de l'enthalpie cristalline et de l'enthalpie de fusion changement en fonction du temps de recuit

	10(min)	30(min)	50(min)	70(min)	90(min)
$T_g(\text{c}^\circ)$	55.49	59.28	58.70	59.81	59.09
$\Delta H_{cr}(\text{j/g})$	47.21	31.22	15.32	12.75	3.15
$\Delta H_f(\text{j/g})$	55.97	60.46	67.70	70.86	75.54
$\chi_c (\%)$	9.42	31.45	56.34	62.50	77.86

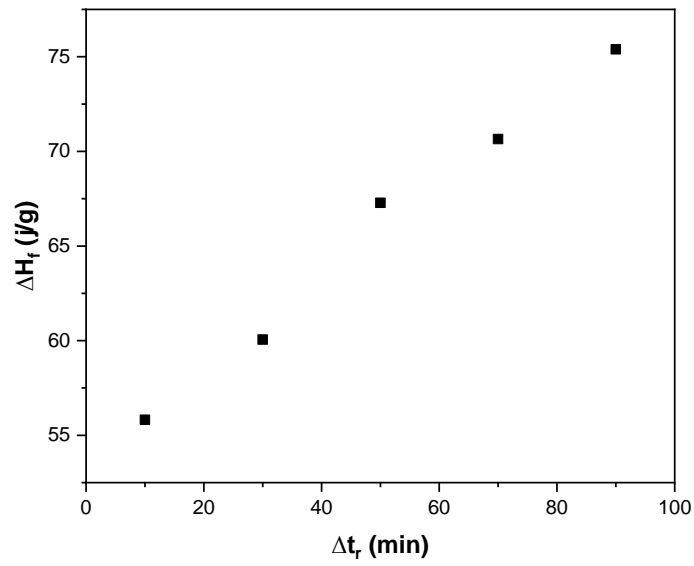


Figure III.16 : variation l'enthalpie de fusion en fonction du temps de recuit.

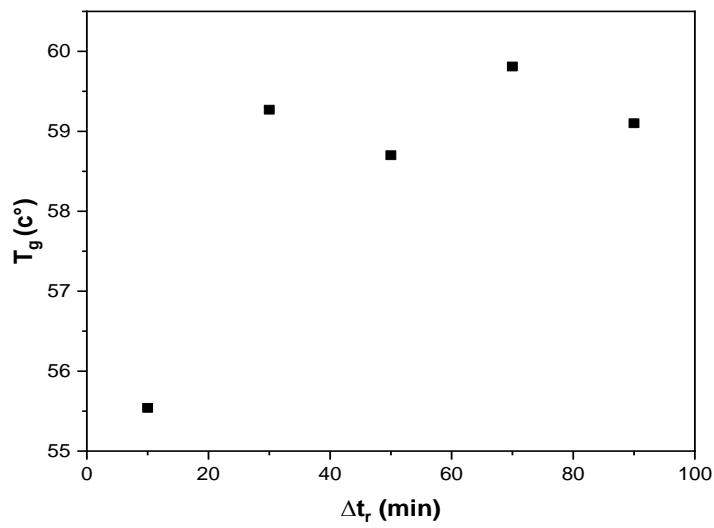


Figure III.17 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction du temps de recuit.

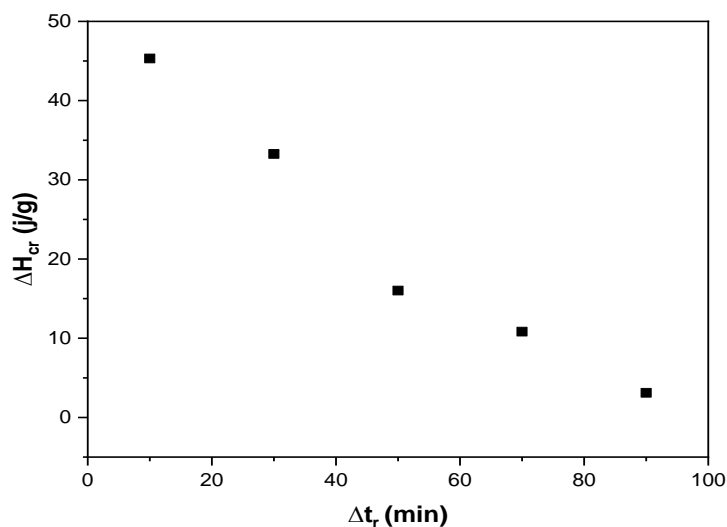


Figure III.18: variation l'enthalpie de cristallisation en fonction du temps de recuit.

Les polymères semi cristallins recristallisent aussi au refroidissement après fusion (cristallisation froide $T_g < T_c < T_f$). La cristallisation comprend deux étapes. La première correspond à la germination par formation des cristaux naturels, puis la croissance cristalline. La température du seuil du pic exothermique dans les thermogrammes DSC à 90°C correspond à la germination et la température au retour à la ligne de base du pic correspond à la température de « recristallisation ». la figure III.19 représente l'évolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la temps de recuit. Ces valeurs sont calculé à l'aide de l'équation (III.1) les résultats et tels que reportés dans le tableau III.2

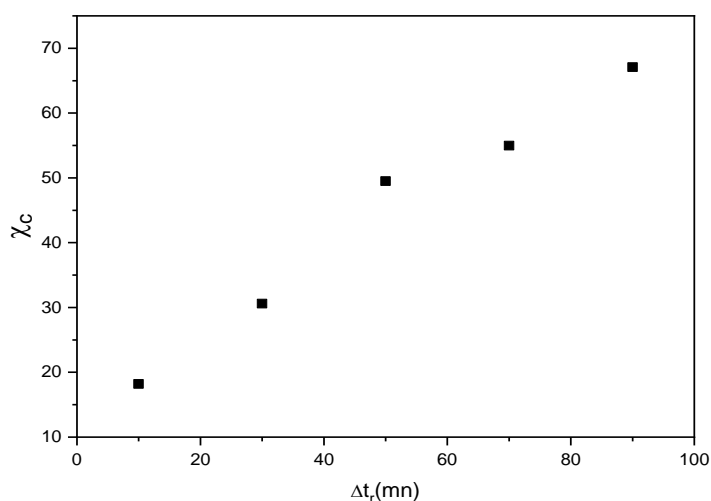


Figure III .19: Evolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt .

Nous avons remarqué une augmentation de la vitesse de cristallisation avec le temps. Si sa structure moléculaire est régulière et si suffisamment de temps est laissé aux chaînes macromoléculaires pour s'organiser, un polymère peut cristalliser. la technique DSC permettent de mettre en évidence la cristallinité dans les polymères: DSC. Les polymères ne sont jamais totalement cristallins, et doivent en fait être considérés comme des mélanges de phase(s) cristalline(s) et de phase amorphe, d'où le nom de polymères semi-cristallins qui leur est classiquement attribué. Le concept de taux de cristallinité permet de quantifier, en masse ou en volume, la proportion de phase(s) cristalline(s) dans un échantillon donné. Il peut être déterminé à l'aide de technique expérimentale citées ci-dessus.

III.4.Effet de la Vieillessement physique du polylactide sur les thermogrammes DSC

III.4.1.Objectif

Influence du Vieillessement physique du polylactide sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).

III.4.2. Vieillessement physique du polylactide

Les échantillons de PLA utilisés ont une masse de 10mg, scellés dans des coupelles en aluminium puis chauffé dans un four doté d'un régulateur de température pendant 2 minutes, à la

température de 100°C supérieure à leur température de transition vitreuse, afin d'effacer toute histoire thermique antérieure. Les échantillons sont ensuite trempés dans ce même four, à la température de vieillissement $T_v = 38^\circ\text{C}$. Une fois la durée du vieillissement écoulée, on procède à l'enregistrement du spectre DSC dans le calorimètre avec une rampe de 10°C/min.

L'étude par DSC de l'effet du vieillissement physique sur le PLA, est régie par l'apparition d'un pic endothermique qui vient se superposer au saut de la capacité calorifique. Ce phénomène est représenté sur la (figure III.20), où nous avons agrandi la zone correspondant à la transition vitreuse.

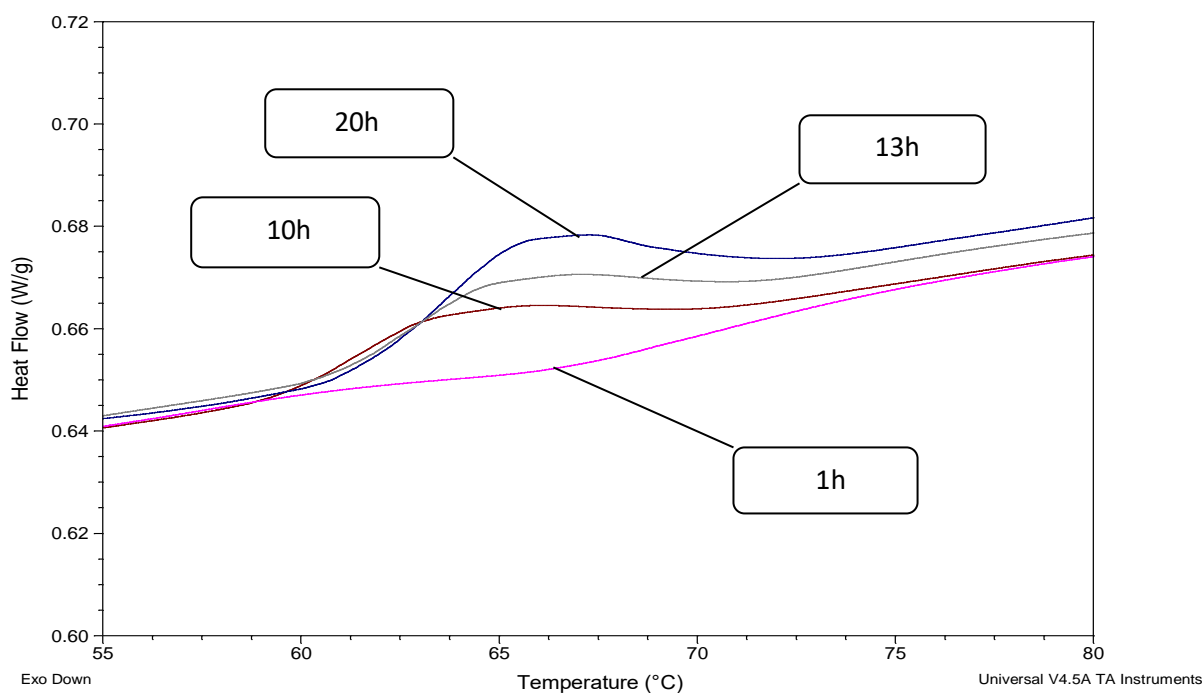


Figure III.20 : Relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse pour les différentes durées de vieillissement.

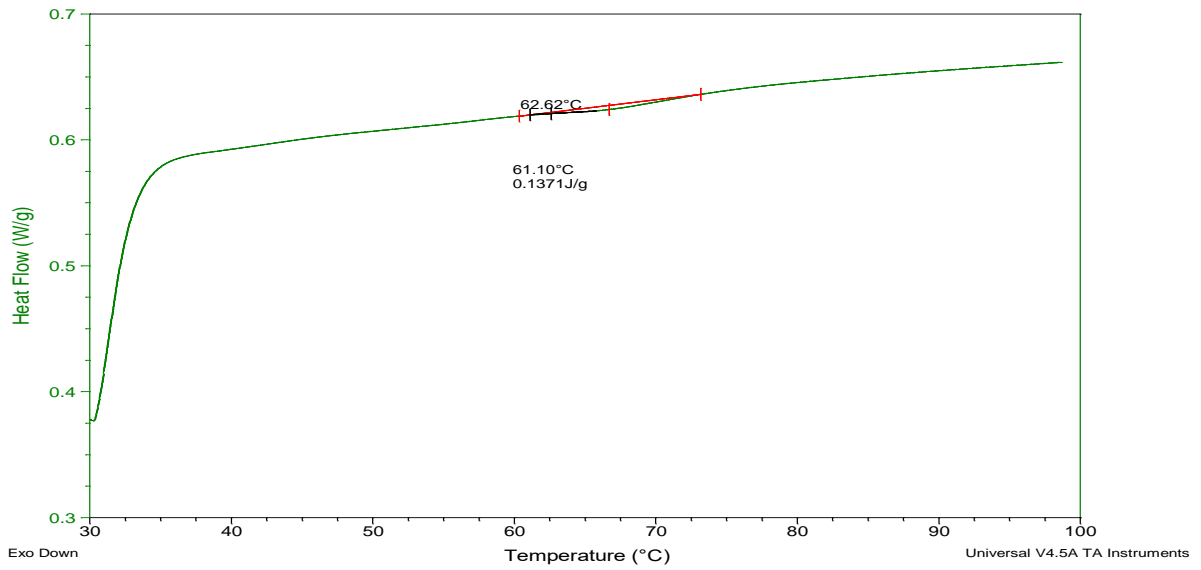


Figure III.21 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 1h de vieillissement.

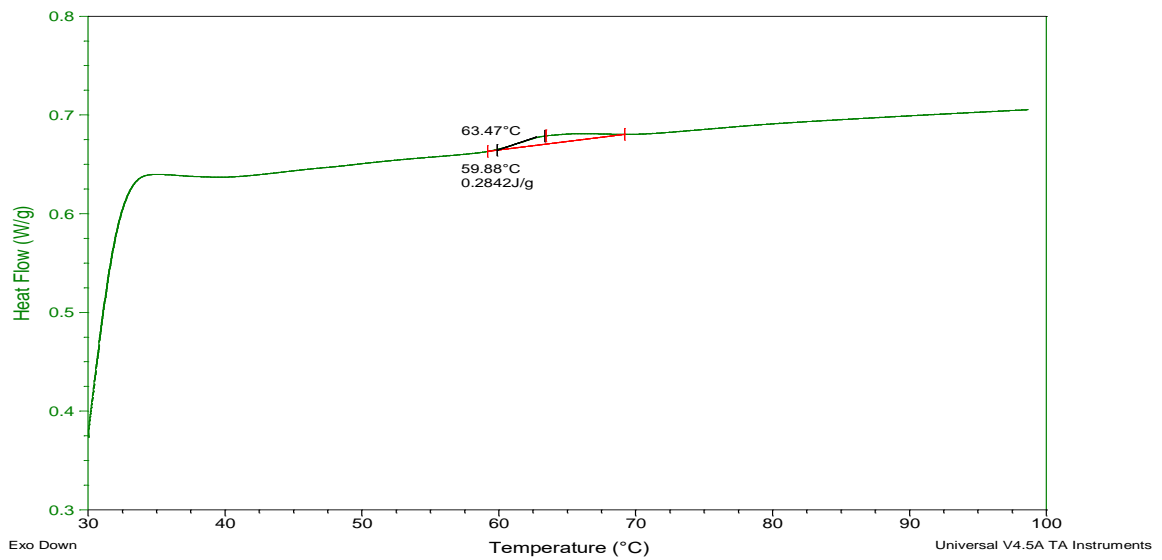


Figure III.22: La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 10h de vieillissement.

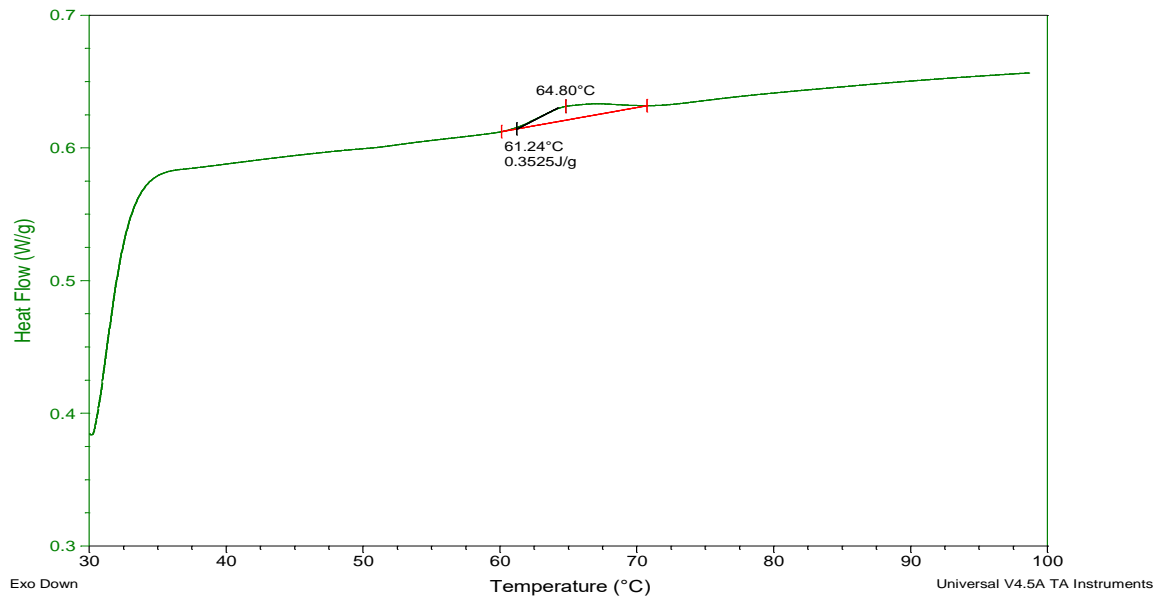


Figure III.23 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 13h de vieillissement.

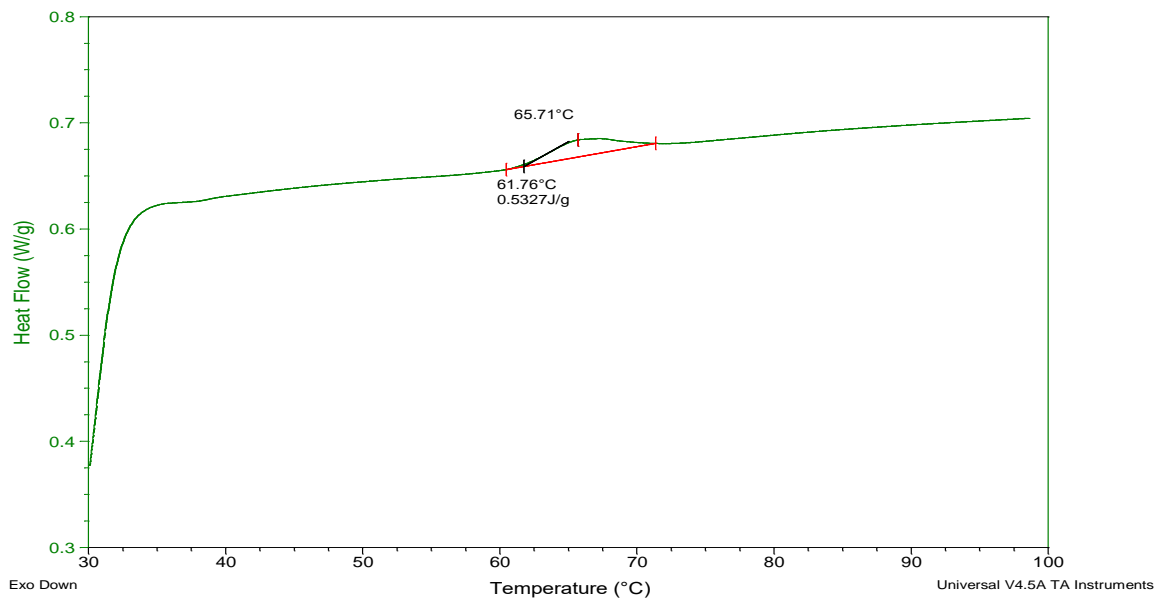


Figure III.24 : La relaxation enthalpique lors de la transition vitreuse après 20h de vieillissement.

Les résultats des courbes (III.21 à III.24) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableaux III.3: maximum du pic endothermique (c°) en fonction de L'enthalpie

	1	10	13	20
ΔH (j/g)	0.13	0.284	0.352	0.532
maximum du pic endothermique (c°)	62.62	63.47	64.80	65.71

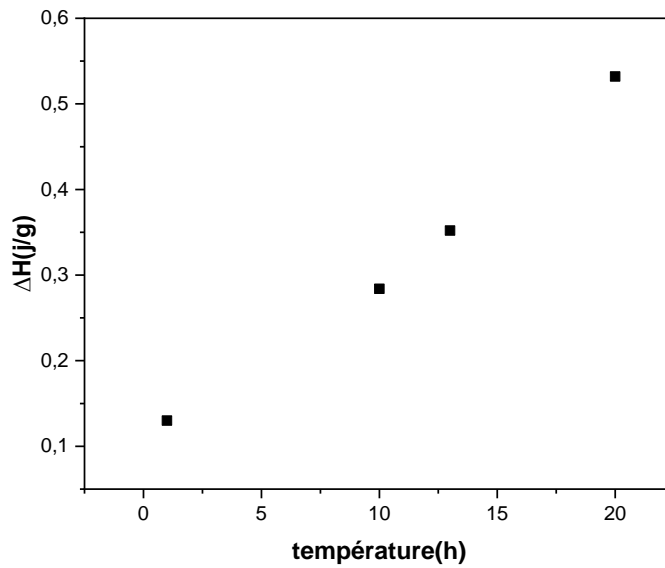


Figure III.25 : Variation de l'enthalpie en fonction de la durée du vieillissement pour le PLA.

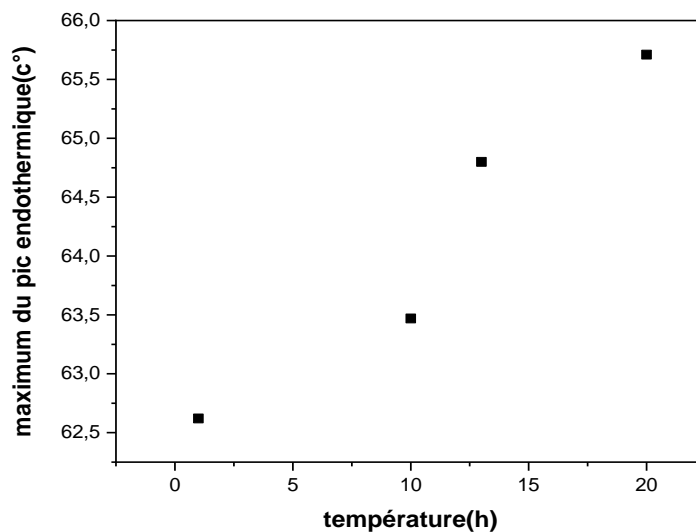


Figure III.26: Variation du maximum du pic endothermique en fonction de la durée du vieillissement.

La position des températures aux maximums des pics est clairement déplacée vers les plus hautes températures (figure III.26). L'enthalpie calculée à partir de l'aire sous le pic endothermique augmente lorsque le vieillissement devient plus long (figure III.25). On peut remarquer que la capacité calorifique représenté par le pic endothermique devient de plus en plus importante que la durée du vieillissement est plus longue.

Le vieillissement physique est un processus lié à l'instabilité des polymères au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_g). Au cours du refroidissement, le polymère se fige avec un excès d'enthalpie et de volume libre au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est réversible, découle d'une restructuration des molécules dans le matériau qui tendent à se rapprocher au maximum de l'état de stabilité. Ceci se traduit par un gonflement du matériau ou un gain de ductilité

III.5. Dilatmètre élongation elle

Le NETZSCH TMA 202 a été utilisé pour les mesures de dilatmètre. Les échantillons de PLA, d'environ 3,4 mm d'épaisseur, ont été placés dans la cellule et maintenus sur un support par une tige. La contrainte appliquée doit être suffisamment faible pour être considérée comme négligeable. Le balayage est effectué avec une vitesse de 2 ° C / min entre 100 ° C et -100 ° C. Le pourcentage d'élongation dL / L_0 est indiqué sur la figure III.27.

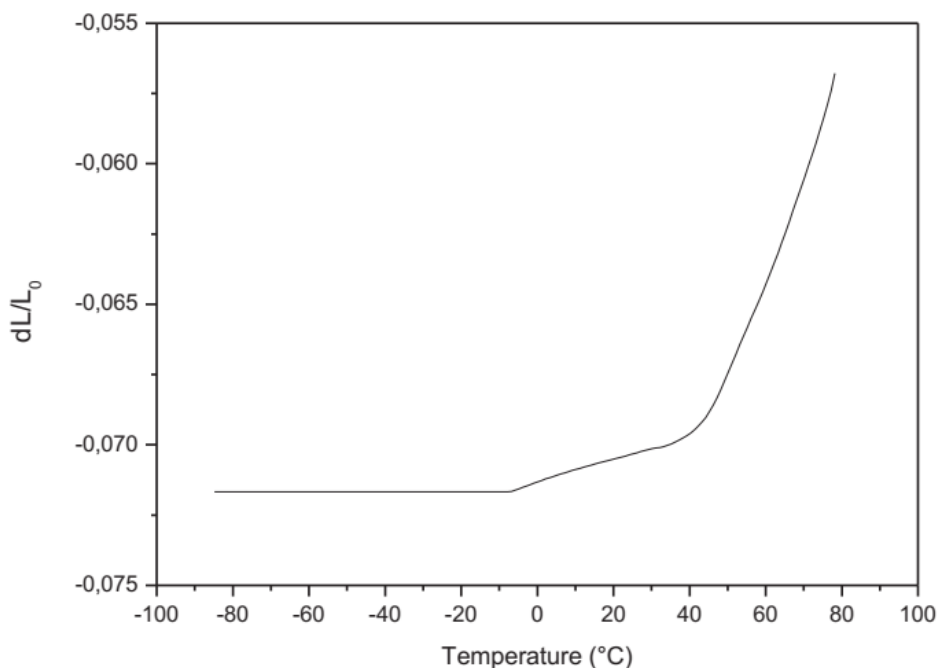


Figure. III.27 : Thermogrammes de dilatmètre du PLA (obtenus par refroidissement)

La dilatomètre élongation elle permet d'identifier les changements de dimensions des échantillons en fonction de la température. La contrainte appliquée étant négligeable, la variation du pourcentage d'élongation elle dL / L_0 au cours d'un cycle de chauffage ou de refroidissement est directement liée aux modifications de la structure du matériau.

Ces thermogrammes de dilatomètre permettent de déterminer la quantité $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$, où α_l est la pente de la portion de droite au-dessus de la transition vitreuse (l'état vitreux), et α_g est la pente de la partie de ligne de fuite sous la transition vitreuse (l'état liquide); α_l et α_g sont les coefficients d'expansion correspondants

Conclusion générale

Conclusion générale

Aujourd'hui les polymères sont devenus importants dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications. Ils sont en abondance, de nature très variée, et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. De nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des biopolymères plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir.

En raison des propriétés que possède le PLA, on s'attend à ce qu'il se développe considérablement à l'avenir en raison de son coût approprié, de sa disponibilité dans la nature et de son potentiel de décomposition naturelle, en particulier sur le domaine médical.

Notre étude nous a permis de bien caractériser les différentes transitions dans le polylactide par la technique thermiquement stimulées DSC, où nous l'avons d'abord soumis à une augmentation de la température à différentes vitesses de chauffe au moyen d'un dispositif DSC pour connaître son effet sur les propriétés du PLA. Il apparaît que la vitesse de chauffe de 10 C°/min est un choix acceptable. Cette vitesse a été fixée pour le reste des manipulations.

Puis nous avons étudié la cristallisation du matériau. Le taux de cristallinité a été estimé à partir du rapport de la chaleur de fusion de l'échantillon ΔH_f , à l'aire de l'endotherme de fusion, et de ΔH_0 , la chaleur de fusion d'un échantillon 100% cristallin.

Enfin, nous avons étudié le vieillissement physique des échantillons du PLA. Dans un diagramme DSC le phénomène de vieillissement physique se manifeste par un pic endothermique de plus en plus prononcé lorsque la durée du recuit augmente. Ce pic endothermique est associé à la recouvrance de la relaxation structurale. Les enthalpies mises en jeu ainsi que les maximums des pics augmentent lorsque les durées du vieillissement augmentent. Ces phénomènes rejoignent le concept de volume libre et de mobilité moléculaire. Plus le vieillissement physique est important, plus ces derniers sont faibles, ce qui empêche le polymère d'atteindre rapidement son équilibre.

Ce travail nous a aussi permis d'approfondir nos connaissances dans le domaine du recuit vitreux et caoutchoutique. Nous pourrions par la suite établir une étude en vue de caractériser les modes de relaxation à basses et à très hautes températures et étendre notre étude.

Chaque technique donne plus de détail sur un aspect précis de la même manifestation, d'où l'intérêt de combiner, dans l'avenir, les différents résultats issus de plusieurs méthodes pour une meilleure caractérisation du matériau étudié.

ملخص

تخضع مادة البوليمر للشيخوخة الفيزيائية عند درجات حرارة معينة لفترات زمنية مختلفة. في هذا العمل، أجرينا سلسلة من القياسات الحرارية عن طريق التحليل الحراري على عينات بناء على هذه المادة. التقنية المستخدمة هي قياس المسح التفاضلي ويتم تغليف عينات من بضع ملي غرامات في حاويات من الألمنيوم. في اختبار، يتم الاحتفاظ بالحاوية الفارغة في نفس درجة حرارة العينة لتكون بمثابة مرجع. تخبرنا الرسوم الحرارية التي تم الحصول عليها بان مادة بولي لاكتيد شبه بلوري أما بنسبة لشيخوخة الفيزيائية تكون مثلى في درجة حرارة إنسان مما يمكن من استخدامها في مجال الطب.

الكلمات المفتاحية : الشيخوخة الفيزيائية, التبلور , بولي لاكتيد .

Résumé :

Le matériau polymère subit un vieillissement physique à certaines températures pendant différentes périodes de temps. Dans ce travail, nous avons effectué une série de mesures thermiques par analyse thermique sur des échantillons à base de ce matériau. La technique utilisée est la mesure par balayage différentiel (DSC) et des échantillons de quelques milligrammes sont encapsulés dans des contenants en aluminium. Pendant le test, le récipient vide est maintenu à la même température que l'échantillon pour servir de référence. Les thermographes obtenus nous indiquent que le polylactide est semi-cristallin, avec une vitesse de vieillissement physique optimale à température humaine, ce qui permet son utilisation dans le domaine médical.

Mots clés : vieillissement physique, cristallisation, polylactide.

Abstract:

Polymer material undergoes physical aging at certain temperatures for different periods of time. In this work, we carried out a series of thermal measurements by thermal analysis on samples based on this material. The technique used is measurement by differential scanning (DSC) and samples of a few milligrams are encapsulated in aluminum containers. During the test, the empty container is kept at the same temperature as the sample to serve as a reference. The thermographs obtained indicate that the polylactide is semi-crystalline, with an optimal physical aging rate at human temperature, which allows its use in the medical field.

Keywords : physical aging , crystallization , polylactide