

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالأغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم

FACULTE DES SCIENCES

قسم علوم المادة

DEPARTEMENT SCIENCES DE LA MATIERE



Mémoire de Master

Domaine : Science de la Matière

Fileter : Physique

Option : Physique des Matériaux

Par :

Rouidji Hicham

THEME

Etude de la relaxation structurale dans le polylactide (PLA) par analyse enthalpique différentielle (DSC) et effet du recuit caoutchoutique

Setenu publiquement le 04/07/2022 devant le jury composé de :

Mr Said Maabed	Maître –assistant A à Univ.de Laghouat	président
Mr. Kouider Souleh	Maître de Conférences B à Univ.de Laghouat	Examinateur
Mr. Djamal Seffai	Maître –assistant A à Univ.de Laghouat	Examinateur
Mr. Abdelouahab ABDALLAH	Maître de Conférences B à Univ.de Laghouat	Encadreur

2021/2022

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- ❖ A mes très chers parents que je ne saurai jamais remercier de leur longue patience, de leur compréhension et de leur soutien.*
- ❖ À mes chers frères et mes chères sœurs qui m'ont constamment soutenu durant mes études et notamment dans les moments difficiles*
- ❖ A tous les membres de ma famille.*
- ❖ A mes enseignants qui veillent toujours sur le flambeau du savoir afin d'éclairer le chemin pour le développement et l'avancement des sciences.*
- ❖ A mes amis.*
- ❖ A toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu.*

Remerciements

Tout d'abord Je remercie ALLAH, de m'avoir donnée foi, volonté, et courage pour atteindre mon objectif.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de physique des matériaux, au sein du groupe de recherche "DIELECTRIQUES" de la faculté de physique de l'USTHB.

Je remercie mon encadreur de mémoire, Mr. **ABDALLAH Abdelouahab** de m'avoir proposée ce sujet, pour sa disponibilité, sa patience, son suivi et son soutien constant tout au long de ce travail. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance.

Je remercie particulièrement Monsieur, **S. Maabed** de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Mes remerciements vont également aux membres de jury Messieurs **Kouider Souleh** et **Djamal Seffai** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer à la soutenance de ce mémoire.

Une pensée particulière à tous les enseignants du département des Sciences de la Matière qui ont participé à notre formation durant les cinq années.

J'aimerai enfin exprimer mon éternelle reconnaissance à mes parents, à mes frères et mes sœurs, tout en leurs exprimant mon affection particulière, pour m'avoir constamment soutenu durant mes études et notamment dans les moments difficiles.

Liste figures

Chapitre I Généralités sur les Polymères et les différentes relaxations et transitions

Figure I.1. Formation d'un polymère [1]	4
Figure I.2 : Représentation d'une macromolécule linéaire du polyéthylène [1].....	5
Figure I.3. Schéma des différentes configurations dans un polymère [5]	6
Figure I.4. Représentation schématique de la structure d'un polymère amorphe.....	9
Figure I.5. Représentation schématique d'un polymère semi- cristallin.....	10
Figure I.6. Variation de la chaleur spécifique d'un polymère lors du refroidissement. [6].....	12
Figure I.7. Représentation schématique des différents types de mouvements moléculaires [14].....	15
Figure I.8. Représentation des différentes relaxations a. notation universelle b. notation proposée par Boyer.....	15
Figure I.9. Modèle de Schatzki [14]	16
Figure I.10. Mouvement manivelle (a) à trois liaisons sans perturbation des liaisons voisines, (b) avec perturbation, (c) autres modèles de mouvement manivelle [14].....	16

Chapitre II : Vieillessement physique et Maériau etudie

Figure II.1 : Représentation schématique de la variation de l'enthalpie H ou du volume V pour un polymère amorphe quelconque en fonction de la température [5].....	22
Figure II.2 : Variation schématique de l'enthalpie H et du volume V , de la capacité calorifique C_p et du coefficient de dilatation thermique α , ainsi que les excès relatifs δ_H et volumique δ , pendant un refroidissement et un chauffage [5].	23
Figure II.3: Isobares de C_p au cours des réchauffes répétées ($q=0.5K/min$) après recuit à $21^\circ C$ de durées variées : (1) 17h, (2) 48h, (3) 7 jours, (4) 0h [6].....	24
Figure II.4: Courbes de fluage succédant à du des temps de vieillissement croissants [8]	25
Figure II.5: Schématisation des effets du vieillissement sur les courbes – déformation. [9].....	26
Figure II.6. Formule chimique du PLA	27
Figure II.7: Equilibres lors de la polycondensation de l'acide lactique : PLA-EAU et PLA- LACTIDE [11].....	28
Figure II.8: Configuration des différents lactides commerciaux [11].....	29
Figure II.9: Mécanisme de polymérisation du lactide pat ouverture du cycle.	29

Chapitre III : Méthodes et dispositifs expérimentaux

Figure III.1 Le microcalorimètre.....	33
Figure III.2 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC.[1]	34
Figure III.3: vue générale du calorimètre DSC Q10 et de son four [1]	35

Figure III.4: Thermogramme typique de l’DSC montrant les différentes transitions de phase dans un polymère.....	36
Figure III.5 : Thermogramme schématique C_p (T) et différentes définitions de T_g	37
Figure III.6. Thermogramme d’un polymère amorphe quelconque [2].....	38

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions

Figure IV.1 : Thermogrammes DSC pour des échantillons du PLA de différentes masses.	43
Figure IV.2 : La température de la transition vitreuse pour $m=6$ mg.....	43
Figure IV.3 : la température de fusion pour $m=6$ mg.....	44
Figure IV.4 : l’enthalpie de fusion pour $m=6$ mg.....	44
Figure IV.5 : la température de la transition vitreuse pour $m=10$ mg.....	45
Figure IV.6 : la Température de fusion pour $m= 10$ mg.....	45
Figure IV.7 : l’enthalpie de fusion pour $m=10$ mg.....	46
Figure IV.8 : la température de la transition vitreuse pour $m= 18$ mg.....	46
Figure IV.9: la température de fusion pour $m=10$ mg.....	47
Figure IV.10 : l’enthalpie d’activation pour $m=18$ mg.....	47
Figure IV.11 : Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la masse de l’échantillon.....	48
Figure IV.12 : Variation de saut ΔC_p (T_g) en fonction de la masse de l’échantillon.....	48
Figure IV.13 : Variation de la température de fusion T_f en fonction de la masse de l’échantillon.....	49
Figure IV.14 : Variation de l’enthalpie de fusion en fonction de la variation de la masse.....	49
Figure IV.15 : Influence de la durée du recuit sur les différentes transitions présentes dans lePLA (DSC).	50
Figure IV.16 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=30$ min.....	51
Figure IV.17 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r=30$ min.....	51
Figure IV.18 : l’enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=30$ min.....	52
Figure IV.19 : l’enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=30$ min.....	52
Figure IV.20 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=50$ min.....	53
Figure IV.21 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r= 50$ min.....	53
Figure IV.22 : l’enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=50$ min.....	54
Figure IV.23 : l’enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=50$ min.....	54
Figure IV.24 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=70$ min.....	55
Figure IV.25 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r=70$ min.....	55
Figure IV.26 : l’enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=70$ min.....	56
Figure IV.27: l’enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=70$ min.....	56
Figure IV.28 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=90$ min.....	57
Figure IV.29 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r= 90$ min.....	57

Figure IV.30 : l'enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=90$ min	58
Figure IV.31 : l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=90$ min	58
Figure IV.32 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée du recuit.	59
Figure IV.33 : Variation de la température de fusion en fonction de la durée du recuit	59
Figure IV.34 : Variation du saut de la capacité calorifique en fonction de durée du recuit.	60
Figure IV.35 : Variation du l'enthalpie de fusion en fonction de durée du recuit	60
Figure IV.36 : Variation du l'enthalpie de cristallisation en fonction de durée du recuit.	61
Figure IV.37 : Evolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt_r	62
Figure IV.38 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isotherme à 38°C pour différentes durées.....	63
Figure.39 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=10$ h	64
Figure IV.40 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v= 10h$	64
Figure IV.41 : L'enthalpie de relaxation pour $\Delta t_v=10$ h.....	65
Figure IV.42 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v=13$ h	65
Figure IV.43 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=13$ h.....	66
Figure IV.44 : L'enthalpie de relaxation pour $\Delta t_v=13$ h.....	66
Figure IV.45 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=16$ h.....	67
Figure IV.46 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v=16$ h.....	67
Figure IV.47 : L'enthalpie de la relaxation pour $\Delta t_v=16$ h.....	68
Figure IV.48 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=20$ h.....	68
Figure IV.49 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v=20$ h.....	69
Figure IV.50 : L'enthalpie de relaxation pour $\Delta t_v=20$ h.....	69
Figure IV.51 : Variation du maximum du pic endothermique en fonction de la durée du vieillissement.	70
Figure IV.52 : Variation de l'enthalpie en fonction de la durée du vieillissement.	70

Liste tableaux

Chaptire II : Vieillissement physique et Maériau etudie

Tableau II.1. Caractéristiques du PLA	30
--	----

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I Généralités sur les Polymères et les différentes relaxations et transitions	
1. Introduction :	4
2. Généralités sur les polymères à l'état solide :	5
2.1. <i>Notion de macromolécule :</i>	5
2.2. <i>Structure de base des macromolécules et architecture moléculaire :</i>	5
2.2.1. Configuration et conformation :	5
2.2.2. Copolymères :	6
2.3. <i>Classification des polymères selon leur comportement mécanique :</i>	7
2.3.1. Les thermoplastiques :	7
2.3.2. Les élastomères :	7
2.3.3. Les thermodurcissables :	7
2.4. <i>Synthèse des polymères :</i>	8
2.4.1. La réaction de polycondensation :	8
2.4.2. Les réactions de polymérisation en chaîne :	8
2.5. <i>Structure des polymères à l'état solide :</i>	8
2.5.1. La structure amorphe :	8
2.5.2. Structure semi-cristalline :	9
3. Relaxations et transitions dans les polymères :	10
3.1. <i>États physiques Fondamentaux :</i>	10
3.1.1. Etat vitreux :	10
3.1.2. Etat solide non rigide :	10
3.1.3. Etat liquide et visqueux :	11
3.2. <i>Principales transitions :</i>	11
3.2.1. La transition :	11
3.2.1.1. La transition vitreuse :	11

3.2.1.2. La transition liquide-liquide :	13
3.2.2. La fusion :	14
3.2.3. La cristallisation :	14
3.3. Relaxations dans les polymères :	14
3.3.1. Relaxation en-dessous de T_g :	16
3.3.2. Relaxation au niveau de T_g :	17
3.3.3 Relaxation au-dessus de T_g :	17
Références bibliographiques :	18

Chaptire II : Vieillissement physique et Maériau etudie

1. Introduction :	21
1.1. Le vieillissement physique :	21
1.2. Vieillissement chimique :	21
1.3. Vieillissement thermique :	21
1.4. Vieillissement climatique :	21
2. Mécanismes de relaxation structurale :	22
3. Aspects cinétiques de la transition vitreuse :	23
3.1. Histoire thermique :	24
4. Influence du vieillissement sur les propriétés physiques des polymères : 25	
5. Caractéristiques du vieillissement physique :	26
6. Matériau étudié	27
6.1. Le polylactide:	27
6.2. Historique :	27
6.3. Synthèse du polylactide:	27
6.3.1. Polymérisation par condensation directe :	28
6.3.2. Polymérisation par ouverture de cycle :	29
6.4. Propriétés du PLA :	30

Référence bibliographique.....	31
---------------------------------------	-----------

Chapitre III : Méthodes et dispositifs expérimentaux

1. Analyse Enthalpique différentielle (DSC) :	33
<i>1.1. Principe :</i>	<i>33</i>
<i>1.2. Dispositif expérimental :</i>	<i>35</i>
<i>1.3. Thermogramme typique de la DSC :</i>	<i>36</i>
1.3.1. Le saut de chaleur spécifique :	36
1.3.2. Le pic exothermique de cristallisation :	37
1.3.3. Le Pic endothermique de fusion :	38
<i>1.4. Exploitation d'un thermogramme DSC :</i>	<i>38</i>

Références bibliographiques.....	40
---	-----------

Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussions

1. Etude par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :.....	42
<i>1.1 Influence de la masse sur les thermogrammes DSC :</i>	<i>42</i>
<i>1.2. Etude de la cristallisation froide du PLA par recuit isotherme :</i>	<i>50</i>
<i>1.3. Etude du vieillissement physique isotherme par DSC :</i>	<i>63</i>
Conclusion	72

Introduction générale

Introduction générale

La science macromoléculaire ou la science des polymères a un effet majeur sur la manière dans laquelle se présente notre vie. Il est difficile de trouver un aspect non affecté par les polymères. Il y a juste une 70 d'années passées, des matériaux qu'on connaît à nos jours n'existaient pas. La science des polymères a connu une révolution après le développement des matériaux comme le vinyle, le polystyrène et le nylon. Avec les nombreux efforts dans la compréhension des polymères, et avec les recherches menées sur des nouvelles applications, il n'y a pas une raison de croire que cette révolution va s'arrêter dans un prochain avenir.

Les polymères ont des applications qui dépassent énormément toutes autres classes de matériaux. Vu leur énorme diversité (plus de 60.000 plastiques différents), la connaissance de cet important domaine de polymères peut vraiment enrichir notre exploitation de ces matériaux.

Les polymères présentent un état physique différent selon leur position de part et d'autre d'une certaine température critique propre au matériau appelée température de transition vitreuse T_g . Parmi les catégories les plus importantes des polymères, on trouve celle des thermoplastiques. Nous avons choisi de cette catégorie un matériau de grande variété d'usage, le polylactide ou PLA pour poly (acide lactique).

Le traitement thermique que subit l'échantillon affecte sa structure et modifie sa morphologie. Maintenir l'échantillon à une température inférieure à T_g conduit à une évolution de la structure vers un état d'équilibre métastable et un processus de relaxation lent se met en place dans le matériau menant au phénomène du vieillissement physique ou relaxation structurale. Faisant subir à l'échantillon un recuit caoutchoutique à une température supérieure à T_g mènera au phénomène de cristallisation. Ce phénomène est fonction de la température de recuit caoutchoutique et de l'aptitude du matériau à cristalliser.

L'objectif de notre travail est d'étudier la relaxation structurale de polymères. Nous avons étudié en premier lieu, les mouvements moléculaires dans le matériau. Puis notre étude a été consacrée à l'effet du vieillissement physique et le recuit caoutchoutique sur Le polylactide (PLA).

Pour réaliser notre investigation, nous avons utilisé la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC) à haut pouvoir de résolution et très adaptée pour caractériser l'évolution thermodynamique du matériau.

Notre manuscrit est constitué de quatre parties :

1. Une étude préliminaire sur quelques généralités des polymères, ainsi qu'un rappel des principales transitions et relaxations dans les polymères sont exposées dans la première partie.
2. Les concepts généraux du vieillissement physique sont présentés dans la deuxième partie avec une présentation du matériau étudié.
3. La troisième partie est réservée à la technique d'analyse ainsi qu'aux différentes méthodes concernant l'exploitation des thermogrammes. La description du dispositif expérimental est également introduite.
4. Nos résultats expérimentaux sont regroupés dans la dernière partie. Ainsi on retrouve les résultats concernant l'influence de la masse sur les thermogrammes DSC, l'étude de la cristallisation et du vieillissement physique du PLA. Et on termine notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les Polymères et les différentes relaxations et transitions

1. Introduction :

Un monomère est une molécule de faible masse moléculaire composée principalement de carbone et d'hydrogène, pouvant réagir avec un ou plusieurs autres monomères pour constituer un dimère ou oligomère (généralement de 3 à 10 monomères). La succession de plusieurs oligomères donne naissance aux macromolécules. L'entrelacement de ces dernières constitue un polymère dont la masse molaire très élevée peut dépasser 30000g/mole (Figure I.1). Le polymère peut être défini par un seul type d'unité de répétition, on parle "d'homopolymère", ou par deux ou trois espèces de monomères, il s'agit alors de "copolymère".[1]

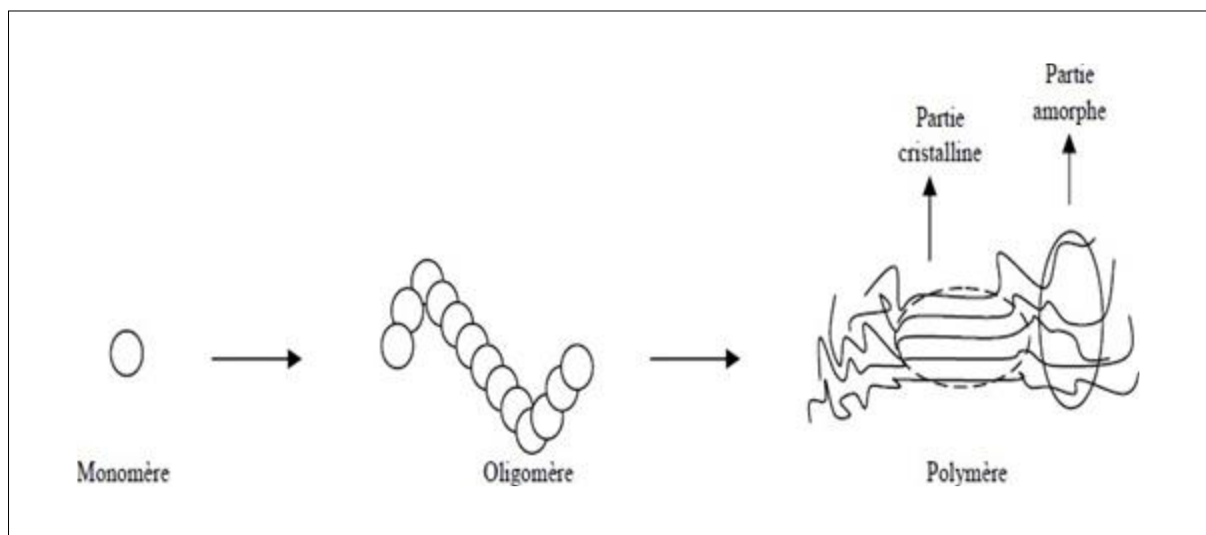


Figure I.1. Formation d'un polymère [1]

Les matériaux polymères naturels ont été utilisés de tout temps : la paille dans la construction des maisons, le coton et les fibres en laines ou encore les gommés comme adhésifs. L'histoire des polymères synthétiques est bien plus jeune et peut être considérée comme tributaire du développement de la chimie organique. Néanmoins, bien que le terme « polymère » ait été introduit en 1833, il a fallu plus d'un siècle pour que la nature macromoléculaire des polymères soit clairement élucidée. En 1924 Hermann Staudinger (prix Nobel de Chimie en 1953) a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et l'amidon et le caoutchouc étaient formés de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides. Les premières fibres de polyamide ont été élaborées dès 1935 et commercialisées par la suite en 1939. [2,1]

2. Généralités sur les polymères à l'état solide :

2.1. Notion de macromolécule :

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longues chaînes où les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou de nature différente (copolymère). La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par des liaisons chimiques fortes, tandis que les liaisons interchaînes sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières (figure I.2). [1]

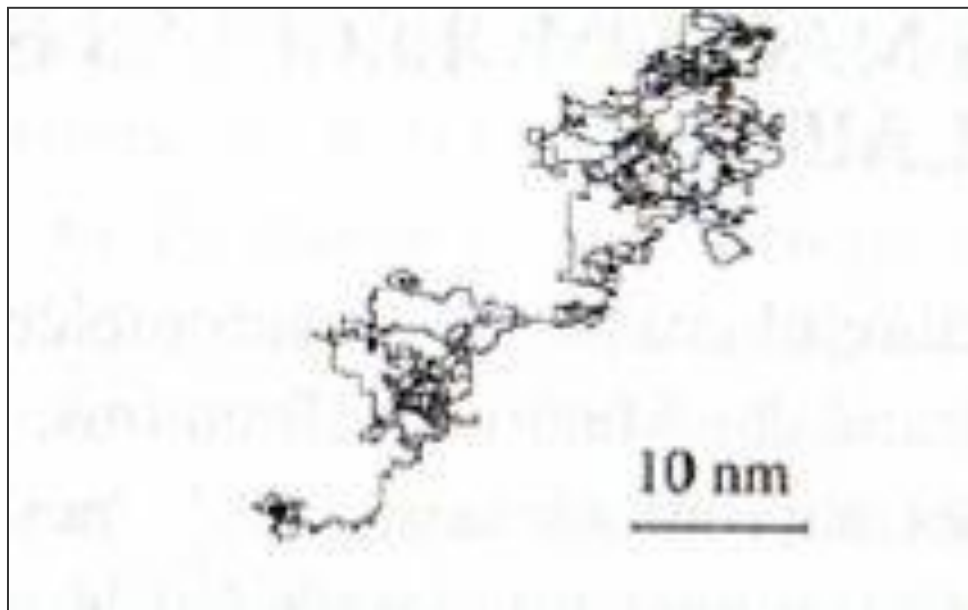


Figure I.2 : Représentation d'une macromolécule linéaire du polyéthylène [1]

2.2. Structure de base des macromolécules et architecture moléculaire :

La structure d'un polymère est définie par plusieurs paramètres comme la composition chimique (H,C,N,Si,F,Cl) du monomère, la configuration moléculaire, la conformation et les liaisons entre atomes [2.3.4].

2.2.1. Configuration et conformation :

a. Configuration :

La configuration est la manière dont les atomes et les groupements latéraux sont disposés le long d'une chaîne ; elle est établie au moment de la synthèse, et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimique. En effet, elle ne peut en aucun cas, être modifiée par des processus physiques comme les mouvements thermiques ou mécanique et il n'y a que le chimiste qui dispose

de plusieurs possibilités afin de modifier ou de faire varier la configuration d'une macromolécule et ce en jouant sur la disposition des atomes, les liaisons des monomères et sur la manière dont ils sont enchaînés ; c'est ainsi que des milliers de structures macromoléculaires ont été créées [5]. Trois types de configuration existent alors, comme illustrés sur la figure I.3.

- ✚ Configuration isotactique : dans cette configuration, tous les groupements latéraux sont dans le même côté de la chaîne polymérique.
- ✚ Configuration syndiotactique : c'est la configuration dans laquelle les groupements latéraux sont alternativement de chaque côté de la chaîne du polymère.
- ✚ Configuration atactique : c'est une configuration désordonnée car les groupements latéraux sont distribués aléatoirement de chaque côté de la chaîne du polymère.

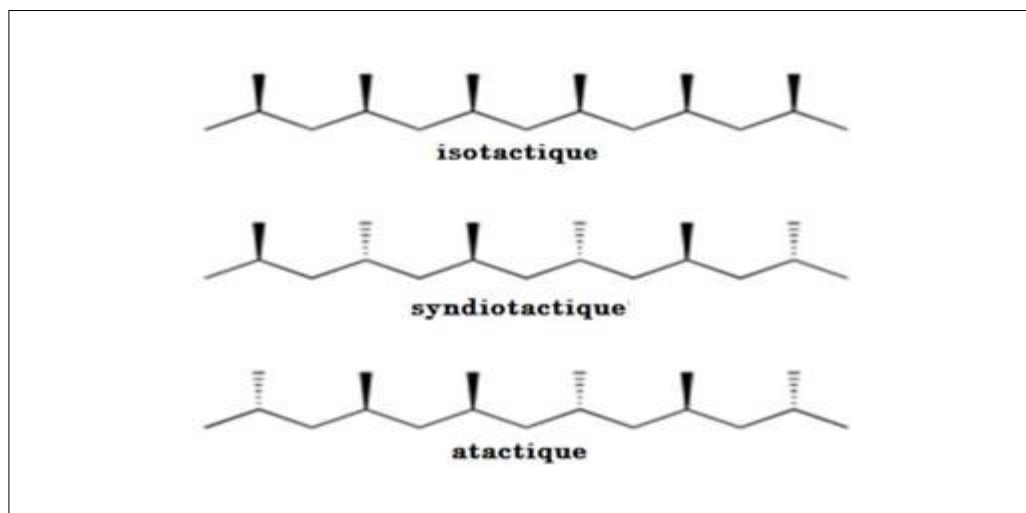


Figure I.3. Schéma des différentes configurations dans un polymère [5]

b. Conformation :

Par conformation, on entend l'arrangement spatial d'une macromolécule. La conformation d'une chaîne libre change facilement et rapidement par rotation autour des liaisons simples C-C. [2]

2.2.2. Copolymères :

La polymérisation n'est pas limitée à l'enchaînement de monomères de même type. En faisant réagir deux ou plusieurs monomères différents, on obtient des macromolécules dont les unités sont disposées selon une séquence contrôlable. Ces copolymères combinent les propriétés des polymères purs (homopolymères) qui les constituent, permettant ainsi de synthétiser des macromolécules qui présentent des propriétés sur mesure. [2]

Dans le cas de deux motifs de base A, B, les copolymères peuvent avoir les arrangements suivants:

Copolymères alternés ABABABAB
Copolymères statistiquesAABABABBBAB
Copolymères en blocAA...A-BB...BB-A..... AA
Copolymère grefféAAA AAAAAAAAAA
	B B
	B B
	B B

2.3. Classification des polymères selon leur comportement mécanique :

Les polymères peuvent être classés, selon plusieurs critères, à savoir :

- Classification suivant la structure chimique.
- Classification suivant l'aptitude à cristalliser.
- Classification selon l'origine.
- Classification selon le comportement thermomécanique.

On distingue dans un schéma traditionnel de classification des polymères selon leur comportement thermomécanique, trois grandes classes [6,2] :

2.3.1. Les thermoplastiques :

Sont des solides généralement solubles, constituées de chaînes distinctes, bien compactées et liées entre elles par des liaisons secondaires (force de Van Der Waals ou liaison hydrogène) et mis en forme par chauffage et refroidissement. Ces matériaux sont vitreux et cassants en dessous de leur température de transition vitreuse T_g et deviennent mous et flexibles lorsque la température dépasse T_g . Ils ont la faculté de changer de comportement selon la température à laquelle ils se trouvent. En effet, ils ont tendance à avoir un comportement liquide lorsque la température est élevée et à redevenir rigide au refroidissement.

2.3.2. Les élastomères :

Sont des solides souples formés de chaînes peu compactées (à température ambiante) et très mobiles, liées entre elles par des liaisons primaires et stables. Ce qui rend les élastomères spéciaux, c'est le fait qu'ils rebondissent et qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine et ensuite reprendre leur forme initiale sans déformation permanente.

2.3.3. Les thermodurcissables :

Sont mis en forme sous l'effet de la chaleur Pendant le durcissement les chaînes linéaires sont réticulées et sont toutes reliées entre elles par des liaisons primaires (densité élevée) et stables, ce

qui leur confère une grande rigidité. Les thermodurcis sont des solides infusibles et insolubles. Ils sont mis en forme de façon irréversible, par réaction chimique des molécules d'un durcisseur avec les petites molécules d'une résine ou avec des chaînes linéaires.

2.4. Synthèse des polymères :

On peut distinguer deux mécanismes entièrement différents pour la formation des hauts polymères : la réaction de polycondensation, et la réaction de polymérisation en chaîne.

2.4.1. La réaction de polycondensation :

La croissance de macromolécule est le résultat de réaction chimique classique entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères. Cette croissance des masses moléculaires se produit au début de la réaction par condensation des molécules des monomères entre elles et avec celles du polymère déjà formé, puis se poursuit principalement par des réactions de macromolécules entre elles [7].

2.4.2 Les réactions de polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne résulte de la formation de centres actifs qui fixent successivement de nombreuses molécules monomères. Pour une telle réaction, on peut distinguer plusieurs stades dans la formation d'une macromolécule : La réaction d'amorçage dans laquelle se forment les centres actifs, la réaction de propagation ou de croissance de la macromolécule, et éventuellement des réactions de terminaison diverses [7].

2.5. Structure des polymères à l'état solide :

En raison de leur taille et de leur complexité, les polymères ne sont en général que partiellement cristallins comportant des régions cristallines dispersées au sein de leur phase amorphe. A l'état solide, les polymères présentent deux structures

2.5.1 La structure amorphe :

Dans un matériau polymérique, les zones dont la structure est comparable à celle des liquides sont appelées " zones amorphes" et sont caractérisées par l'absence d'ordre à grande distance, c'est-à-dire absence de régularité dans l'arrangement et l'orientation.

Dans un matériau amorphe, les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physique qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires ; celles-ci s'imbriquent les unes dans les autres sous la forme d'une pelote statistique dont le rayon est de l'ordre de 10 nm (figure I.4).

En général, la longueur des segments entre les enchevêtrements est suffisamment grande pour que ces derniers se comportent comme des chaînes individuelles. Si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau, alors les segments de chaînes seraient capables de créer une certaine mobilité moléculaire et le polymère peut alors changer de conformation.

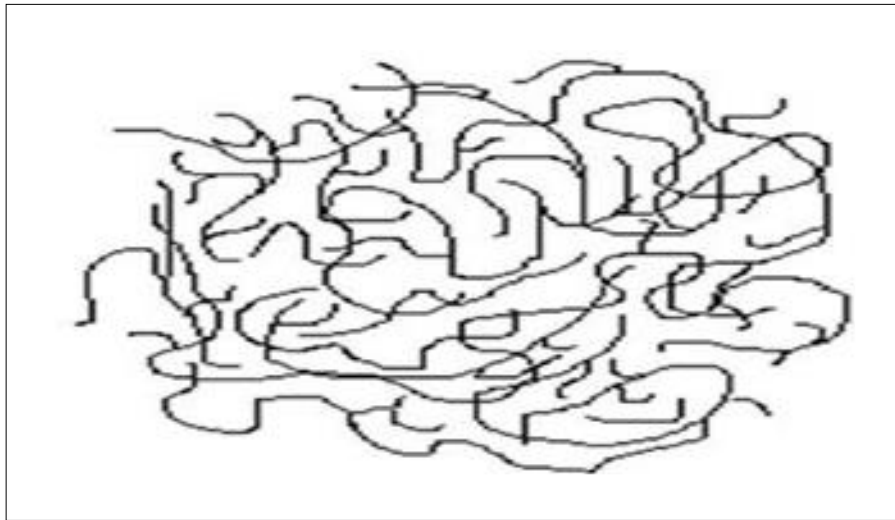


Figure I.4. Représentation schématique de la structure d'un polymère amorphe

2.5.2. Structure semi-cristalline :

En général, un polymère n'est jamais totalement cristallin ou totalement amorphe. Pour cette raison, la structure semi-cristalline est pratiquement la seule structure qu'un polymère peut avoir et est caractérisée par la coexistence de deux phases : la phase cristalline (structure ordonnée) et la phase amorphe (structure désordonnée). Dans la figure I.5, les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres. Plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour décrire cette structure et parmi lesquels on trouve le modèle lamellaire où un polymère semi cristallin peut être représenté localement par un ensemble de lamelles cristallines, séparées par une phase amorphe.

Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelées molécules de lien

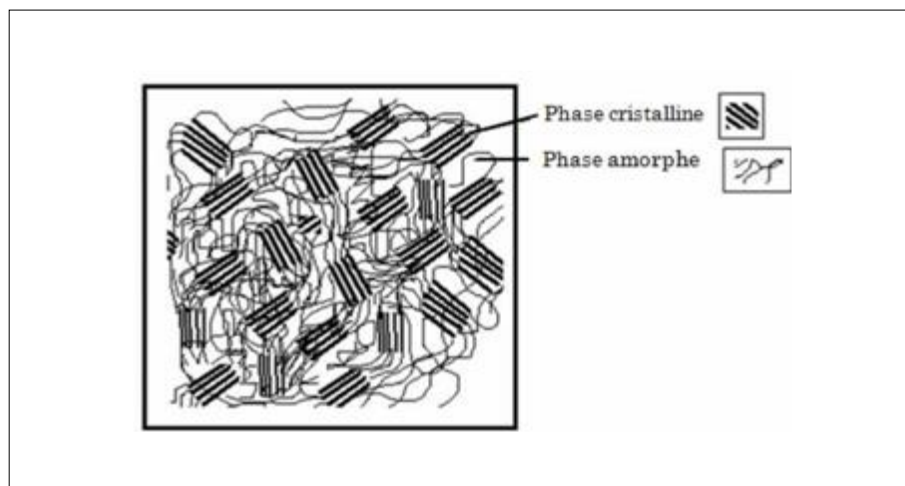


Figure I.5. Représentation schématique d'un polymère semi- cristallin

3. Relaxations et transitions dans les polymères :

Les propriétés d'un matériau quelconque et particulièrement celles d'un matériau polymère changent, dès lors que certaines températures particulières sont atteintes. Ce changement dans les propriétés du matériau est lié à des changements dans les états physiques dans lesquels il se trouve. Il serait donc judicieux, avant d'étudier les différentes transitions dans un polymère, de rappeler les différents états dans lesquels un tel matériau peut se trouver.

3.1. États physiques Fondamentaux :

Pour les matériaux polymères, on peut distinguer les états fondamentaux suivants [8, 9] :

3.1.1. Etat vitreux :

Dans cet état, les matériaux polymères sont durs et fragiles et se comportent comme des verres. A basse température, la mobilité moléculaire est basse et les seules libertés de mouvements correspondent aux oscillations. Lorsque la température croît, seuls certains segments de chaînes peuvent commencer à vibrer et à créer une certaine mobilité.

3.1.2. Etat solide non rigide :

Ce domaine dépend de la cristallinité du polymère étudié. Les polymères à haut degré de cristallinité présentent, sur un grand intervalle de température, des caractéristiques plastiques. Leur état est alors qualifié d'élastomérique. Les polymères amorphes manifestent très rapidement, après l'abandon de l'état vitreux, des caractéristiques d'élasticité caoutchoutique. Les polymères semi-cristallins et grâce à leur partie cristalline, manifestent des caractéristiques de plasticité,

après l'abandon de l'état vitreux. Sous l'effet du chauffage, les caractéristiques de l'élasticité caoutchoutique apparaissent, se combinant aux caractéristiques de plasticité : le polymère est alors dans un état dit plasto-élastomérique.

3.3.3. Etat liquide et visqueux :

Pour des valeurs plus élevées de la température, le polymère quitte l'état solide non rigide et un écoulement se produit alors. Le polymère passe plus ou moins rapidement à l'état liquide selon sa structure. Un polymère hautement cristallin passe en général très rapidement de l'état non rigide plastique à l'état liquide, et le polymère amorphe quitte très progressivement l'état élastomérique. A l'état liquide, un polymère n'a en général, que peu d'intérêt.

3.2. Principales transitions :

Avec l'élévation de la température, un polymère peut passer d'un état à un autre, ce passage est appelé transition. Nous allons dans ce qui suit, passer en revue les différentes transitions de phase qui peuvent exister au sein d'un polymère :

3.2.1. 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.

3.2.1.1. La transition vitreuse :

Lorsqu'un polymère amorphe est refroidi depuis son état fondu, il devient plus visqueux et s'écoule moins facilement. Si sa température est assez basse, il devient caoutchouteux. Si la température est encore réduite, il devient vitreux et relativement dur et cassant. L'entrée dans cette phase est marquée par la température de transition vitreuse, T_g et n'importe quel polymère pouvant être refroidi assez rapidement en dessous de sa température de fusion sans cristalliser subira une telle transition.

Toutes les propriétés physiques et mécaniques changent de façon dramatique à la température de transition vitreuse T_g [10] ; on remarque une variation de pente dans les diagrammes des grandeurs thermodynamiques primaires : l'enthalpie $H=f(T)$ et le volume $V=f(T)$, et une discontinuité pour leur dérivée première respectives : la chaleur spécifiques C_p , et le coefficient de dilatation thermique α_v figure.). Comme noté par Ehrenfest [10], ces discontinuités dans ces dernières, sont la caractéristique d'une transition du second ordre. Cependant, considérer la transition vitreuse comme une transition du second ordre n'est pas valable, car la ressemblance entre la transition vitreuse et une transition thermodynamique du second ordre n'est qu'apparente [1]. Si on

considère l'évolution de l'énergie libre G en fonction de la température, il est évident que la phase stable de part et d'autre de T_g est la phase liquide métastable, ce qui est naturellement en contradiction avec la définition même d'une transition thermodynamique du deuxième ordre.

Au voisinage de la température de transition vitreuse, le comportement de la chaleur spécifique est particulier figure.I.6, au lieu de la discontinuité des transitions de second ordre, on observe une sigmoïde.

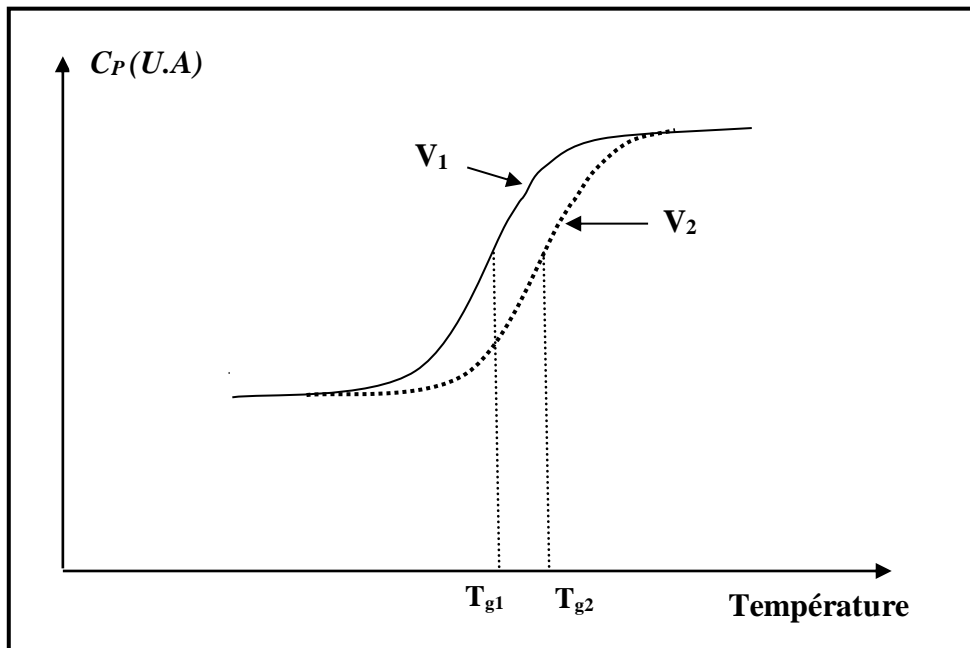


Figure I.6. Variation de la chaleur spécifique d'un polymère lors du refroidissement. [6]

La position en température de la sigmoïde associée à la transition vitreuse, dépend de la cinétique de montée en température, ou du refroidissement. La transition vitreuse n'est donc pas une vraie transition thermodynamique. Elle a un caractère cinétique.

Sa mesure est donc associée à la vitesse de montée en température.

Cet effet cinétique s'explique par une interaction entre le mécanisme à l'origine de la transition vitreuse et le protocole expérimental de la mesure ; en général, des constantes de temps de l'ordre de 10^3 s, c'est-à-dire, comparables à l'échelle des temps de la manipulation. Il convient alors de parler de domaine de transition vitreuse plutôt que d'une température de transition vitreuse. Naturellement, cet intervalle de température est faible.

a. Facteurs influençant La température de transition vitreuse :

La température de transition vitreuse peut être affectée par plusieurs facteurs, comme [5, 2] :

- Les liaisons entre les molécules : plus les forces d'attraction sont fortes, plus l'énergie thermique pour les rompre est élevée ce qui donne, une température de transition vitreuse élevée.
- Le taux de cristallinité : la cristallinité diminue la mobilité des chaînes, d'où la température de transition vitreuse élevée.
- Le volume libre du polymère : la mobilité des molécules diminue lorsque le volume libre diminue, d'où l'augmentation de la température de transition vitreuse du fait qu'il faut plus d'énergie thermique pour provoquer les mouvements des chaînes.
- Les réticulations : les réticulations limitent la mobilité des chaînes, et provoquent une augmentation de la température de transition vitreuse.
- La rigidité des chaînes : les chaînes ayant des difficultés à se tordre ou à fléchir entraînent une température de transition vitreuse plus élevée.

b. Moyens expérimentaux pour observer la transition vitreuse :

Il a été signalé que la transition liquide-verre est accompagnée d'un changement important du comportement dynamique du matériau. Les méthodes expérimentales sont basées sur l'observation des différentes propriétés physiques, citons à titre d'exemple : la calorimétrie (mesure de chaleur spécifique), la dilatométrie (mesure des variations du volume), la spectroscopie diélectrique (mesure de permittivité diélectrique) ...

3.2.1.2. La transition liquide-liquide :

Cette transition apparaît en général au voisinage de $1,2 T_g$ et présente comme la transition vitreuse, des manifestations thermodynamiques.

D'après les définitions d'Ehrenfest [10] on enregistre une discontinuité de $\frac{d^3V}{dT^2}$ qui traduit l'existence d'une transition du 3^{ème} ordre. Une analyse statistique faite par Boyer, a également montrée l'existence d'un changement de pente du coefficient α_v au-dessus de T_g .

Les études par analyse enthalpique différentielle (DSC) [12] montrent souvent une manifestation d'une transition au voisinage d'approximativement $1,2 T_g$. Dans ce dernier cas, il

s'agit en fait d'une discontinuité de $\frac{dC_p}{dT}$ c'est-à-dire de $\frac{d^2H}{dT^2}$.

Cependant, malgré l'abondance des manifestations de la transition liquide-liquide, la controverse sur l'existence de cette transition est toujours vive.

3.2.2. La fusion :

C'est le passage de l'état non rigide à l'état liquide. Ce phénomène apparaît dans les corps à petites molécules et ne peut se produire que dans les polymères à haut degré de cristallinité. La fusion est caractérisée par une température dite température de fusion T_f et l'énergie thermique permet la rupture des liaisons intermoléculaires et donc la disparition des zones cristallines. Cette transition est un phénomène endothermique de premier ordre. La température de fusion T_f diminue avec le degré de ramification et augmente avec la masse molaire [5].

3.2.3. La cristallisation :

Considérée aussi comme une transition du premier ordre, la cristallisation dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires. Au refroidissement, il se produit un processus de germination précédant la cristallisation à proprement parler [13]. Il faut noter qu'une chaleur de cristallisation doit être dissipée pendant le refroidissement, alors qu'un apport énergétique supplémentaire est nécessaire à la fusion des cristallites. La cristallisation est une transition qui n'apparaît que dans certains polymères comme ceux appartenant à la famille des polyesters aromatiques et elle apparaît à une température se situant entre T_g et T_f .

3.3. Relaxations dans les polymères :

La relaxation correspond à tout phénomène réversible dû à des mouvements moléculaires. L'unité de répétition d'une macromolécule dans un polymère solide n'a évidemment pas les mêmes possibilités de mouvement qu'un atome dans un verre métallique. Dans le cas d'un polymère, on peut distinguer différents mouvements moléculaires et la figure I.7 résume schématiquement les diverses possibilités [14].

Possibilité A : une courte séquence de la chaîne principale est impliquée dans le mouvement. Elle correspond aux mouvements élémentaires de la chaîne.

Possibilité B : concerne le mouvement de la chaîne latérale par rapport à la chaîne principale.

Possibilité C : le mouvement de la chaîne est limité à celui de la chaîne latérale.

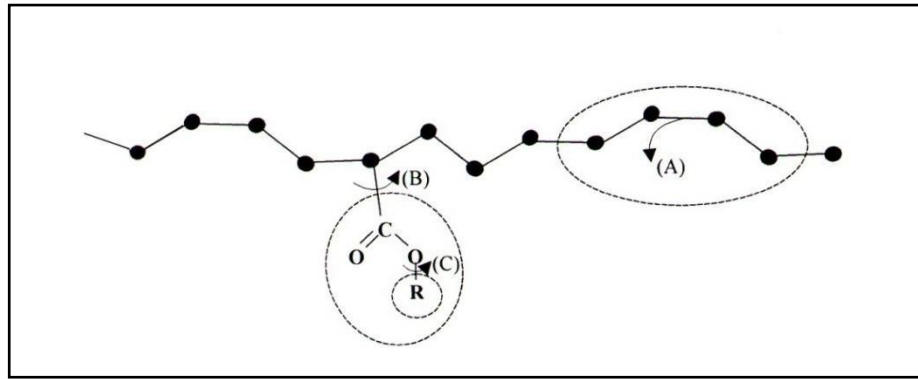


Figure I.7. Représentation schématique des différents types de mouvements moléculaires [14]

Les mesures diélectriques et mécaniques donnent des courbes d'absorption qui présentent un ou plusieurs pics. Ces pics correspondent à des mécanismes de relaxations dans les polymères. La relaxation principale, désignée par α [15,16] est associée à la transition vitreuse. Les relaxations secondaires qui se manifestent au-dessous de la température de transition vitreuse T_g sont notées β, γ, \dots dans l'ordre décroissant de la température figure I.8.a. Au-dessus de T_g apparaît parfois un pic qui correspond à la transition liquide – liquide désignée par T_{LL} mis en évidence par Boyer ; ce même auteur désigne aussi par T_{gg1} et T_{gg2} les relaxations situées en dessous de T_g respectivement figure I.8.b.

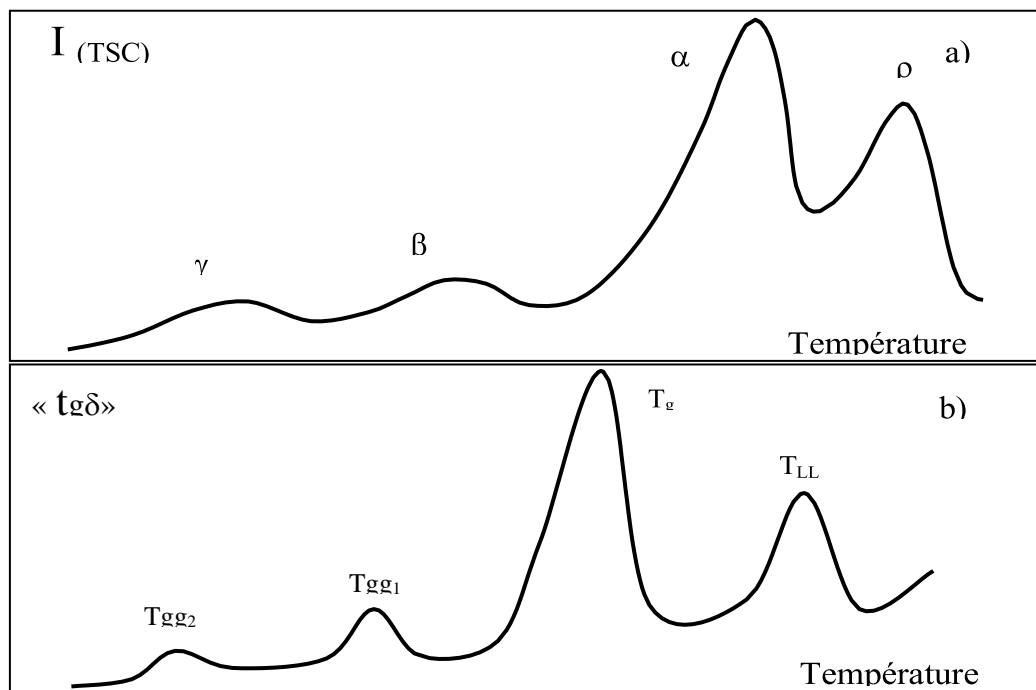


Figure I.8. Représentation des différentes relaxations

a. notation universelle

b. notation proposée par Boyer

Trois relaxations peuvent alors exister :

3.3.1. Relaxation en-dessous de T_g :

Aux basses températures, les chaînes moléculaires sont dans un état figé ou gelé. Avec l'augmentation de la température, certains éléments vont se libérer des contraintes qui entravent le mouvement des molécules. Les premières relaxations qui apparaissent à très basses températures sont notées γ . Elles sont associées à des mouvements simples des petits groupements CH_3 , COOCH_3 , sans la participation de la chaîne principale [17, 18]. Ensuite, avec l'élévation de la température, on a l'apparition de la relaxation β , où des éléments en position latérale entrent en mouvement assez vite. Plusieurs types de mouvement ont été décrits dans ce cas et on cite principalement le mouvement de schatzki, que l'on pourrait décrire par un mouvement de manivelle qui mettrait en jeu 3 ou 4 atomes de carbone tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale comme le montre la figure I.10 [14].

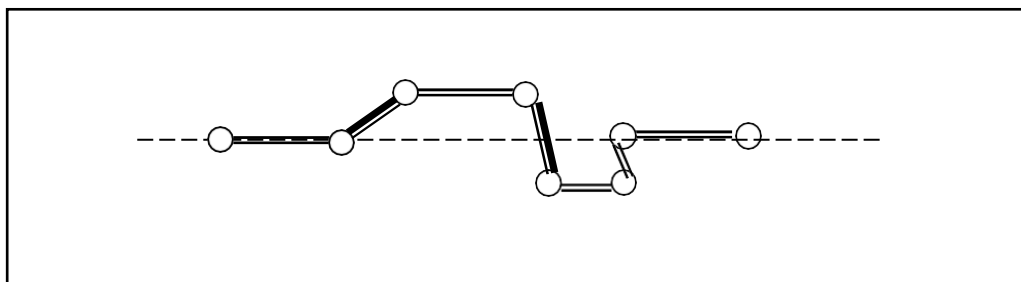


Figure I.9. Modèle de Schatzki [14]

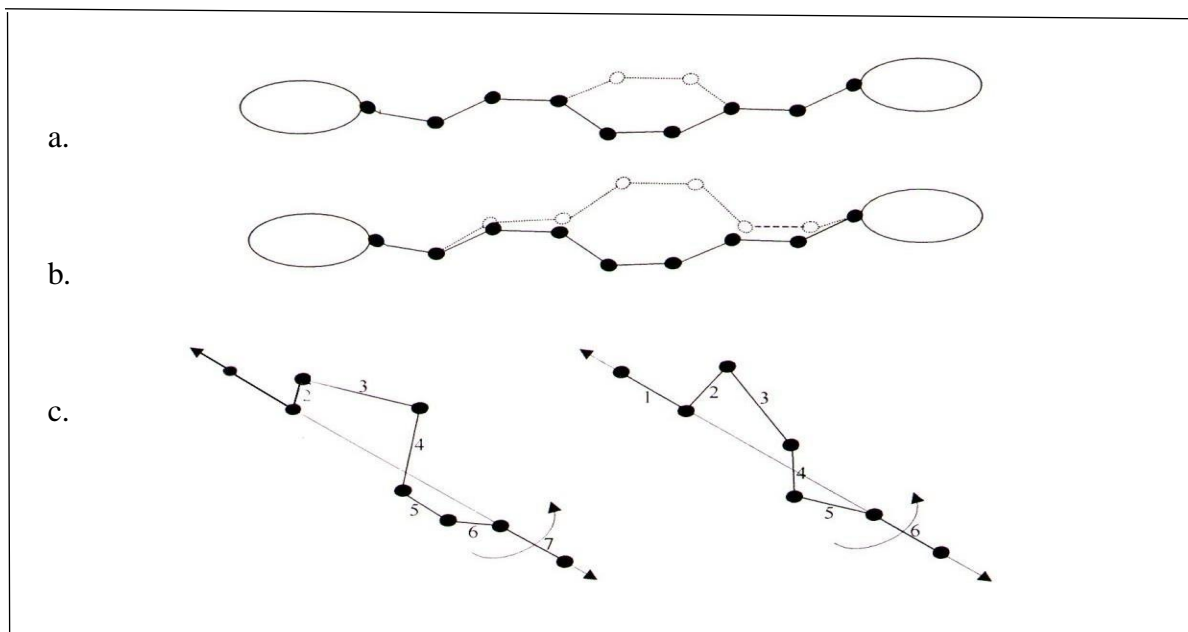


Figure I.10. Mouvement manivelle (a) à trois liaisons sans perturbation des liaisons voisines, (b) avec perturbation, (c) autres modèles de mouvement manivelle [14]

3.3.2. Relaxation au niveau de T_g :

Le mouvement en dessous de la température de transition vitreuse ne met en jeu qu'un nombre restreint d'atomes de carbones. Par contre, les mouvements au niveau T_g , font intervenir un nombre plus élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale, estimé entre 40 et 50. La relaxation associée à cette transition est désignée par relaxation α , la chaîne incluse dans les zones amorphes commence à avoir des mouvements désordonnés pouvant être comparés à des mouvements "micro-browniens".

3.3.3 Relaxation au-dessus de T_g :

A un niveau plus élevé de température, l'agitation thermique macromoléculaire peut acquérir une autonomie de recouvrement par rapport aux molécules voisines. Le polymère s'approche alors de l'état liquide ; il s'agit dans ce cas, du mouvement de toute la chaîne macromoléculaire. Ce passage de l'inertie à l'agitation désordonnée de l'état liquide ne se fait pas d'une manière continue mais par paliers plus ou moins facile à mettre en évidence.

Références bibliographiques :

- [1] Etienne, Serge, Laurent David. Introduction à la physique des polymères-2e éd. Dunod, (2012).
- [2]. Kausch, H. H., Heymans, N., Plummer, C. J., & Decroly, P. Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques (Vol. 14). PPUR presses polytechniques. (2001)
- [3]. Dreistadt, Cynthia. Analyse expérimentale et modélisation micromécanique du comportement du polycarbonate soumis aux chargements complexes. Diss. Université Paul Verlaine-Metz. (2007).
- [4]. G'sell, C. "Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides." Revue de physique appliquée 23.6 (1988): 1085-1101.
- [5]. Combette, P. "Physique des polymères. Structure, fabrication et emploi." Herman France (2005).
- [6]. Z. Gubaili, "Etude de la dynamique moléculaire et la relaxation structurale de polymères par l'analyse enthalpique différentielle et les courants thermostimulés", Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie, Alger, (2007).
- [7]. Champetier, G. "collaborators," Chimie macromoléculaire", Hermann, Paris (1970).
- [8]. N. Zouzou, étude de la mobilité moléculaire de PEN destinée à la fabrication des condensateurs influence de la microstructure, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, ToulouseIII, (2002).
- [9]. J.D. Hoffman, G.Williams and E. Passaglia, "Analysis of the α , β and γ relaxation in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: dielectric and mechanical properties", J. Polym Sci, No.14, pp.173, (1966).
- [10]. Encyclopedia of polymer science and technology, supplement n°2, (1977).
- [11]. C.LA CABANE, Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des poly sulfonamides, Thèse de Doctorat, Toulouse (1974).
- [12]. A. GOURARI, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques du Polyméthacrylate de Méthyle par la méthode des courants de dépolarisation stimulés thermiquement, Thèse de Magister, USTHB, Alger (1982).
- [13]. M.W.Khemicci, "Etude de l'influence de la cristallinité sur les propriétés physicothermiques des polymères par différentes techniques expérimentales", Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie, Alger,(2010).
- [14]. J.Perez, "Matériaux non cristallins et science du désordre", presses polytechniques et universitaires romandes, France,(2001).
- [15]. S. HAVRILAC et NEGAMI. Journal of polymer science (1966).

- [16]. SHAW, Montgomery T.; MACKNIGHT, William J. Introduction to polymer viscoelasticity. John Wiley & Sons, (2018).
- [17]. A. Gourari, "Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques de la série méthacrylique par courants thermiquement stimulés ". Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie USTHB, Alger, (1995).
- [18]. R. F. Boyer, Encyclopedia of polymer science, 17, 23, (1989).

Chapitre II

Vieillessement physique et matériau étudié

1. Introduction :

Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux amorphes (polymères, verres) étant instables et changent avec le temps de sorte que le polymère atteint l'équilibre suite à des évolutions à l'échelle moléculaire. Ce comportement est connu comme étant la recouvrance structurale ou vieillissement physique. Le vieillissement se définit comme une altération lente et irréversible du matériau [1].

L'exploration du vieillissement physique a débuté il y a plus de 70 ans où il a été suggéré que les solides amorphes ne sont pas en équilibre thermodynamique à des températures inférieures à leurs températures de transition vitreuse [2].

Quatre grandes familles de vieillissement sont à considérer :

1.1. Le vieillissement physique :

On appelle vieillissement physique tout processus conduisant à une altération lente des propriétés d'un matériau, sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc le vieillissement physique par l'absence de modification chimique, soit à l'échelle moléculaire (configuration), soit à l'échelle macromoléculaire (distribution des masses moléculaires, densité de réticulation...) [3].

1.2. Vieillessement chimique :

Où les évolutions du matériau sont accompagnées par des changements irréversibles de sa structure chimique, impliquant des modifications chimiques permanentes.

1.3. Vieillessement thermique :

Qui est provoqué par une exposition à des température élevée. Au cours de vieillissement, la structure chimique des molécules subit une lente et irréversible évolution. Elle peut résulter de la superposition de mécanismes provenant du vieillissement physique et de réactions chimiques, parmi lesquelles l'oxydation joue un rôle souvent notable. [4]

1.4. Vieillessement climatique :

Il s'agit là de problèmes très pratiques dus à l'exposition des polymères à des facteurs comme le rayonnement solaire (U.V), ou de l'irradiation par des particules ($\alpha, \beta...$) ou à d'autres causes, une atmosphère humide, ou encore l'immersion totale dans de l'eau. Cela se traduit par des phénomènes de photodégradation ou de migration et d'extraction d'adjuvants (plastifiants-stabilisants) ou encore d'hydrolyse et de gonflement... Ces phénomènes sont complexes et sont de nature chimique ou (et) physique. [4]

2. Mécanismes de relaxation structurale :

La relaxation structurale est liée à l'instabilité propre aux matériaux vitreux au-dessous de leur température de transition vitreuse. En effet, lorsqu'un polymère est refroidi depuis l'état liquide jusqu'au-dessous de sa température de transition vitreuse [3], la mobilité moléculaire de la phase amorphe n'est plus suffisante par rapport à l'échelle des temps de refroidissement pour permettre au matériau de rester dans un état d'équilibre thermodynamique. Pendant le refroidissement, l'apparition de la transition vitreuse est associée au fait que la vitesse des réarrangements moléculaires est ralentie par la baisse de température. Quand le polymère est un liquide surfondu, cette vitesse est suffisamment rapide pour permettre à la structure de conserver l'état d'équilibre à chaque valeur de T . Ce n'est plus cependant le cas dans la région de la transition vitreuse où elle devient du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement : les mouvements de chaînes sont alors trop lents à se mettre en place par rapport à ce que la vitesse de refroidissement permet. La structure du polymère s'écarte alors de celle d'équilibre [5], et le polymère passe d'un état d'équilibre métastable à un état hors équilibre qualifié d'état vitreux, caractérisé par un excès de volume et d'enthalpie (figure II.1). A une température T_a comprise entre T_g et $T_g - 20K$ la mobilité résiduelle va cependant permettre au matériau d'évoluer vers l'équilibre (représenté par la flèche verticale sur la figure II.1 c'est le vieillissement par relaxation de volume.

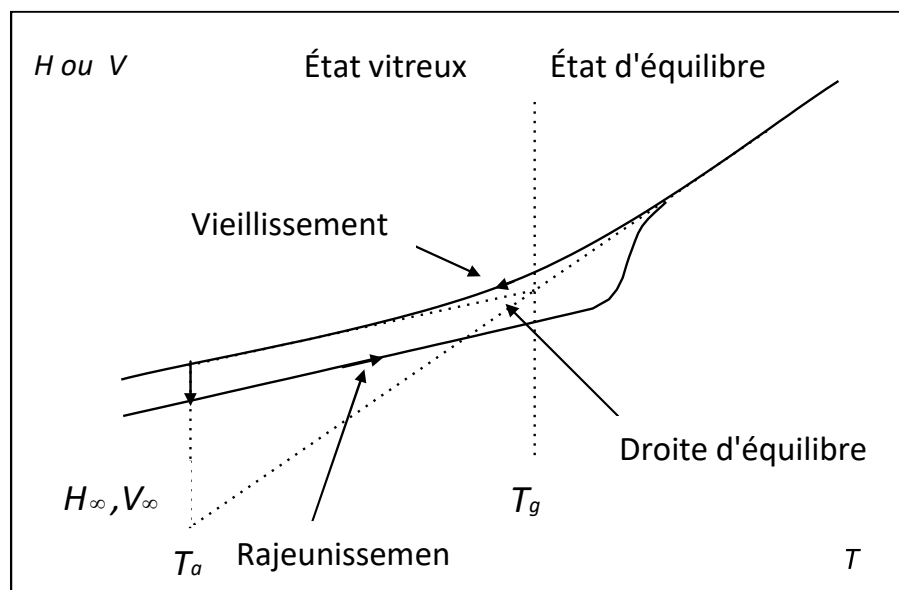


Figure II.1 : Représentation schématique de la variation de l'enthalpie H ou du volume V pour un polymère amorphe quelconque en fonction de la température [5].

3. Aspects cinétiques de la transition vitreuse :

Le passage par la transition vitreuse entraîne une diminution du coefficient de dilatation volumique α et de la capacité calorifique C_p , définis respectivement par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dv}{dT} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{dH}{dT} \quad (\text{II-1})$$

Depuis les valeurs α_l et C_{p_l} relatives à l'état liquide, jusqu'aux valeurs minimales α_g et C_{p_g} de l'état vitreux (figure II-2). Cette diminution de α et de C_p se fait brutalement sous forme d'une sigmoïde.

Les excès relatifs du volume δ et de l'enthalpie δ_H par rapport au volume V_∞ et à l'enthalpie H_∞ d'équilibre, pour une valeur de T fixée, sont définis respectivement par les relations :

$$\delta = \frac{V - V_\infty}{V} \quad \text{et} \quad \delta_H = H - H_\infty \quad (\text{II-2})$$

Au cours de la remontée en température qui suit immédiatement le refroidissement, les écarts δ et δ_H diminuent d'abord, s'annulent, puis deviennent négatifs, de sorte que l'équilibre final est toujours approché par des valeurs croissantes de δ et de δ_H . Il en résulte que les variations du coefficient α et de la chaleur spécifique C_p passent nécessairement par un maximum $\alpha_{\max} > \alpha_l$ et $C_{p_{\max}} > C_{p_l}$ (figure II-2).

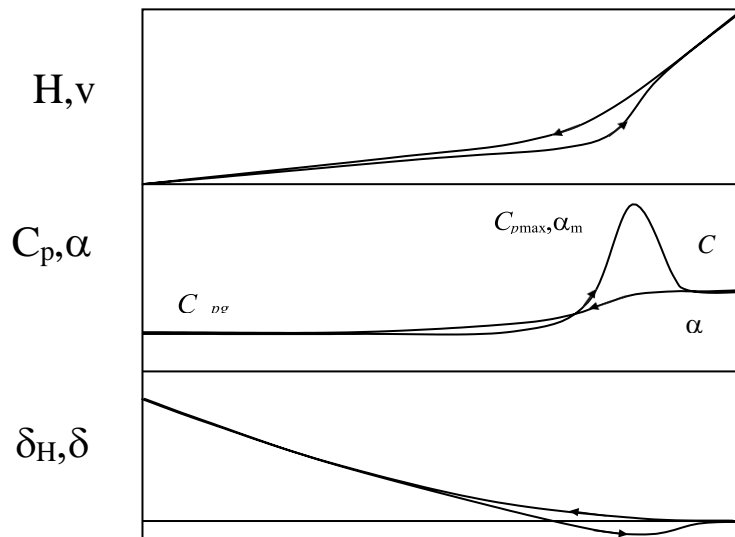


Figure II.2 : Variation schématique de l'enthalpie H et du volume V , de la capacité calorifique C_p et du coefficient de dilatation thermique α , ainsi que les excès relatifs δ_H et volumique δ , pendant un refroidissement et un chauffage [5].

3.1. Histoire thermique :

Lorsque le polymère est à l'état de liquide surfondu, la variation de l'enthalpie H avec la température, peut être assimilée à une suite d'états d'équilibre qui ne dépendent que de la température T et de la pression P .

Par contre, dans l'état vitreux, cette variation dépend en plus de la vitesse de refroidissement uniforme d : pour une température donnée, la valeur de l'enthalpie H ou du volume V est plus faible dans l'état vitreux formé par une vitesse lente que celle enregistrée avec un refroidissement rapide. Une attente isotherme de durée t_a à une température sous-vireuse T_a va aussi provoquer une diminution de H ou de V . On conclut alors, que l'état d'équilibre atteint, dépend des conditions auxquelles le matériau a été soumis. La figure II-3 représente la variation isobare de

$C_p = \frac{dH}{dT}$ d'un échantillon de polyvinylacétate (PVAC) au cours de la réchauffe uniforme après différentes histoires thermiques (voir légende). Parmi les isobares représentées sur la figure II.3, on notera la particularité de la courbe N° 4, sans recuit. En effet, on remarque que cet isobare présente un léger épaulement et un maximum peu prononcé. Kovacs [6] a relevé cette irrégularité pour les courtes périodes de recuit. De même, elle révèle un des aspects fondamentaux de la relaxation structurale (lié aux effets de mémoire).

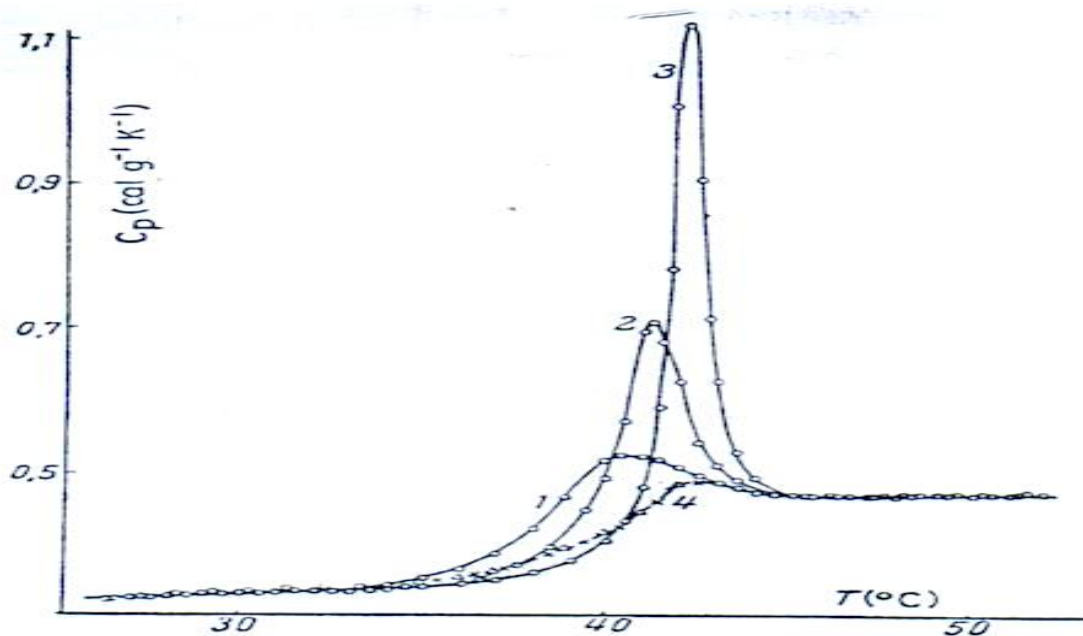


Figure II.3: Isobares de C_p au cours des réchauffes répétées ($q=0.5K/min$) après recuit à $21^{\circ}C$ de durées variées : (1) 17h, (2) 48h, (3) 7 jours, (4) 0h [6].

4. Influence du vieillissement sur les propriétés physiques des polymères :

Plusieurs études ont été faites sur le phénomène de vieillissement physique et son impact sur les propriétés physiques des matériaux vitreux. Ces dernières viennent confirmer les travaux menés par Kovacs [6] sur la relaxation volumique.

Van Turnhout et al [7] ont été les premiers à mettre en évidence les évolutions importantes des propriétés électriques pendant le vieillissement physique. Cette étude a été réalisée sur le polychlorure de vinyle (PVC) par des mesures de conductivité et de courants de dépolariation. Les mesures de conductivité ont montré en effet, que ce dernier reste constant pour des températures de vieillissement supérieures à la température $T_{M\alpha}$ du mode α de relaxation primaire. Pour des températures inférieures à $T_{M\alpha}$ la conductivité décroît avec le temps de vieillissement. Ces auteurs ont montré aussi, que le courant de dépolariation enregistré pendant une remontée en température, passe par un maximum d'autant plus faible que le vieillissement est important : la polarisation diminue quand le vieillissement augmente. Ils ont confirmé ainsi que leurs résultats sont en bon accord avec la notion de volume libre. L.C. Struik [8] pour sa part, a étudié ce phénomène à travers des expériences de fluage. Il a pu constater que la complaisance (inverse du module de fluage) diminue régulièrement avec la durée du vieillissement (figure II.4).

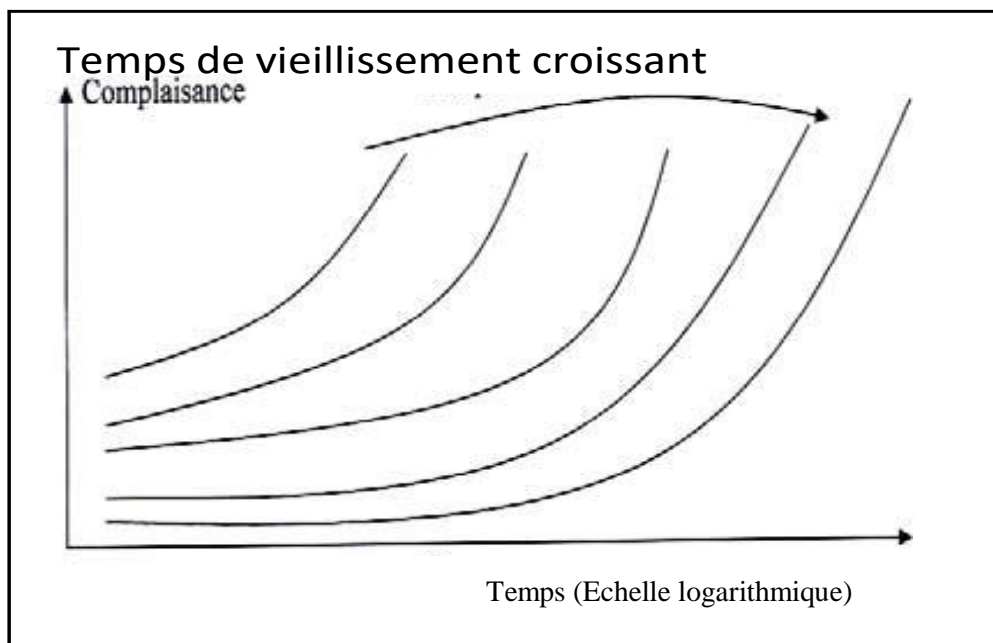


Figure II.4: Courbes de fluage succédant à du des temps de vieillissement croissants [8]

Pour la ductilité, elle diminue lorsque le vieillissement par relaxation de volume (VRV) progresse car elle est proportionnelle au segment de la chaîne participant au mouvement moléculaire et c'est ce qui a été observé par Verdu [9]. Généralement on observe une diminution de la capacité de déformation plastique et une augmentation de contrainte au seuil de l'écoulement (figure II-5).

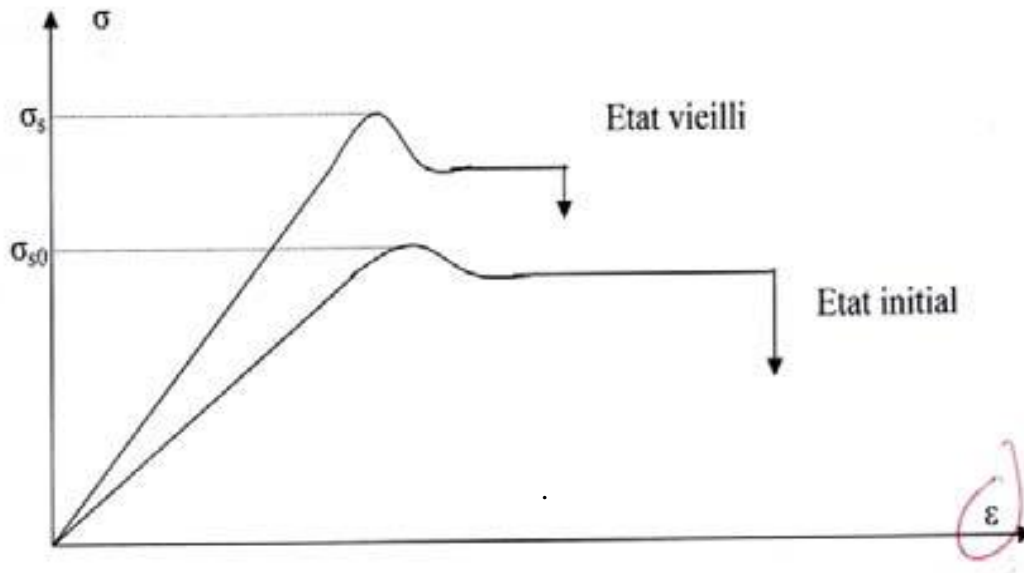


Figure II.5: Schématisation des effets du vieillissement sur les courbes – déformation. [9]

On peut dire que l'effet du vieillissement physique dépend essentiellement de la mobilité moléculaire, elle-même liée à la fraction du volume libre, qui diminue au cours du processus de relaxation.

5. Caractéristiques du vieillissement physique :

Le phénomène de vieillissement physique présente les caractéristiques suivantes [10]:

- Le vieillissement physique est fortement auto ralenti puisque son moteur réside dans son écart de l'équilibre thermodynamique et son effet est de se rapprocher de cet équilibre. En fait, ce dernier ne peut être atteint qu'au-dessus de T_g . En-dessous de cette température, le polymère évolue constamment, même dans des échelles de temps géologiques.
- Le vieillissement physique est un mode de vieillissement thermique qui peut se superposer à d'autres modes (oxydation, perte d'adjuvants, etc...). Il n'entraîne ni variations de la masse moléculaire du matériau vieilli, ni variations dans sa composition chimique.
- Contrairement au vieillissement chimique qui induit la dégradation du matériau, le vieillissement physique est un phénomène thermoréversible.

6. Matériau étudié

6.1. Le polylactide:

Le polylactide est un polyester aliphatique biodégradable aux propriétés thermoplastiques, se dégrade facilement dans l'environnement dans six mois voire deux ans au maximum, contrairement aux plastiques conventionnels tel que le Polyéthylène (PE) et Polystyrène (PS) (entre 500 et 1000 ans) [10], il peut être produit par plusieurs techniques soit par polymérisation ou par condensation directement depuis l'acide lactique, ou de polymérisation par ouverture de cycle, à partir d'un monomère cyclique : le lactide. Il est considéré comme le biopolymère le plus utilisé dans le domaine biomédical, l'emballage et le textile [11]. L'unité de répétition dans sa formule chimique est l'Acide polylactique de formule $(C_3H_4O_2)_n$. (Figure II.6)

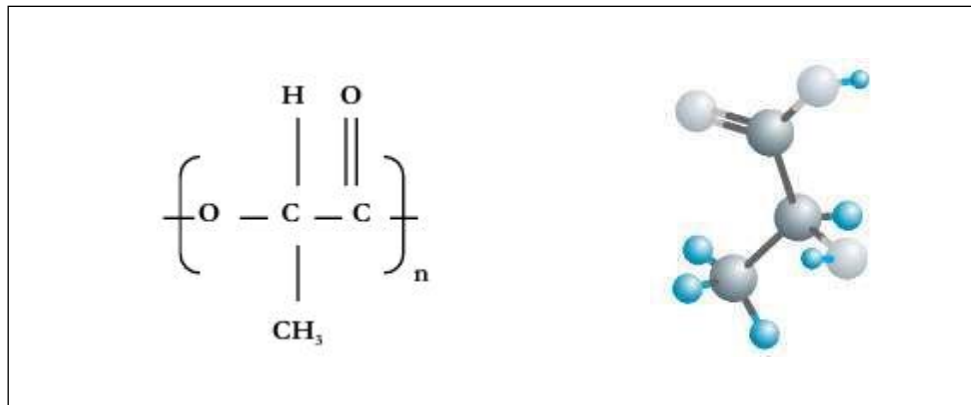


Figure II.6. Formule chimique du PLA

6.2. Historique :

Le processus de polylactide fut découvert en 1845 par le Théophile-Jules Pelouze par condensation d'acide lactique, En 1932, Wallace Hume Carothers a développé une méthode pour polymériser le lactide et produire du PLA qui a ensuite été breveté par DuPont en 1954 [11].

Jusqu'à la fin des années 1970, le PLA et ses copolymères ont été développés en tant que matériaux biomédicaux sur la base de leur nature bioabsorbable et biocompatible et ont été utilisés dans de nombreuses applications thérapeutiques et pharmaceutiques (par exemple, les sutures biocompatibles, les implants, les dispositifs à libération contrôlée biologiquement actifs).

Toutefois, l'intérêt commercial de ce polymère n'est apparu qu'en 1990 par la création de l'entreprise américaine Cargill (actuellement connu sous le nom de NatureWorks).

6.3. Synthèse du polylactide:

Le PLA est synthétisé par la polymérisation de l'acide lactide, qui a été découvert pour la première fois en 1780 par le chimiste suédois Scheele. La réaction de polymérisation de l'PLA est une réaction d'estérification entre un groupement hydroxyle d'un monomère et l'acide carboxylique d'un autre monomère.[12]

6.3.1. Polymérisation par condensation directe :

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse de l'acide polylactide. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires [13].

La Figure II.7 montre les équilibres lors de la polycondensation de l'acide lactique : PLA-EAU et PLA-LACTIDE. La première réaction est parasitée par la seconde ; ce qui tend à réduire la longueur des chaînes macromoléculaires.

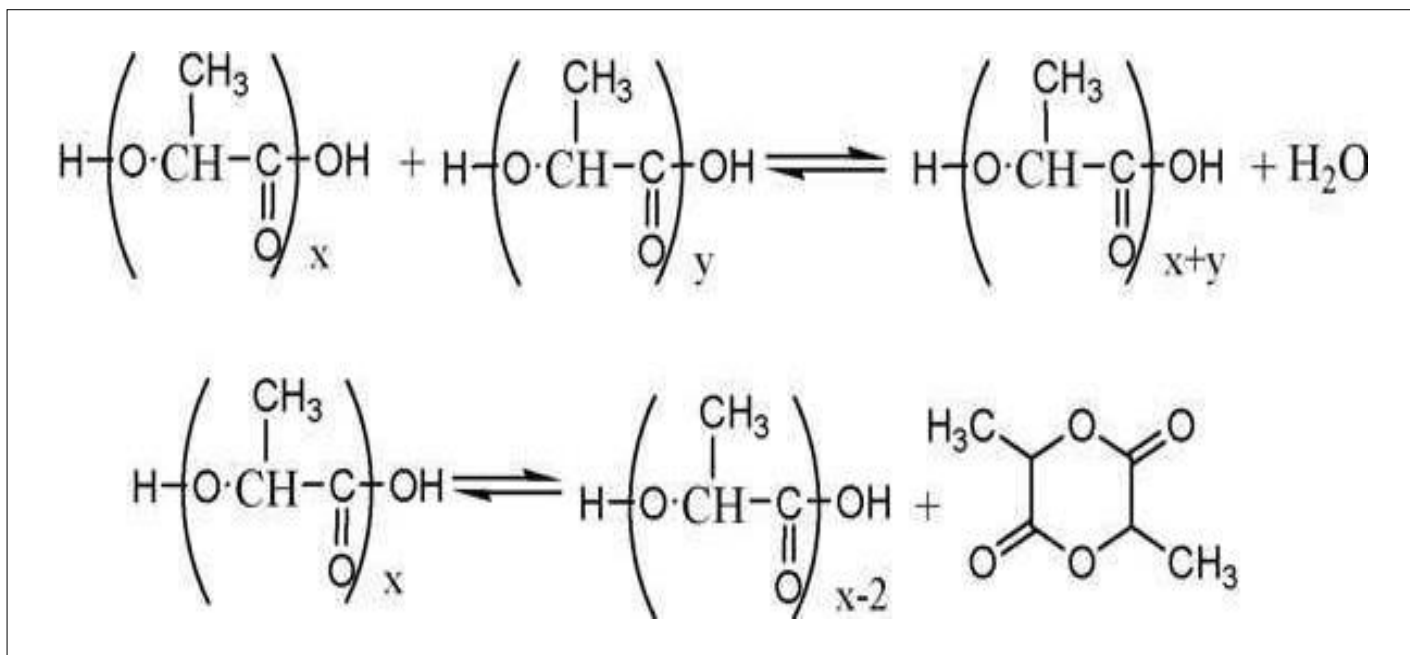


Figure II.7: Equilibres lors de la polycondensation de l'acide lactique : PLA-EAU et PLA-LACTIDE [11]

Cette méthode a été découverte au milieu du XX^{ème} siècle par Carothers et coll. [14]. et a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées, à moindre coût. Elle commence par la fermentation du sucre issu des pommes, betteraves ou du maïs, en acide lactique ; ce dernier pouvant se présenter sous deux formes isomériques : L-acide lactide ou le D-acide lactide.

Carothers ont décrit la polymérisation réversible cyclique d'un ester à six chaînons ou lactide. Une molécule de lactide comporte deux unités d'PLA déshydratées, il est donc composé de deux carbones asymétriques et peut se présenter sous trois formes d'énantiomères

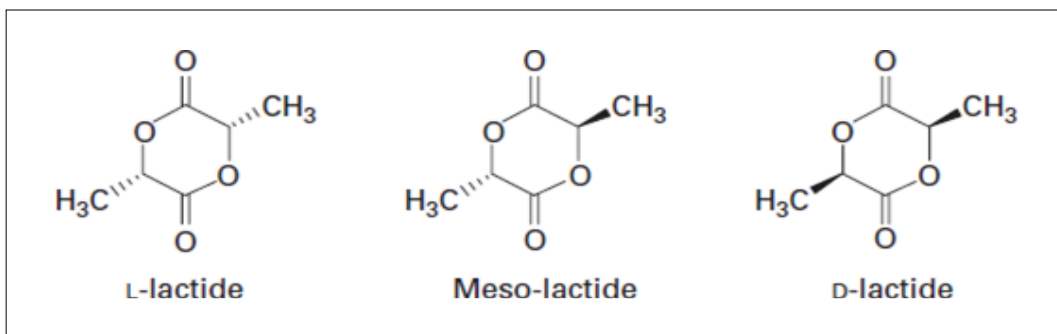


Figure II.8: Configuration des différents lactides commerciaux [11]

- D-lactide (Association de deux molécules de D-acide lactique)
- L-lactide (Association de deux molécules de L-acide lactique)
- Méso-lactide (Association d'une molécule de L-acide lactique et d'une molécule de D-acide lactique)

Ces lactides sous forme solide sont obtenus par déshydratation de l'PLA, ils sont le résultat d'une dépolymérisation de prépolymères de 5 à 28 unités qui a lieu afin d'équilibrer la réaction.

6.3.2. Polymérisation par ouverture de cycle :

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide se fait généralement dans le toluène, en présence d'initiateurs cationiques (trifluorométhane sulfonique, acide de méthyle trifluorométhane sulfonique) ou anioniques (méthoxyde de potassium, potassium phénoxyde et benzoate de potassium) [15]. Associé à l'initiateur, il est souvent ajouté un catalyseur métallique car il permet une polymérisation plus rapide et avec de meilleur rendement. Parmi les catalyseurs, il est cité: les hydroxydes de sodium/potassium/lithium, le lactate de sodium, les acétates de sodium/magnésium/calcium etc. De tous, c'est l'étain, sous la forme $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ qui est le plus utilisé. Il est considéré comme le meilleur, car il a une grande activité catalytique et donne un faible taux de racémisation du polymère inférieur à 1 % [16, 17]. La Figure II.9 résume le schéma du mécanisme de la polymérisation.

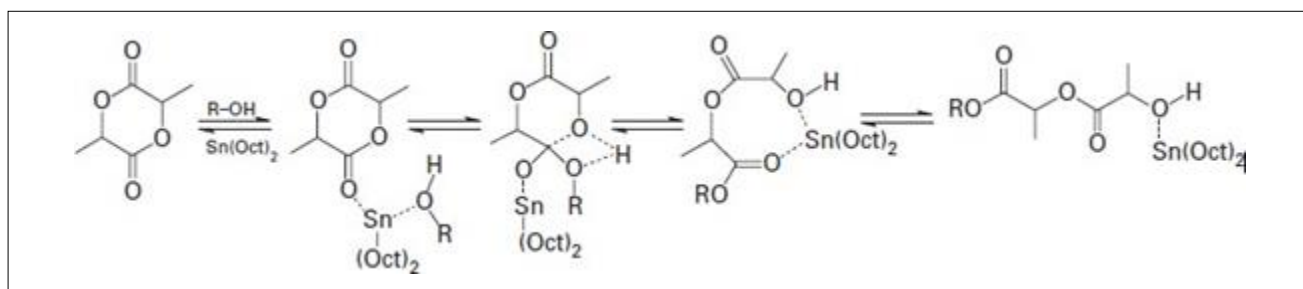


Figure II.9: Mécanisme de polymérisation du lactide par ouverture du cycle.

6.4. Propriétés du PLA :

Le polylactide (PLA) connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles, possède aussi d'autres propriétés intéressantes telles qu'une dureté et une résistance mécanique élevées, un faible allongement à la rupture, une bonne stabilité dimensionnelle et de très bonnes propriétés diélectriques. Ces propriétés font du PLA, un bon candidat pour l'élaboration de mélanges avec certains autres polymères comme le (PVC, PVAC...) et ce, afin d'améliorer les propriétés de ces derniers.

Un récapitulatif des caractéristiques mécaniques, physiques, électriques et thermiques du PLA, est indiquées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques du PLA

Caractéristiques mécaniques	Le module d'Young (GPa)	2.5 à 4.5
	Résistance à la traction (MPa)	30 à 50
	Resistance au choc (J/m)	8 à 32
	Déformation en traction (%)	3 à 6
Caractéristiques physiques	Densité (g /cm ³)	1.25
	Indice de fusion (ou fluidité) (g/10min) (190°C / 2,16Kg)	4 à 20
	Cristallinité (%)	0 à 1
Caractéristiques thermiques	La température de fusion (°C)	145 à 155
	La température de transition vitreuse (°C)	55 à 75
	La Température de dégradation (°C)	240 à 250
	Température de cristallisation (°C)	100 à 120

Référence bibliographique

- [1] P.Relkin. Micricalorimétrie à balayage DSC, Ed. Techniques de l'ingénieur., (2009)
- [2] A. J. KOVACS, Fortschr. Hochpolym. -Forsch., 3, 394, (1963).
- [3] J.Verdu, technique de l'ingenieur.traité des plastiques A3.150 (1994).
- [4] Patrick Combette, Isabelle Eenoult. "Physique des polymères. vol. 1, structure, fabrication et emploi." (2005)
- [5] C.Bacharan, thèse de doctorat, Univ Paul Sabatier, France (1999).
- [6] A.J.Kovacs, Annals of NewYork Academy of Sciences, 371-381 (1981)
- [7] J. Van-Turnhout, "Thermally Discharge of Polymer, Electrets", Elsevier (1978)
- [8] L.C. Struik, Polymer an encyclopedia source book of engineering properties (1987)
- [9] J. Perez, "Physique et mécanique des polymère amorphes", Technique et documentations, France (1992)
- [10] Garlotta, D. "A literature review of poly (lactic acid)." Journal of Polymers and the Environment 9(2): 63-84. (2001).
- [11] Nampoothiri, K. M., N. R. Nair, et al. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." Bioresource technology 101(22): 8493-8501. (2010).
- [12] Carothers, W. H., G. Dorough, et al. "Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters." Journal of the American Chemical Society 54(2): 761-772. (1932)
- [13] Benninga, H. A history of lactic acid making: a chapter in the history of biotechnology, Springer Science & Business Media. (1990).
- [14] Masutani, K. and Y. Kimura "PLA synthesis. From the monomer to the polymer." (2014).
- [15] Datta, R., S.-P. Tsai, et al. "Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives." FEMS microbiology reviews 16(2-3): 221-231. (1995)
- [16] Sonwalkar, R. D., C. C. Chen, et al. "Roles of silica gel in polycondensation of lactic acid in organic solvent." Bioresource technology 87(1): 69-73. (2003).
- [17] Carothers, W. H., G. Dorough, et al"Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters." Journal of the American . (1932). Chemical Society 54(2): 761-772

Chapitre III

Méthodes et dispositifs expérimentaux

1. Analyse Enthalpique différentielle (DSC) :

L'analyse enthalpique différentielle (DSC pour Differential Scanning Calorimetry), est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques et calorimétriques des matériaux. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer la capacité calorifique à pression constante C_p du matériau polymère, Elle mesure les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique comme la fusion, la cristallisation et la transition vitreuse et permet le calcul du taux de cristallinité χ_c , ou d'une transformation chimique comme la polymérisation, réticulation...etc., permettant ainsi la détermination des variations d'enthalpie et de mesurer les quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors d'une transformation.

Cette technique a été développée au début comme un outil pour caractériser les transitions thermiques dans les polymères, mais elle trouve actuellement des applications croissantes dans la recherche sur l'alimentation et les biopolymères.

1.1. Principe :

La caractérisation de la cristallisation et de la fusion des polymères peut s'effectuer en considérant les échanges thermiques liés à ces processus. Par exemple, dans le cas de la cristallisation du polymère : la réaction de transformation est plutôt exothermique ; le polymère dégage de la chaleur. A l'inverse, lors de la fusion, le polymère absorbe de la chaleur. La DSC permet la mesure des quantités de chaleur dégagées ou absorbées lors de ces étapes.

Le schéma représenté en figure III.1 est celui d'un microcalorimètre, qui est constitué de deux compartiments indépendants. Le premier est constitué d'un four contenant l'échantillon à étudier, le second est réservé à la référence inerte.

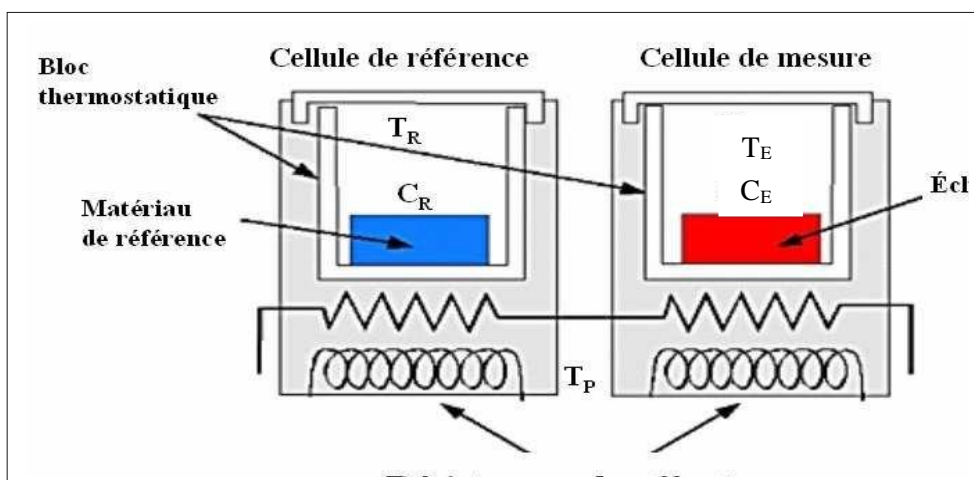


Figure III.1 Le microcalorimètre

Le principe de la mesure est basé sur l'enregistrement de la différence entre les changements enthalpiques que subissent un échantillon et une référence inerte quand ils sont chauffés en même temps. La théorie de la mesure du système DSC est basée sur le principe de la « compensation de puissance ». En effet, Lorsqu'un déséquilibre thermique se produit, entre l'échantillon et la référence, l'appareillage ajuste la puissance thermique fournie de manière à avoir la même température au sein de l'échantillon et de la référence.

Les deux compartiments sont chauffés de manière à maintenir une variation linéaire de température de la référence (T_R) et de l'échantillon (T_E) en fonction du temps (boucle intégrale), Pour la référence, la puissance de chauffage reste constante car elle ne présente aucune transition thermodynamique, ce qui nécessite un ajustement de la puissance de chauffe de l'échantillon de sorte à maintenir la température T_E égale à T_R à chaque instant en compensant les effets endothermiques ou exothermiques présents lors des transitions de phases (boucle différentielle, Figure III.2).

Lors d'une transition thermodynamique, une quantité de chaleur peut être fournie ou absorbée par l'échantillon. Le signal enregistré représente alors le flux d'énergie, échangé avec le milieu extérieur, qui est proportionnel à la variation de la chaleur spécifique C_p en fonction de la température.

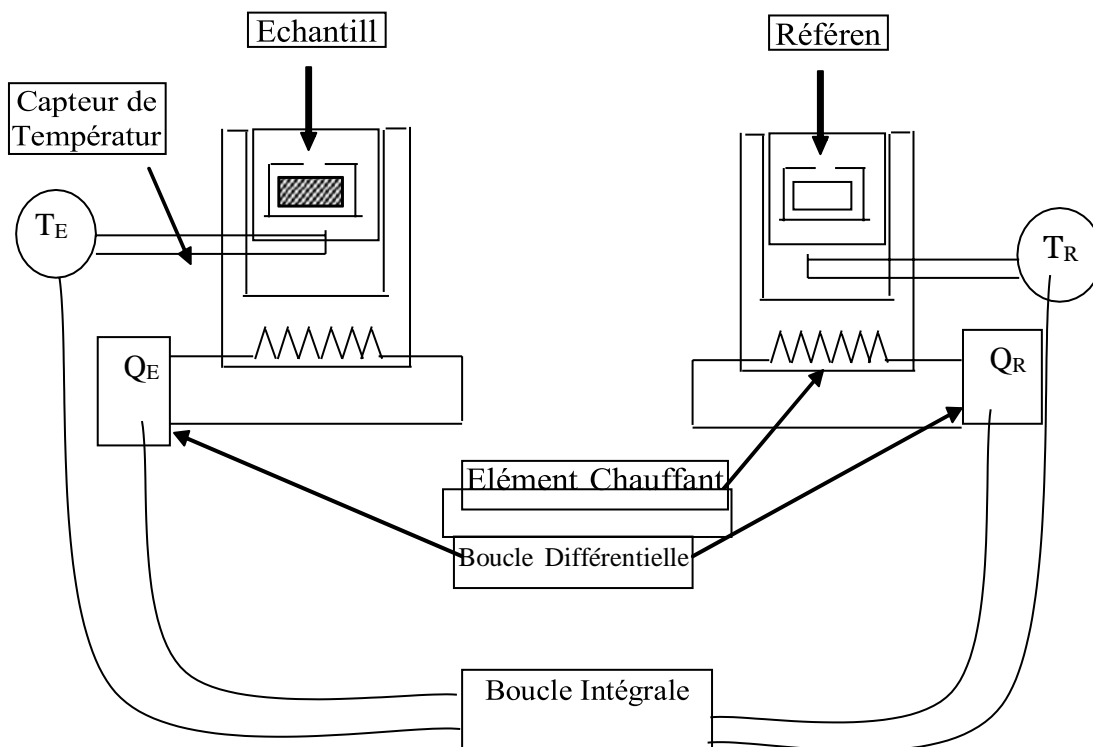


Figure III.2 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC.[1]

1.2. Dispositif expérimental :

Le dispositif expérimental de mesure d'analyse enthalpique différentielle est conçu sur la base d'une enceinte, régulée en température, contenant l'échantillon à analyser et la référence. En DSC, le dispositif dit à compensation de puissance, initialement inventée par Perkin Elmer, est constitué de deux fours identiques isolés thermiquement ; lorsqu'un déséquilibre thermique se produit entre les deux fours (cristallisation ou fusion de l'échantillon), l'appareillage ajuste la puissance thermique fournie de manière à maintenir leurs températures égales : c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffage se fait de façon continue et automatique. Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence est alors enregistré : c'est le flux de chaleur en fonction de la température qui donne lieu au thermogramme DSC relatif à l'échantillon étudié. Une des contraintes liées à l'utilisation de l'DSC est la nécessité d'un étalonnage rigoureux de l'appareillage, dont découle la précision des mesures. Cette opération est réalisée à partir de corps étalons dont la température et l'enthalpie de fusion sont connues.

L'appareil utilisé est un calorimètre DSC Q10 commercialisé par TA. La DSC Q10 est reliée à un micro-ordinateur doté de deux logiciels : l'un permettant l'exécution et le contrôle automatique du protocole expérimental ordonné, l'autre consacré à l'analyse des thermogrammes enregistrés. Il est composé d'une enceinte comportant deux fours isolés thermiquement et au sein desquels sont disposées les capsules en aluminium contenant l'échantillon et une capsule vide qui sert comme référence (Figure III.3).

Le calorimètre fonctionne sous atmosphère d'azote. Il a été étalonné en température et en puissance avec un échantillon d'indium, de température et d'enthalpie de fusion connues ($T_f = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\Delta H_f = 28,4 \text{ J/g}$). Celui-ci est placé dans les mêmes conditions que l'échantillon à étudier lors d'un chauffage à 10°C/mn .



Figure III.3: vue générale du calorimètre DSC Q10 et de son four [1]

1.3. Thermogramme typique de la DSC :

D'une manière générale, la DSC permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique, par la mesure de la chaleur absorbée ou dégagée par le polymère en fonction de la température. La figure III.4 montre l'allure typique d'un thermogramme DSC. Ce dernier donne des informations sur la transition vitreuse, le pic de cristallisation, le pic de fusion, la réticulation, et la décomposition ou l'oxydation

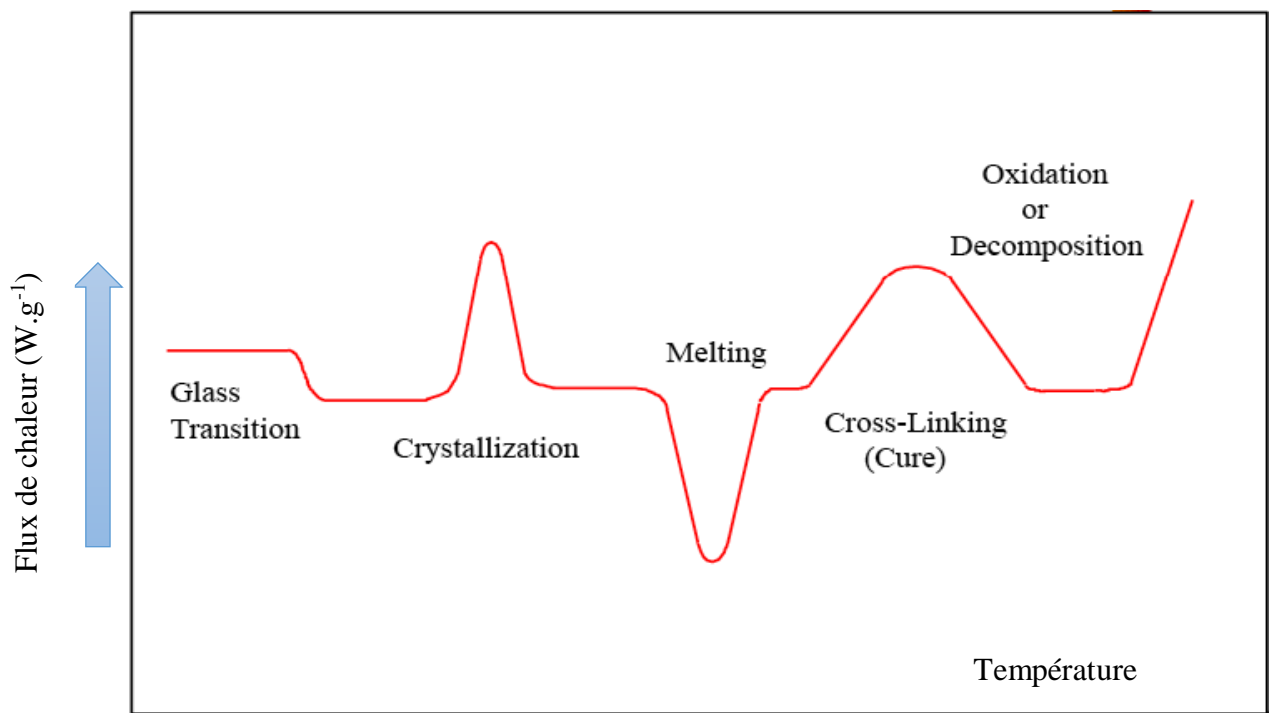


Figure III.4: Thermogramme typique de l'DSC montrant les différentes transitions de phase dans un polymère

1.3.1. Le saut de chaleur spécifique :

Dans le cas des polymères, la DSC est couramment utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse. Celle-ci s'accompagne d'une variation de chaleur spécifique (saut endothermique), faible et peu apparente dans le cas des polymères hautement cristallins. Par contre pour les polymères amorphes, elle est forte et très prononcée. La figure III.5 montre une courbe typique de $C_p(T)$ d'un polymère dans le domaine de transition vitreuse. Il ressort de cette courbe que l'on peut déterminer T_g à partir de quatre manières différentes.

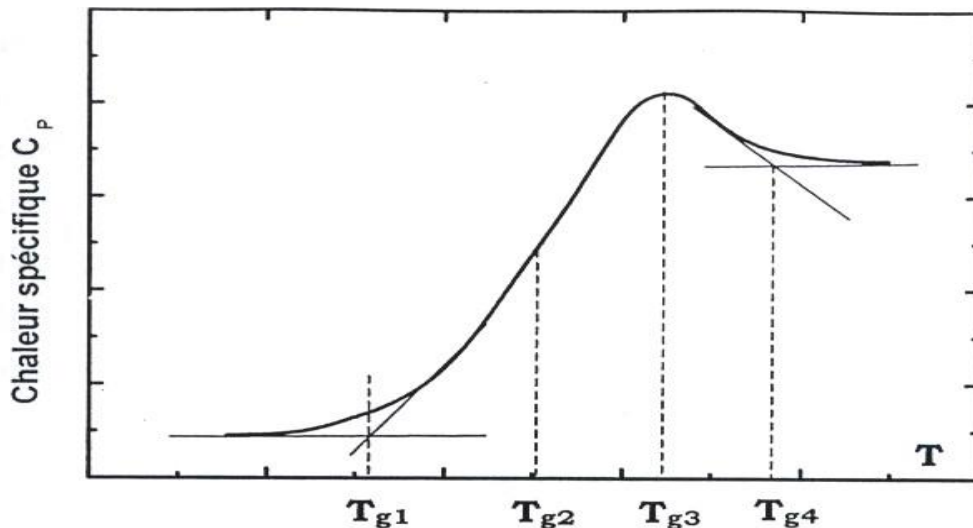


Figure III.5 : Thermogramme schématique $C_p(T)$ et différentes définitions de T_g .

- T_{g1} est la température où l'on détecte, au chauffage, le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé vers l'état d'équilibre métastable.
- T_{g2} est la température où la courbe $C_p(T)$ présente un point d'inflexion ou bien celle où C_p est égale à la moyenne arithmétique de $C_p(\text{Verre})$ et de $C_p(\text{Liquide})$ souvent prise comme température de transition vitreuse.
- T_{g3} est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale.
- T_{g4} est la température pour laquelle on peut considérer que l'état d'équilibre métastable est atteint.

1.3.2. Le pic exothermique de cristallisation :

Plus le polymère est cristallin, moins le pic exothermique est important. Il est presque inexistant dans les polymères hautement cristallins. Sur un thermogramme DSC, ce dernier traduit un gain d'énergie calorifique ($Q_E < Q_R$), du fait qu'au cours de la cristallisation, les macromolécules s'organisent dans des structures très ordonnées (lamelles ou sphérolites), leur permettant de libérer de l'énergie sous forme de chaleur (chaleur latente de cristallisation), conduisant ainsi, l'élément chauffant de l'échantillon à fournir moins d'énergie que celui de la référence.

L'aire mesurée sous ce pic représente l'enthalpie de cristallisation ΔH_c .

1.3.3. Le Pic endothermique de fusion :

La nature endothermique du pic de fusion ($Q_E \succ Q_R$), provient du fait qu'en plus de la chaleur nécessaire à l'augmentation de la température de l'échantillon, ce dernier a besoin d'un autre apport d'énergie, représentant l'enthalpie de fusion (chaleur latente de fusion), servant à faire fondre les zones cristallines organisées du polymère.

L'aire mesurée sous ce pic représente l'enthalpie de fusion ΔH_f

1.4. Exploitation d'un thermogramme DSC :

Le thermogramme DSC d'un polymère amorphe quelconque est schématisé sur la figure III.6. Il fait apparaître plusieurs phénomènes :

- Un saut endothermique correspondant à une transition vitreuse à la température T_g où la courbe $C_p(T)$ présente alors un point d'inflexion.
- Un pic exothermique correspondant à un phénomène de cristallisation.
- Un pic endothermique qui témoigne de la fusion de la phase cristalline du polymère.
- à des températures suffisamment élevées, des réactions de dégradation peuvent avoir lieu dans le polymère. Ces réactions peuvent être exothermiques ou endothermiques, selon la nature chimique du polymère et l'atmosphère environnante (inerte ou oxydative).

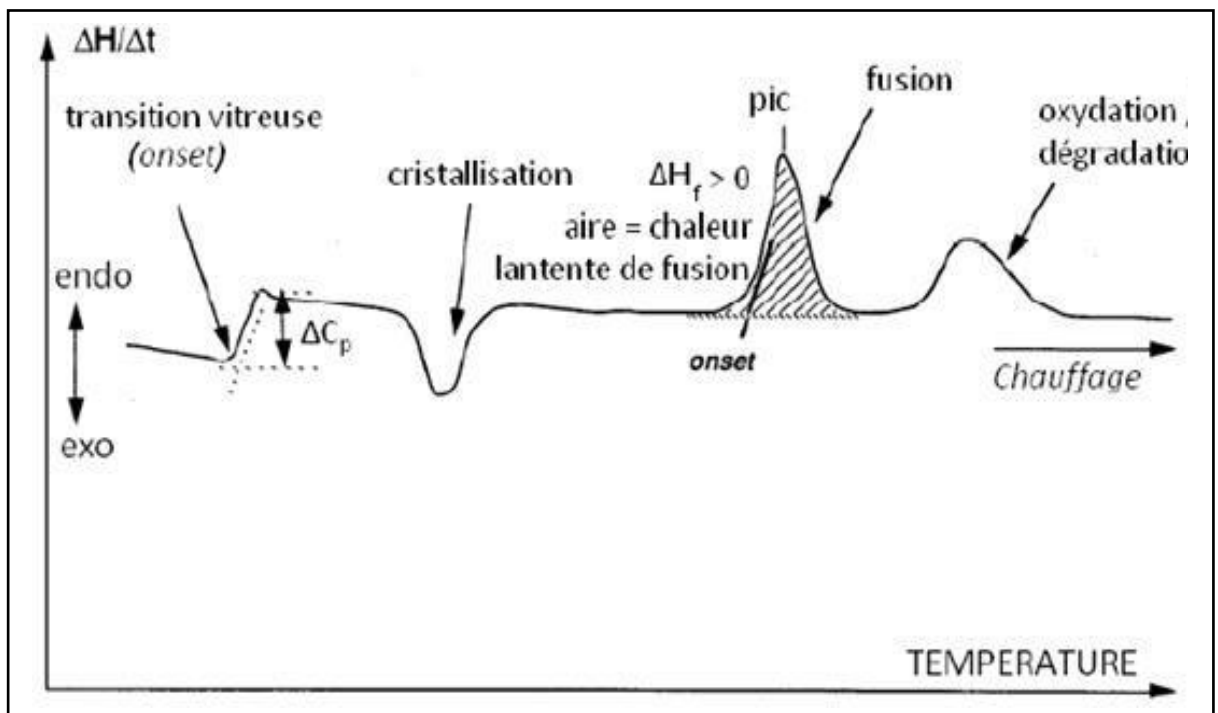


Figure III.6. Thermogramme d'un polymère amorphe quelconque [2]

L'exploitation du thermographe DSC permet l'identification de quatre grandeurs importantes, à savoir :

- Température de transition vitreuse et chaleur spécifique à T_g [3].
- Le taux de cristallinité d'un polymère : en déterminant les enthalpies de transition des thermogrammes DSC, le taux de cristallinité χ_c d'un polymère est déterminé par l'utilisation de la formule ci-dessous [4]:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_0} * 100 \quad (\text{III-1})$$

Où :

ΔH_f : enthalpie de fusion déterminée par le calcul de l'aire sous le pic endothermique.

ΔH_0 : enthalpie de fusion d'un échantillon totalement cristallin.

ΔH_c : enthalpie de cristallisation déterminée par le calcul de l'aire sous le pic exothermique.

- le taux de phase amorphe mobile : en déterminant le saut de la capacité calorifique ΔC_p lors de la transition vitreuse, le taux de phase amorphe mobile χ_{am} dans le polymère est calculé en utilisant la relation donnée par la formule suivante [5]:

$$\chi_{am} (\%) = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p_0}} * 100 \quad (\text{III-2})$$

Où :

ΔC_{p_0} : représente le saut de la capacité calorifique pour un matériau totalement amorphe.

- Taux de la phase amorphe rigide : Le taux de la phase amorphe rigide peut être déduit à partir du modèle à 3 phases, le taux de phase amorphe rigide dans le polymère est calculé en utilisant la relation donnée par la formule suivante [6] :

$$\chi_{ar} (\%) = 100 - (\chi_{cr} + \chi_{am}) \quad (\text{III-3})$$

Références bibliographiques

- [1] BENREKAA, N. "Etude des propriétés physico thermiques des polymères et du vieillissement physique par des méthodes thermo-stimules."
- [2] Abdi, C. "Contribution à l'étude des phénomènes de relaxation et de vieillissement physique dans les polymères (PEN)." (2012)
- [3] L. Zaidi, "Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : Cas des réseaux de distribution de gaz naturel", Thèse Magister, Energetique, Universite Badji Mokhtar Annaba, (2011).
- [4] H. Tsuji, Y. Ikada, Pori nyusan (Polylactide), Kyoto : Koubunshi Kankokai, pp. 77-82, (1987).
- [5] Cheng, S. Z. and B. Wunderlich. "Glass transition and melting behavior of poly (ethylene 2, 6-naphthalenedicarboxylate)." *Macromolecules* 21(3): 789-797.(1988) .
- [6] Doulache, N., M. Khemici, et al. "Study of quenched poly ethylene naphatalate (PEN) using the three-phase model by differential scanning calorimetry (DSC)." *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 15(1): 7-17. (2010).

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussions

1. Etude par la méthode d'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'analyse thermique par la calorimétrie différentielle donne pour chaque échantillon un thermogramme traduisant la variation du flux de chaleur en fonction de la température. Le saut de chaleur spécifique à la transition vitreuse, ΔC_p est déterminé à partir des points de décrochements de la ligne de base avant et après la transition. Les mêmes points ont été utilisés pour définir la zone de transition vitreuse. La température de transition vitreuse a été associée à l'abscisse du point d'inflexion de la sigmoïde enregistré par l'échantillon. ΔC_p est donné par la relation :

$$\Delta C_p = \frac{1}{m * b} \frac{dH}{dt}$$

$\frac{dH}{dt}$: Le flux différentiel de chaleur nécessaire pour maintenir à la même température le

matériau et une référence inerte.

m : la masse de l'échantillon.

b : la vitesse de chauffage.

Avant tout traitement, l'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à une température d'environ 300°C. Il est ensuite trempé dans de la glace à 0°C afin d'obtenir un échantillon quasiment amorphe. Ce traitement permet d'effacer toute histoire thermique du matériau lors de sa mise en œuvre.

1.1 Influence de la masse sur les thermogrammes DSC :

Pour cette étude, les échantillons se présentent sous forme de film mince. Il est placé dans la partie basse d'un creuset en Aluminium puis sertis à l'aide d'une presse pour différentes masses 6mg, 10mg et 18 mg, Dans ce cas on maintient la vitesse de chauffage constante $b=10^\circ\text{C}/\text{min}$, Ces échantillons, qui n'ont reçu aucun traitement préalable, sont donc dans leur état semicristallin d'où l'absence du pic de cristallisation. La figure IV.1 représente une superposition des thermogrammes enregistrés.

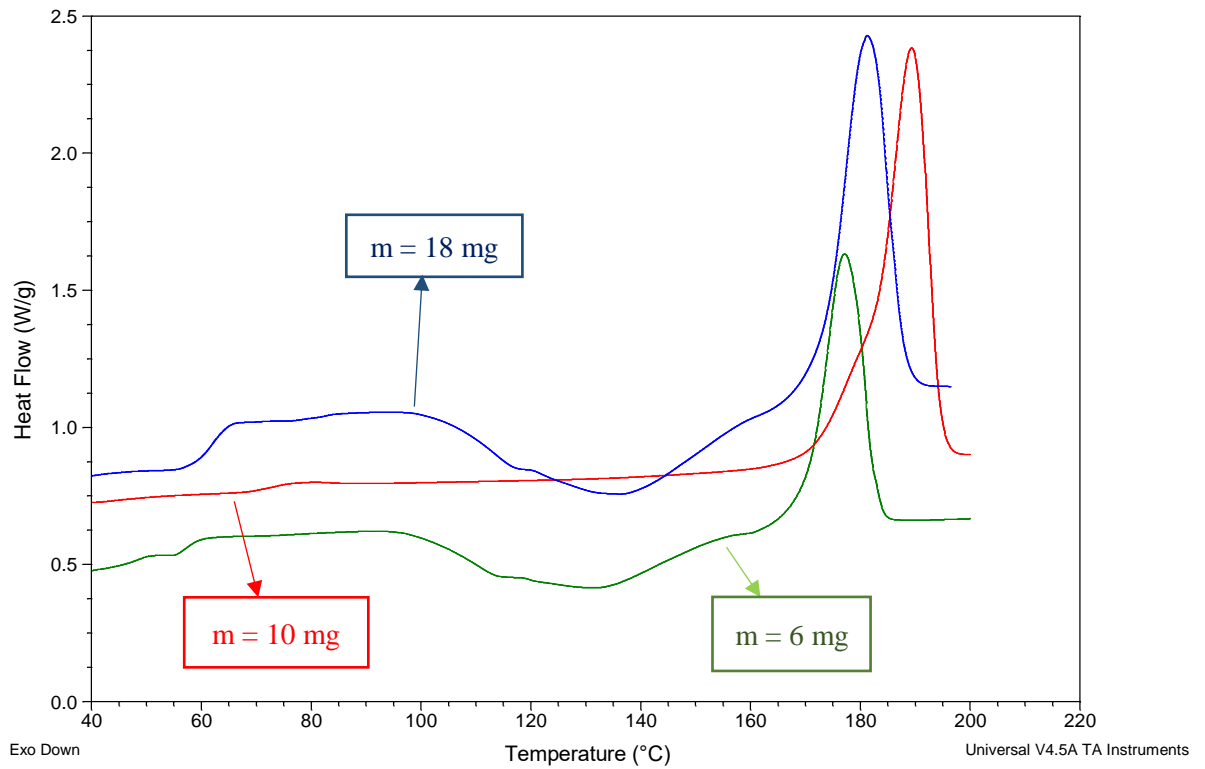


Figure IV.1 : Thermogrammes DSC pour des échantillons du PLA de différentes masses.

On observe d’abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 56.86°C pour la masse de l’échantillon 6 mg, puis un pic endothermique autour de 177.06°C relatif à la fusion, et l’enthalpie de fusion $\Delta H=50.80$ J/g

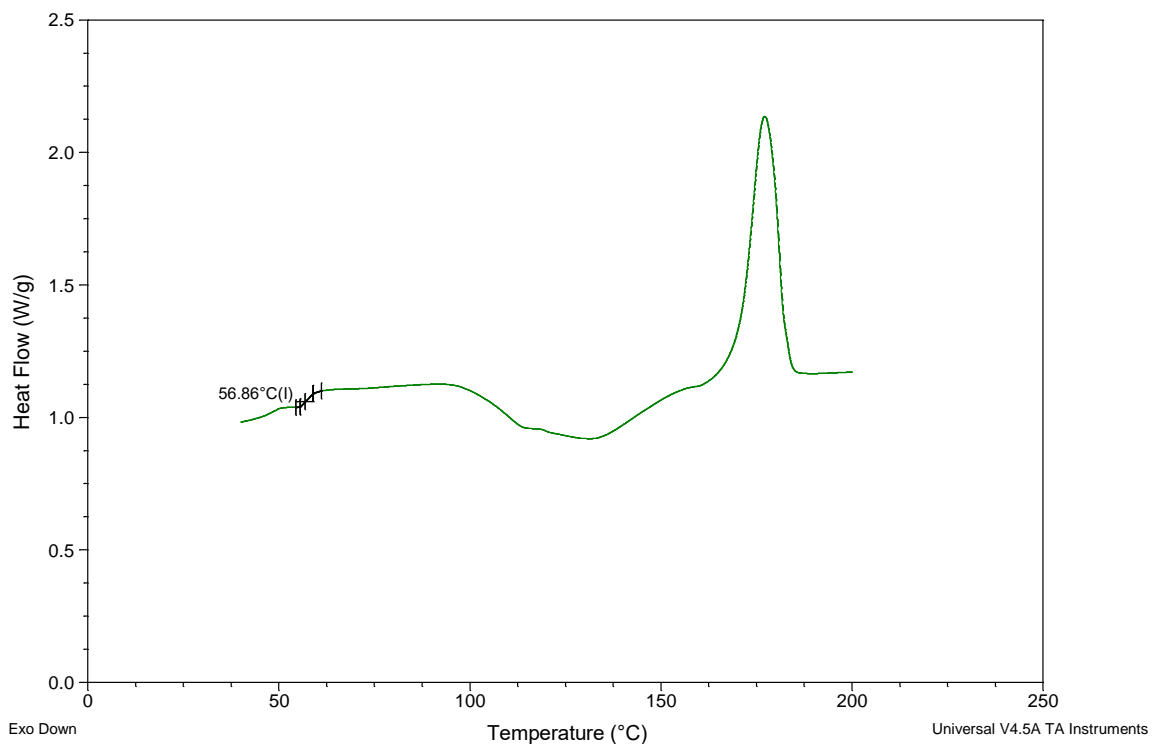


Figure IV.2 : La température de la transition vitreuse pour m=6 mg

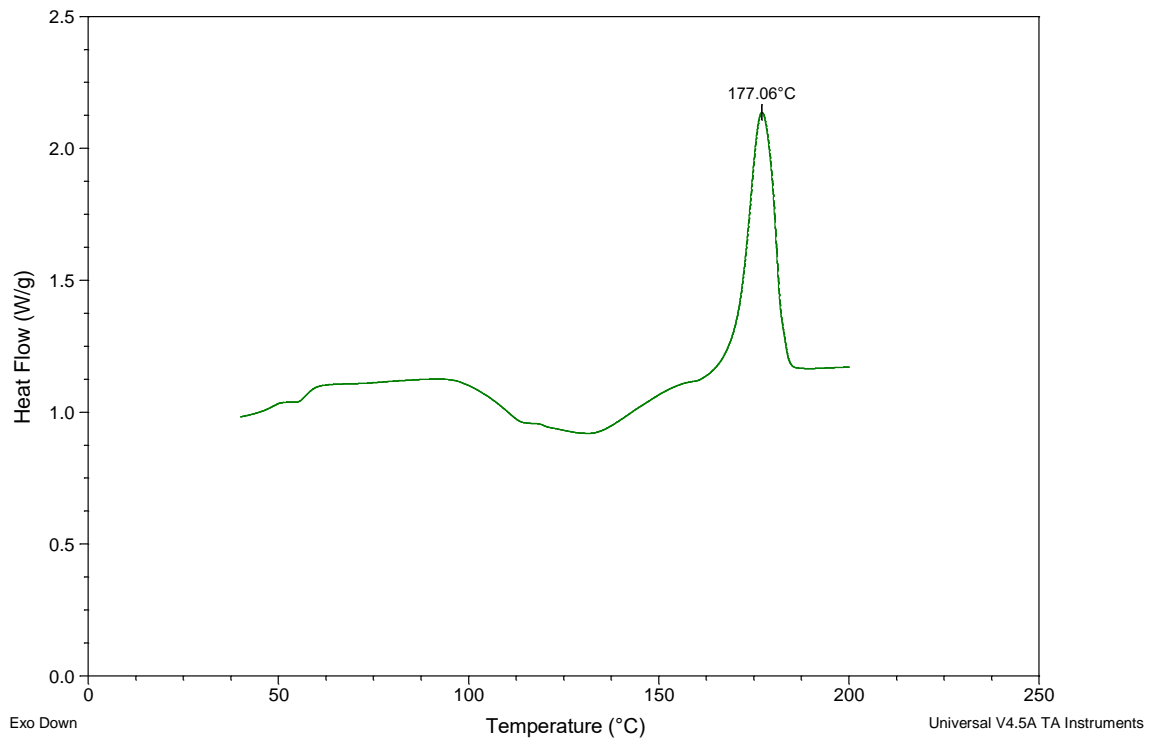


Figure IV.3 : la température de fusion pour $m=6$ mg

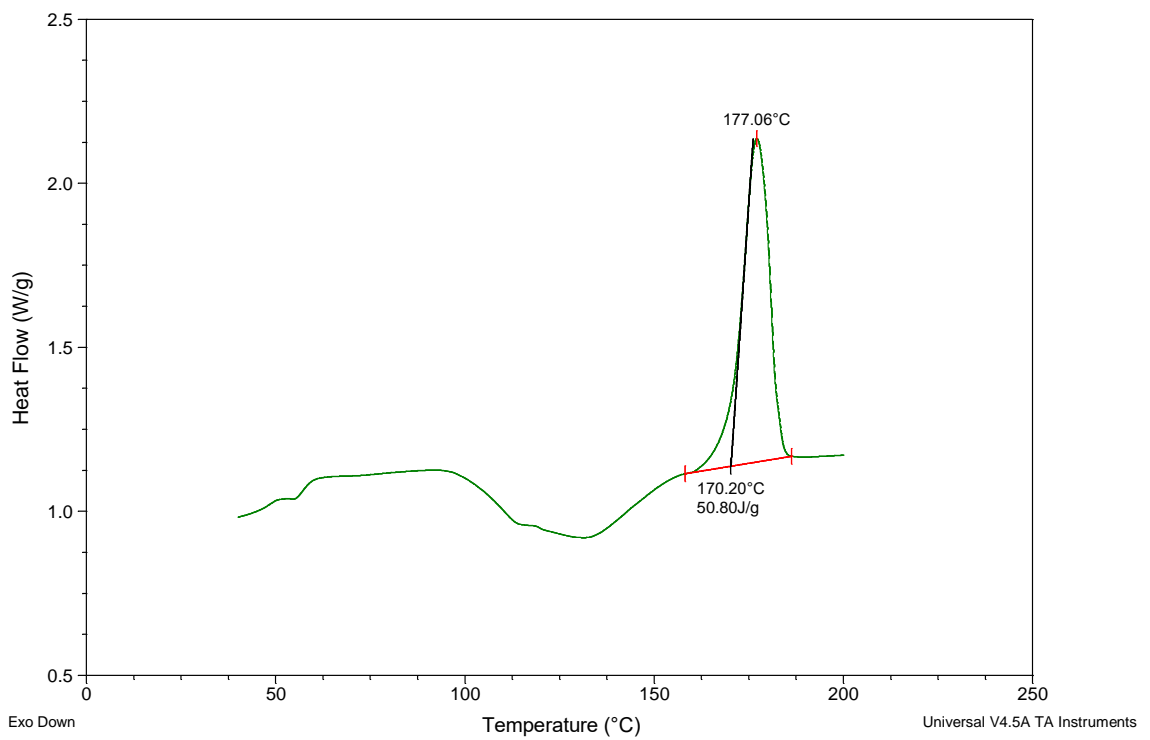


Figure IV.4 : l'enthalpie de fusion pour $m=6$ mg

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 73.19°C pour la masse de l'échantillon 10 mg, puis un pic endothermique autour de 189.30°C relatif à la fusion, et l'enthalpie d'activation $\Delta H=90.91$ J/g

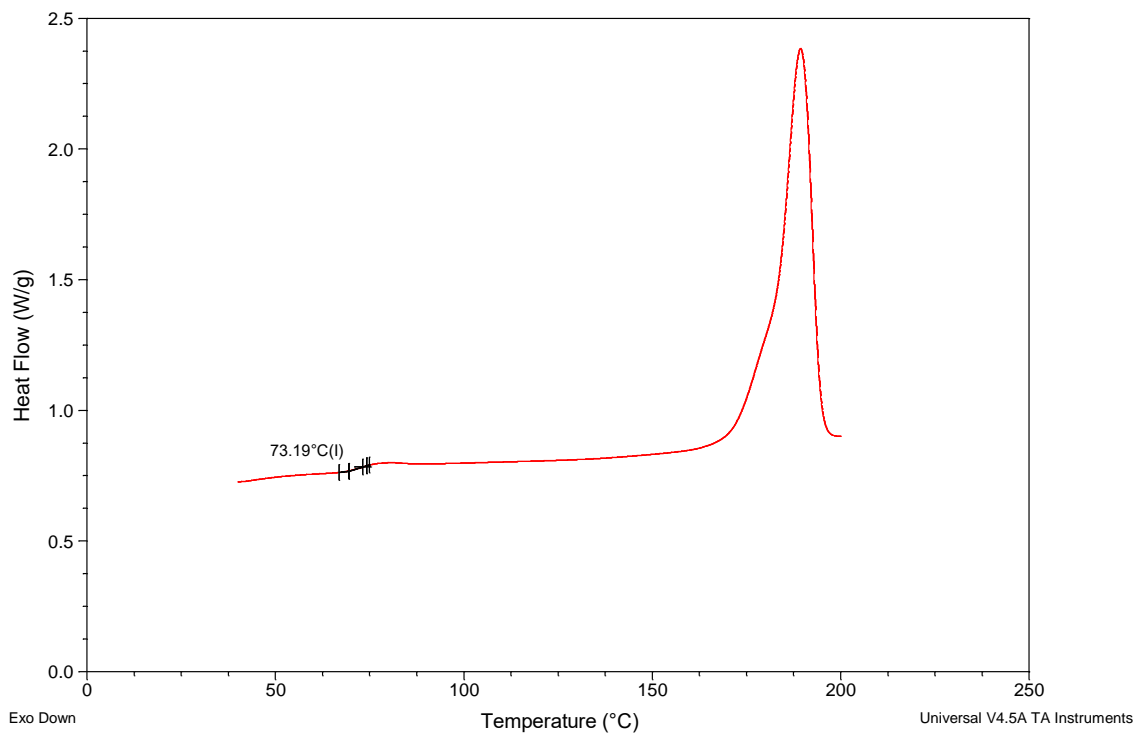


Figure IV.5 : la température de la transition vitreuse pour m=10 mg

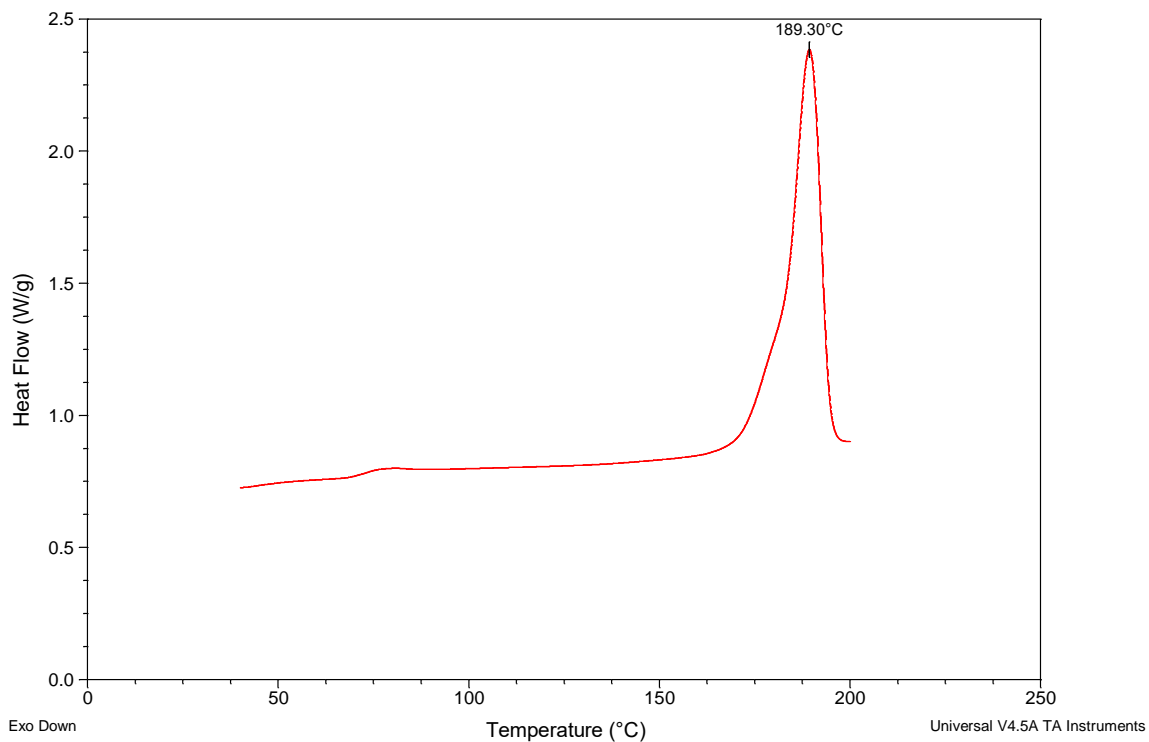


Figure IV.6 : la Température de fusion pour m= 10 mg

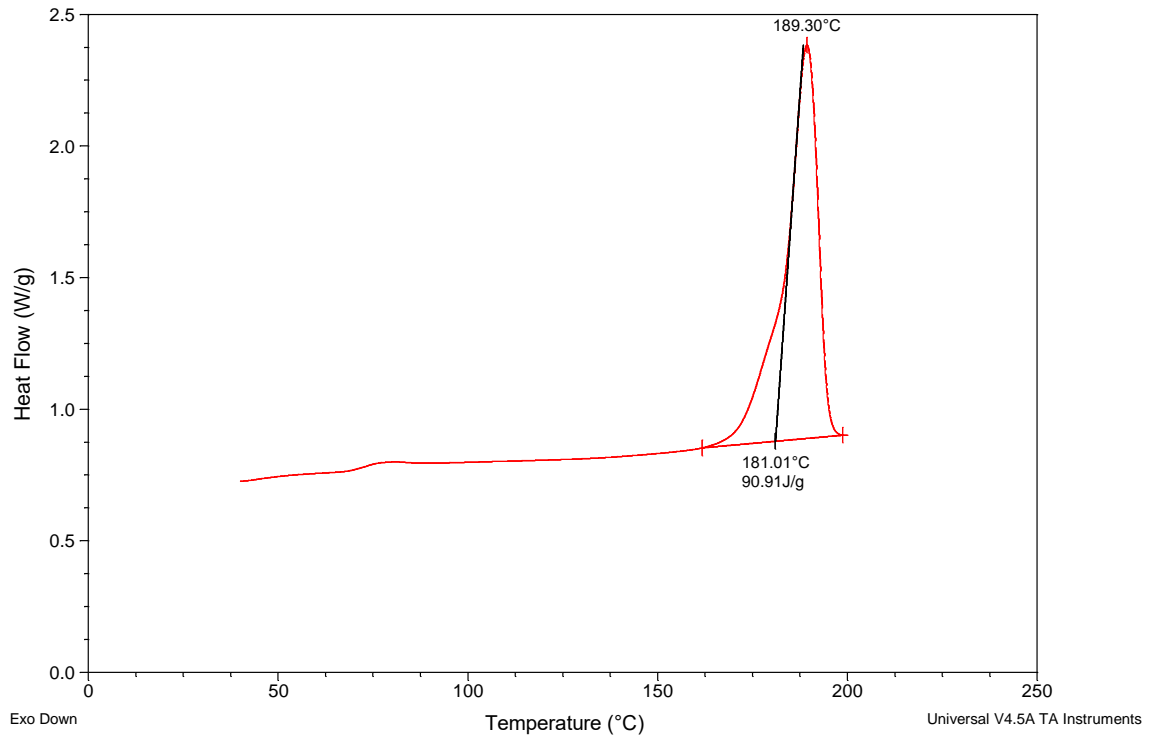


Figure IV.7 : l'enthalpie de fusion pour m=10mg

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 61.90°C pour la masse de l'échantillon 18 mg, puis un pic endothermique autour de 181.16°C relatif à la fusion, et l'enthalpie de fusion $\Delta H=75.33$ J/g.

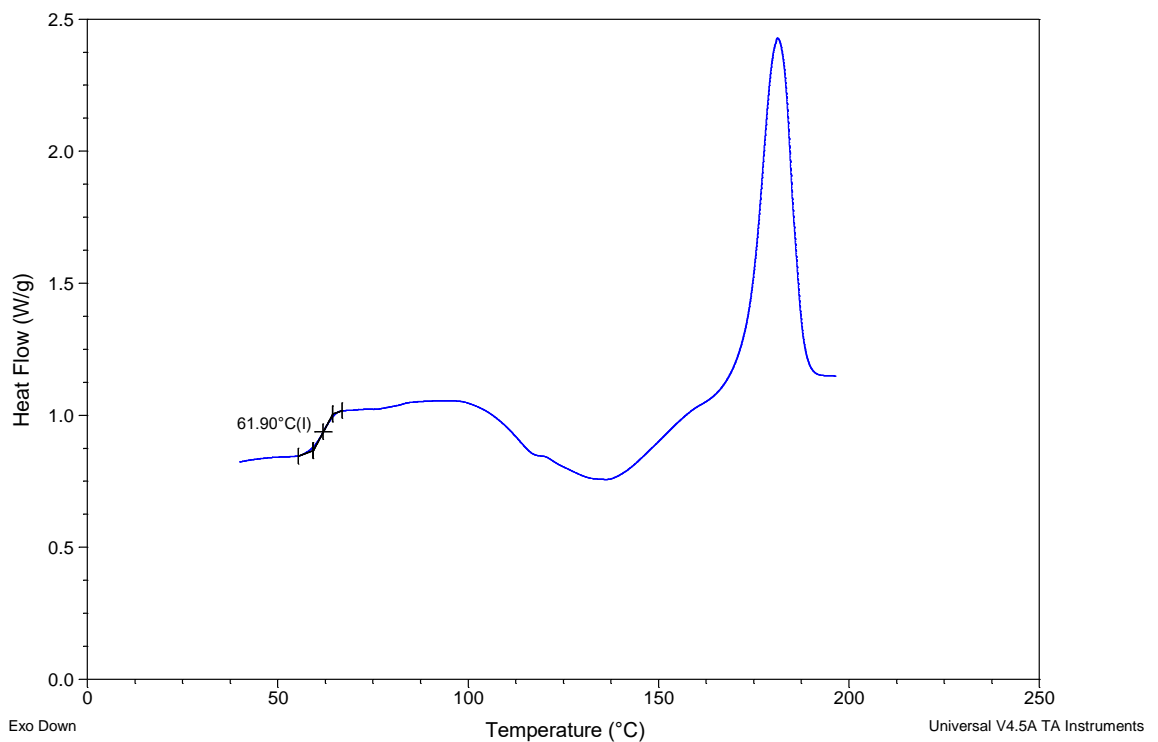


Figure IV.8 : la température de la transition vitreuse pour m= 18mg

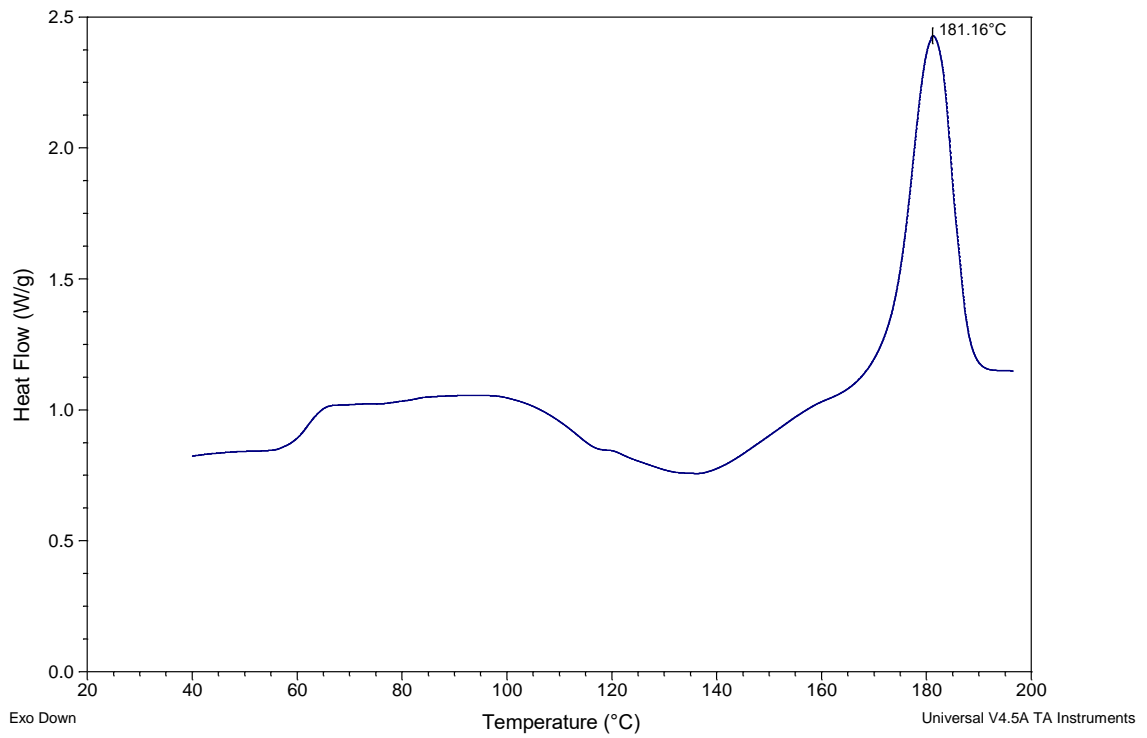


Figure IV.9: la température de fusion pour m=10mg

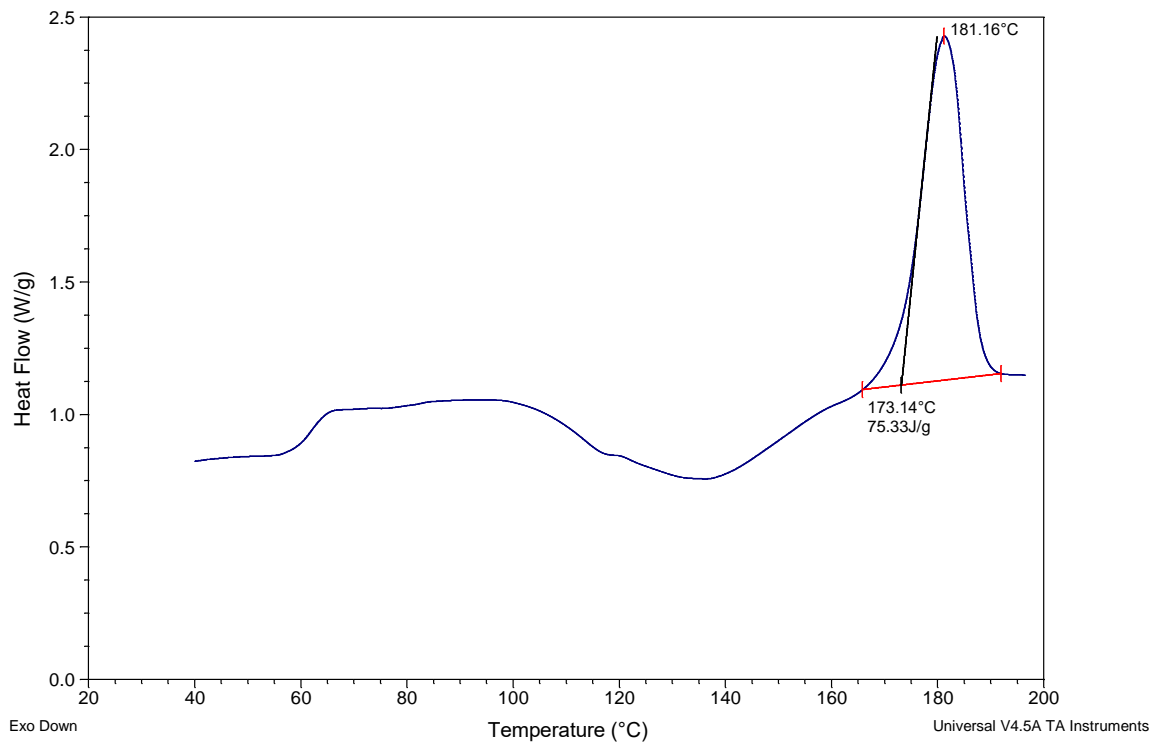


Figure IV.10 : l'enthalpie d'activation pour m=18mg

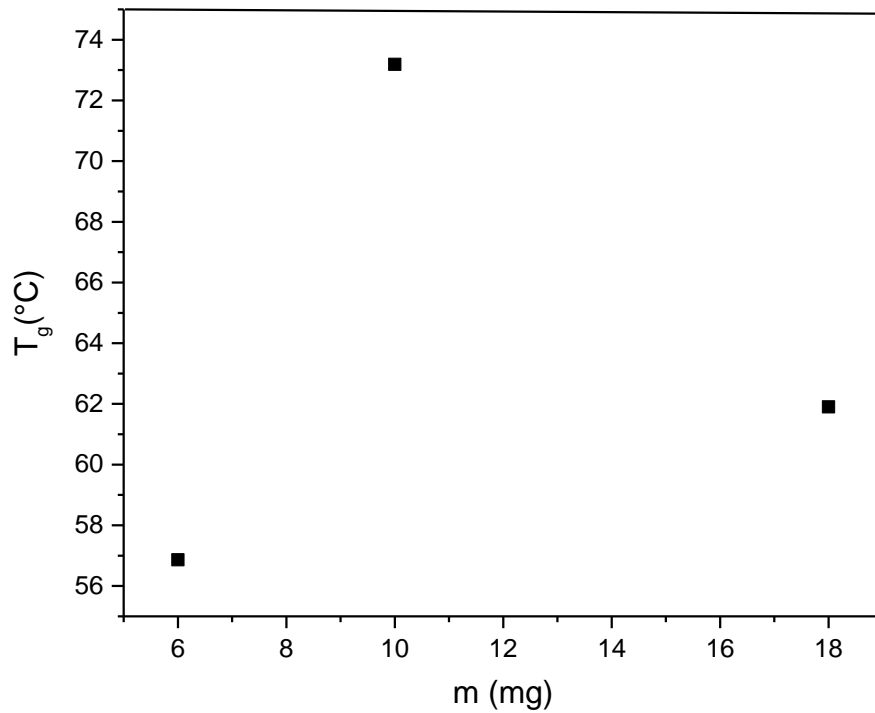


Figure IV.11 : Variation de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la masse de l'échantillon.

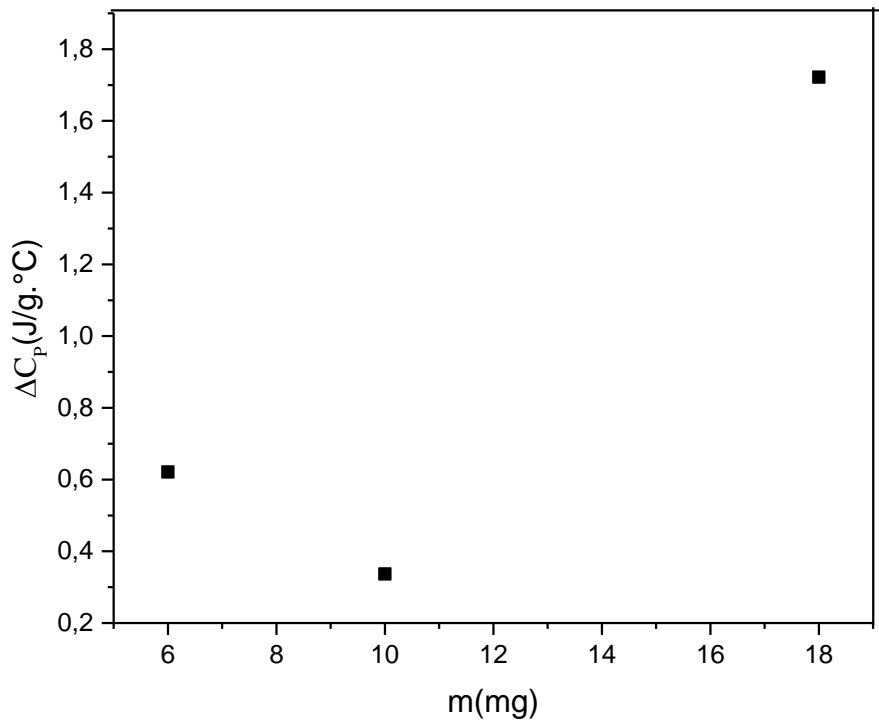


Figure IV.12 : Variation de saut ΔC_p (T_g) en fonction de la masse de l'échantillon.

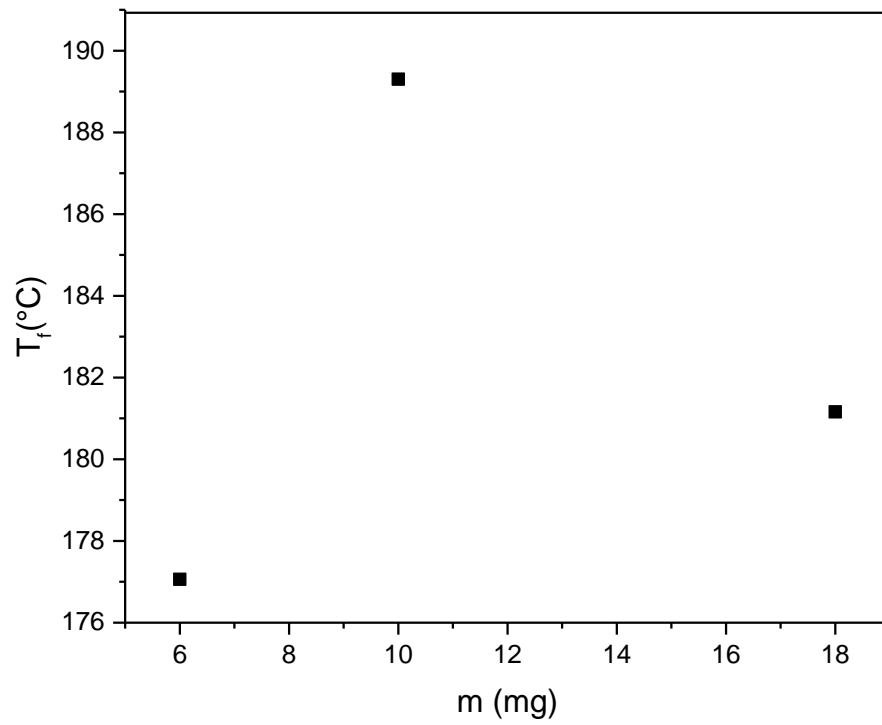


Figure IV.13 : Variation de la température de fusion T_f en fonction de la masse de l'échantillon.

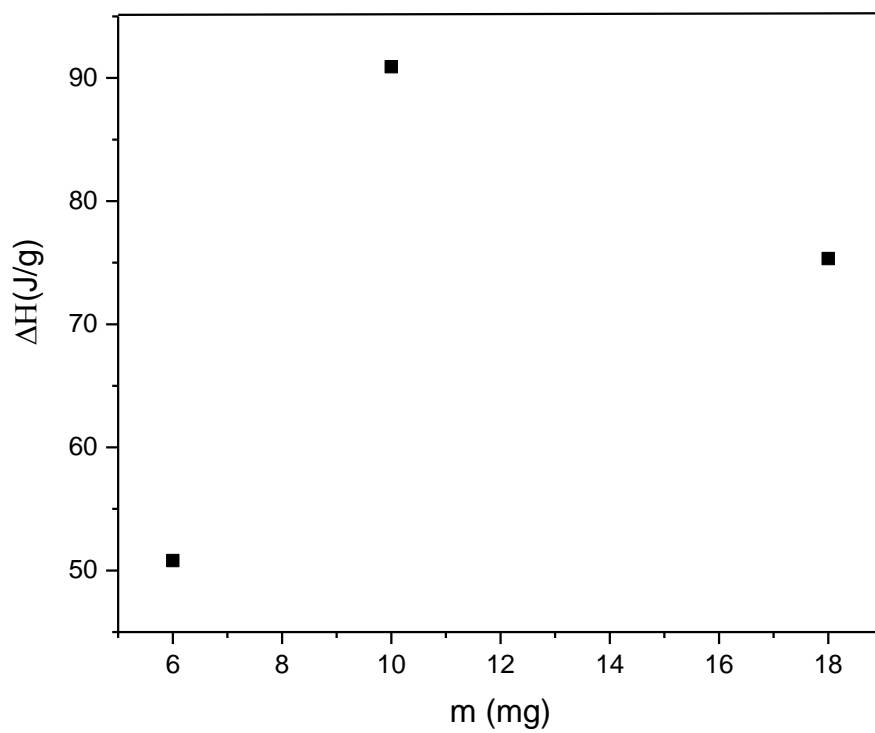


Figure IV.14 : Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de la variation de la masse.

Cette étude permet d'obtenir des informations concernant les conditions optimales pour l'obtention d'un thermogramme significatif. En effet, quand la masse est faible et pour une même rampe de chauffage, on gagne en résolution mais on perd en précision. Ceci est expliqué simplement par le fait qu'il est plus facile de refroidir ou de chauffer une petite masse qu'une grande. Le thermogramme revient plus rapidement à la ligne de base.

1.2. Etude de la cristallisation froide du PLA par recuit isotherme :

Le recuit caoutchoutique est un recuit qui se fait à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de l'échantillon. Dans une étuve, on fait subir aux échantillons du PLA de masse 10 mg un recuit isotherme à une température $T_r = 110^\circ\text{C}$ pendant des durées allant de 30 minutes jusqu'à 90 min. La vitesse de chauffage lors de l'enregistrement est fixée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Aux alentours de la transition vitreuse, on constate un saut endothermique associé à l'état vitreux.

L'aire sous le pic aux alentours de la transition vitreuse représente l'enthalpie d'activation relative au saut de la capacité calorifique, décroît d'une manière significative pour des durées de recuit allant de 30 à 70 minutes et se stabilise pour la durée 90 min (figure IV.15), Ceci traduit le réarrangement des segments de chaînes et la croissance cristalline traduisant le paramètre d'ordre.

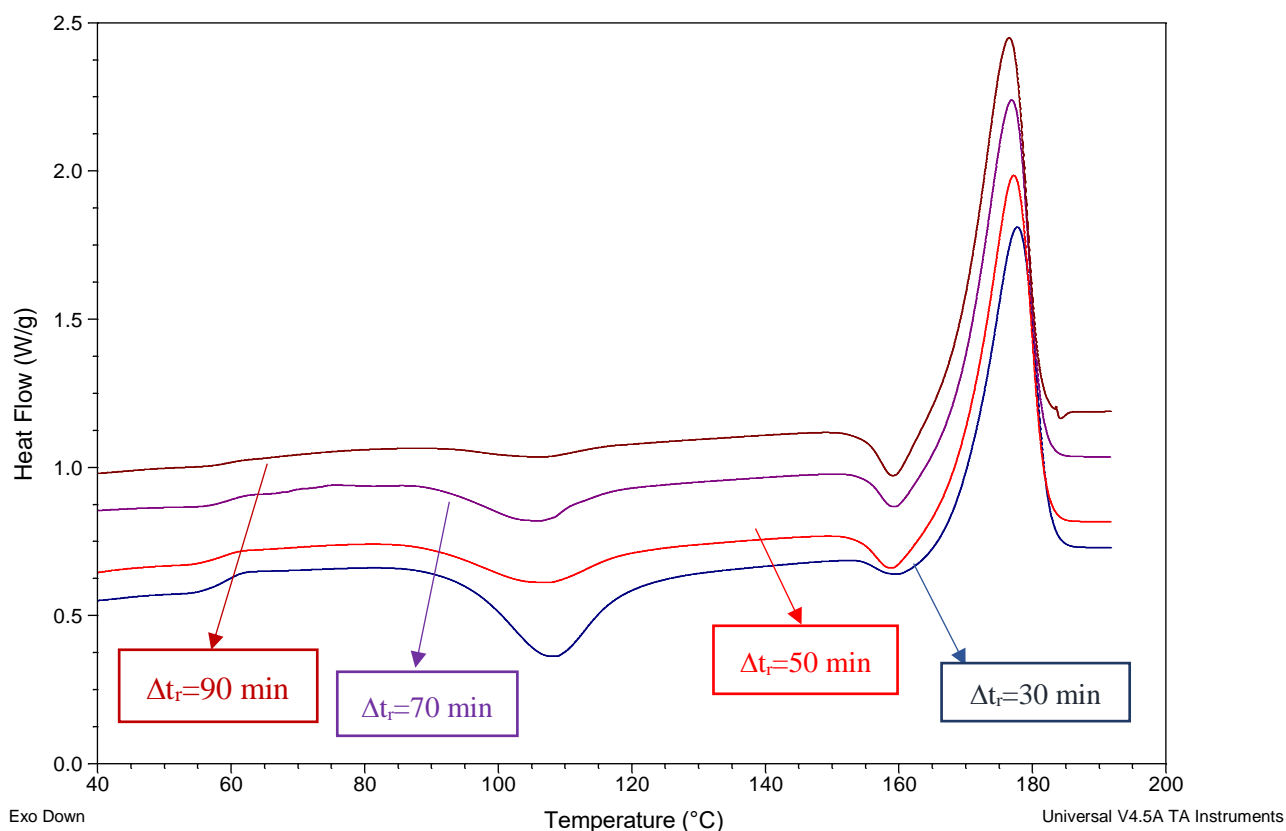


Figure IV.15 : Influence de la durée du recuit sur les différentes transitions présentes dans le PLA (DSC).

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 59.33°C pour le temps de recuit 30 min, puis un pic endothermique autour de 177.33°C relatif à la fusion, et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = 58.86\text{J/g}$, et l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_{cr} = 43\text{J/g}$.

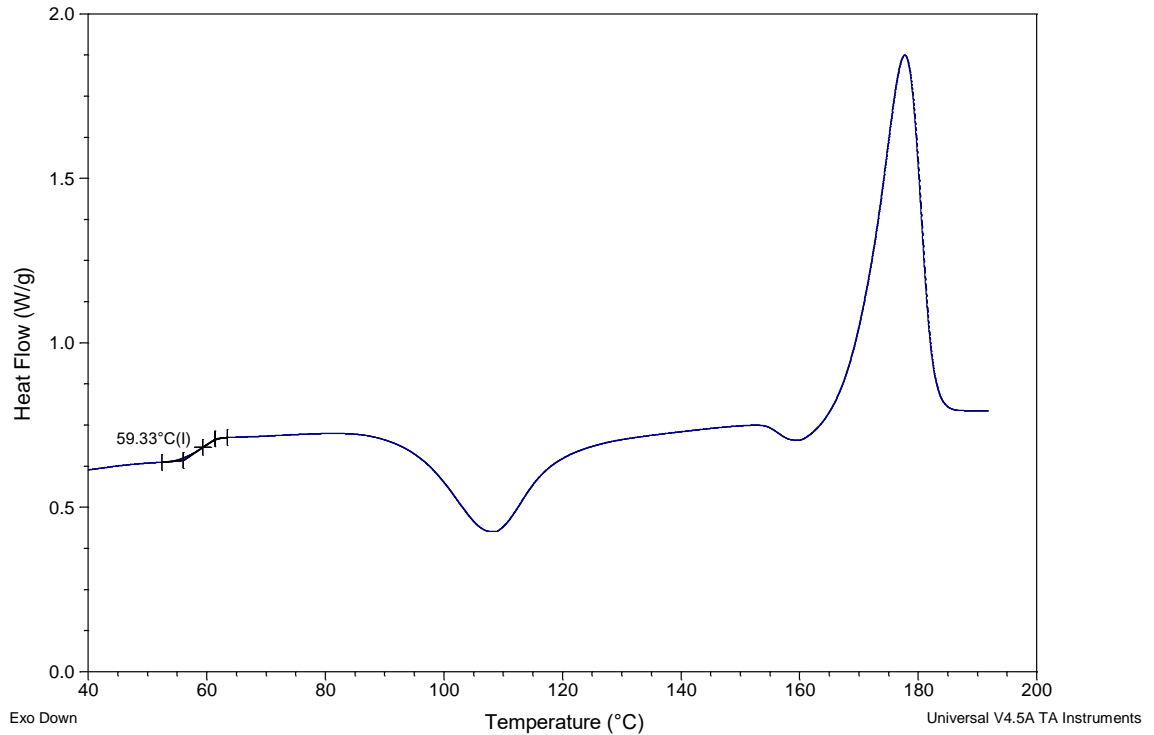


Figure IV.16 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=30$ min

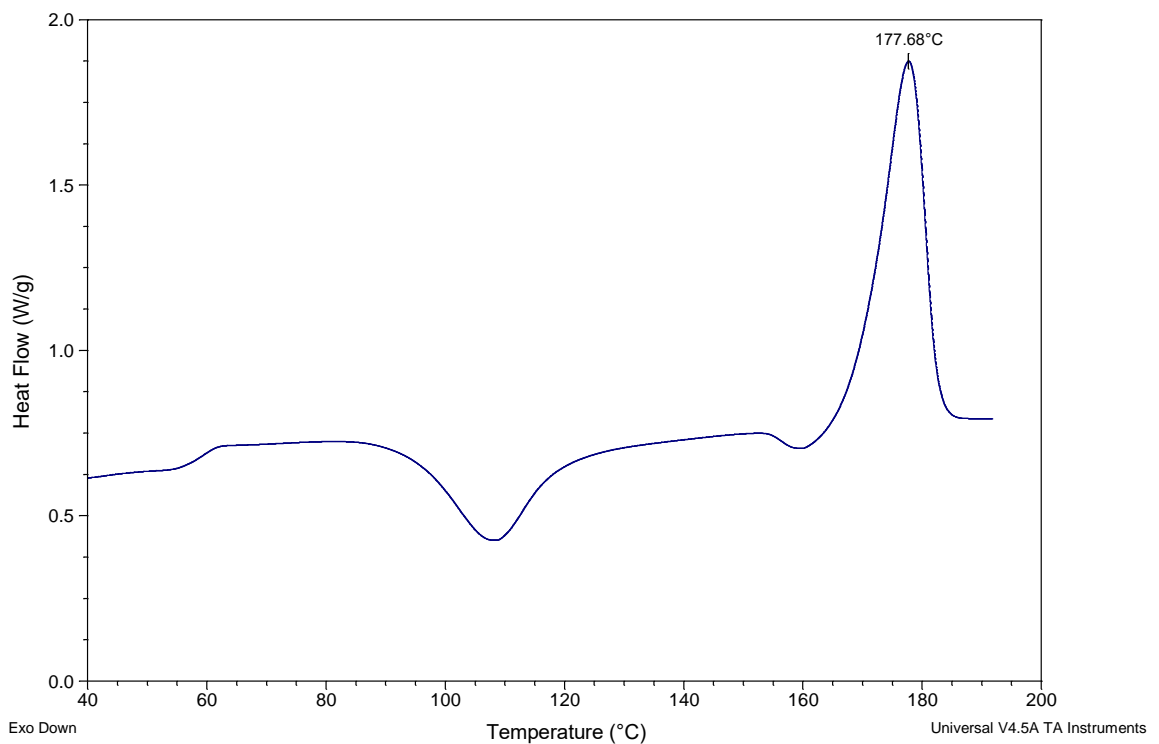


Figure IV.17 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r=30$ min

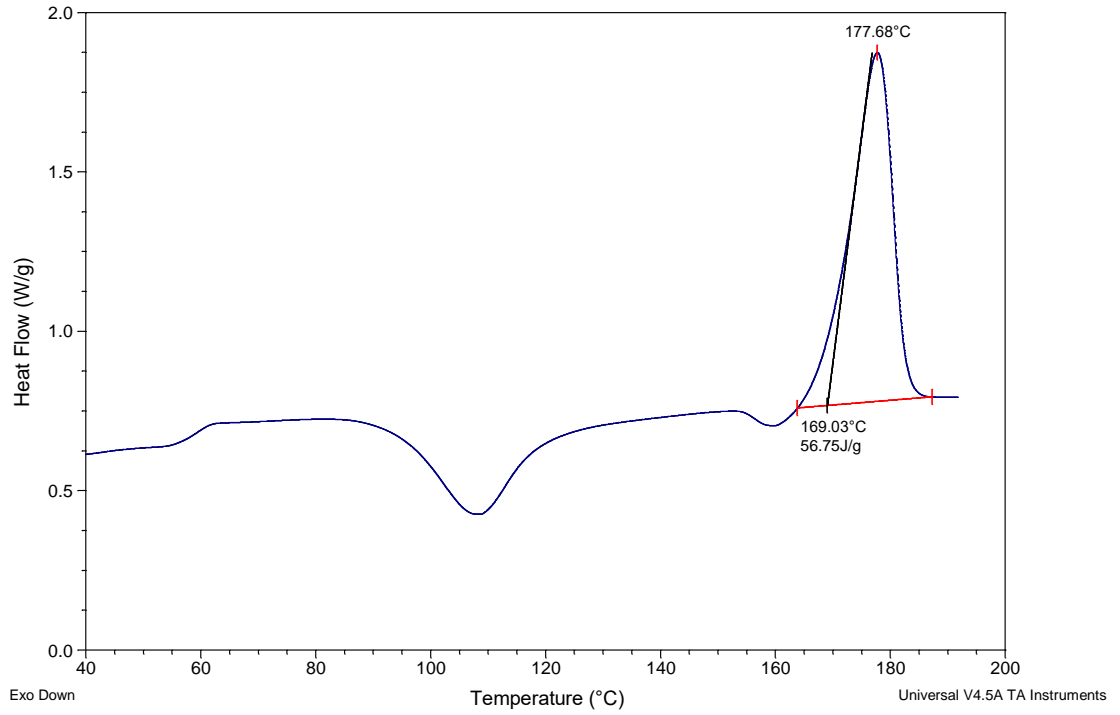


Figure IV.18 : l'enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=30$ min

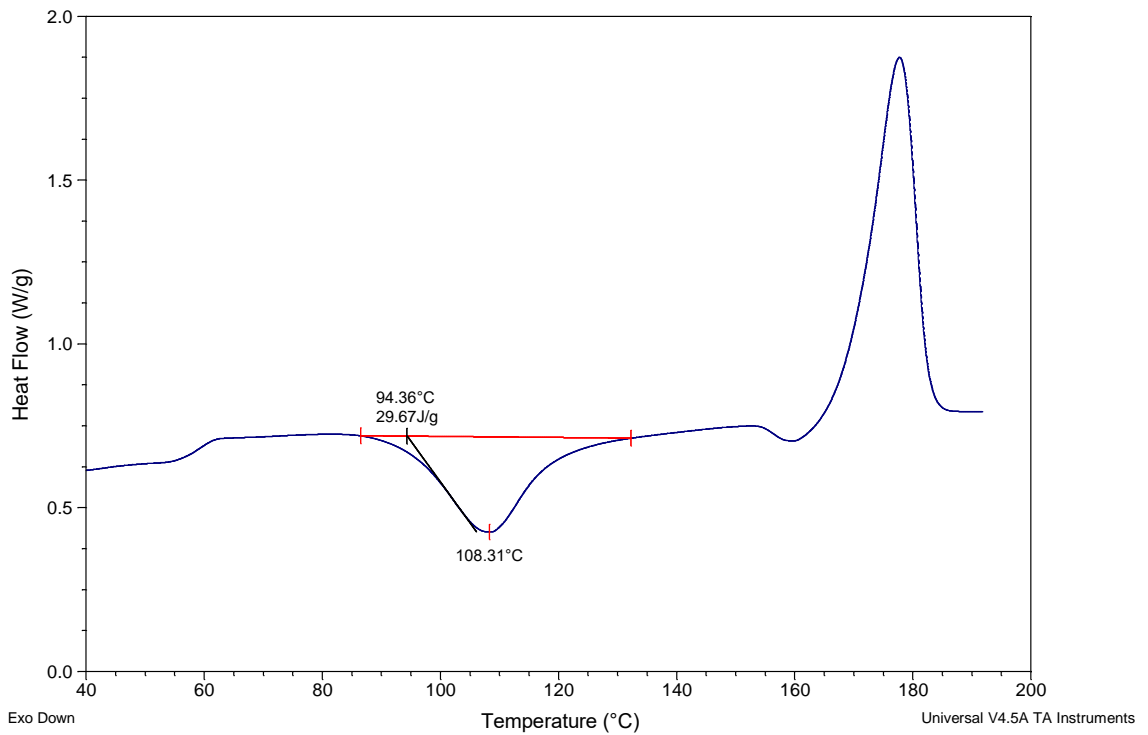


Figure IV.19 : l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=30$ min

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 58.72 °C pour le temps de recuit 50 min, puis un pic endothermique autour de 177.16 °C relatif à la fusion, et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = 60.40\text{J/g}$, et l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_{cr} = 15.38\text{J/g}$.

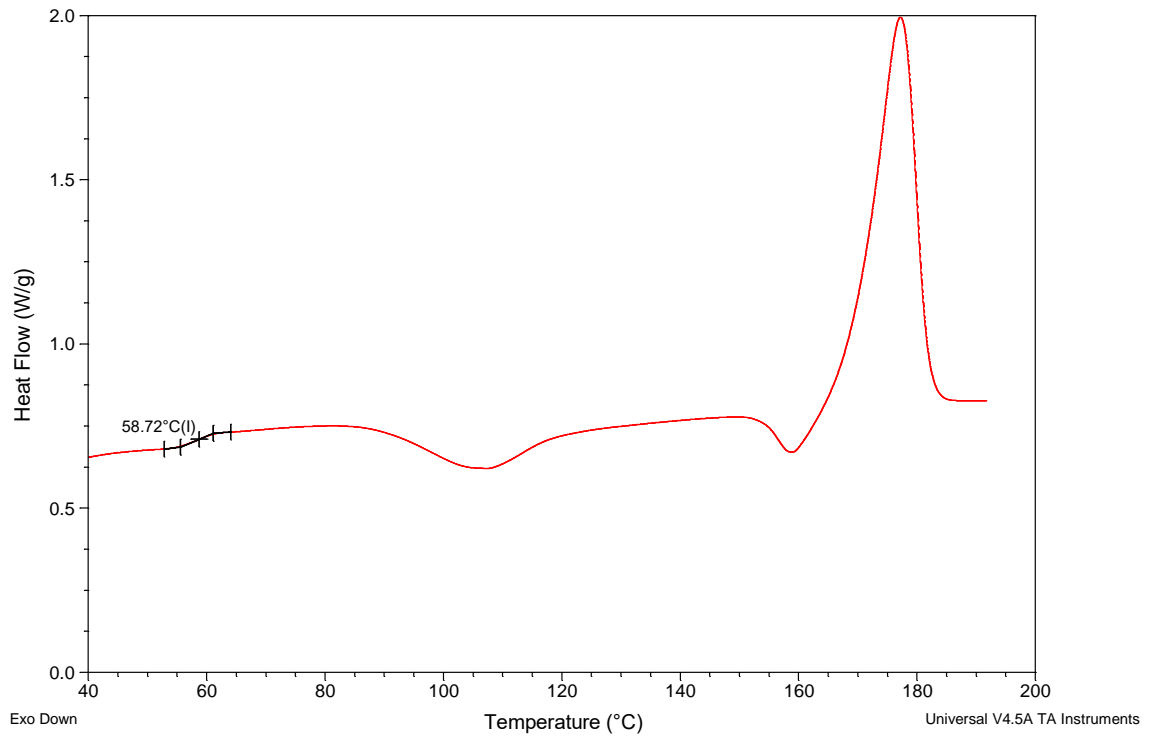


Figure IV.20 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=50$ min

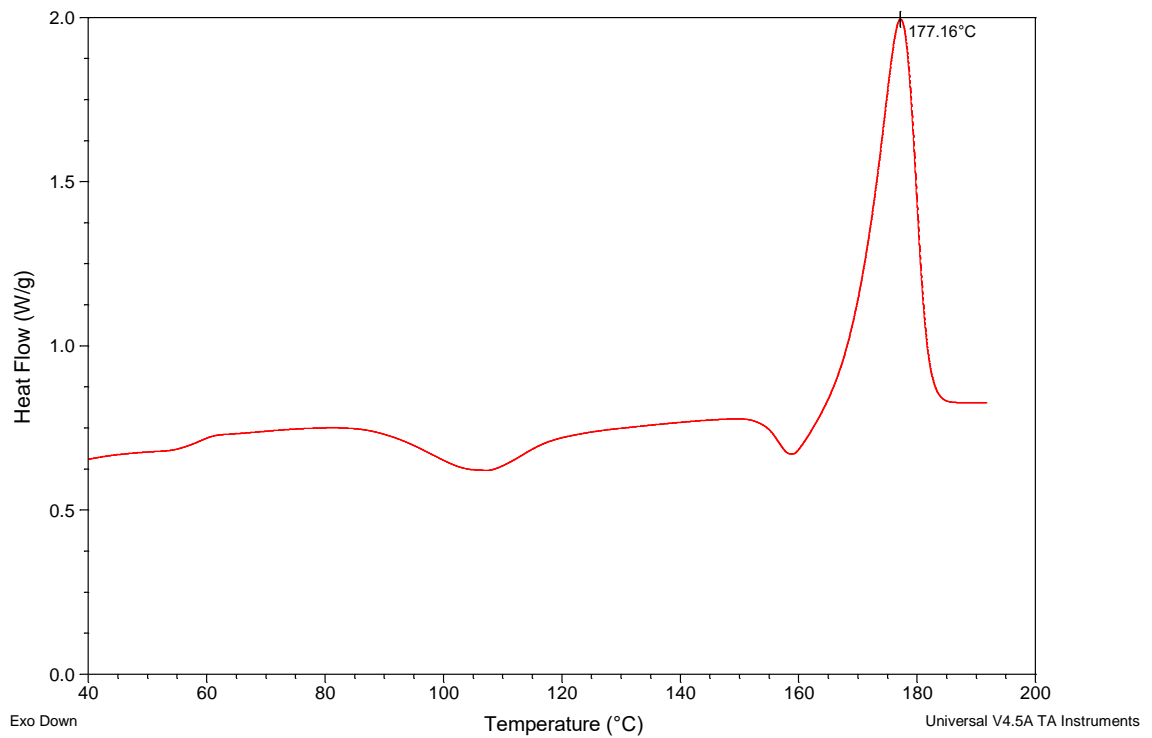


Figure IV.21 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r= 50\text{min}$

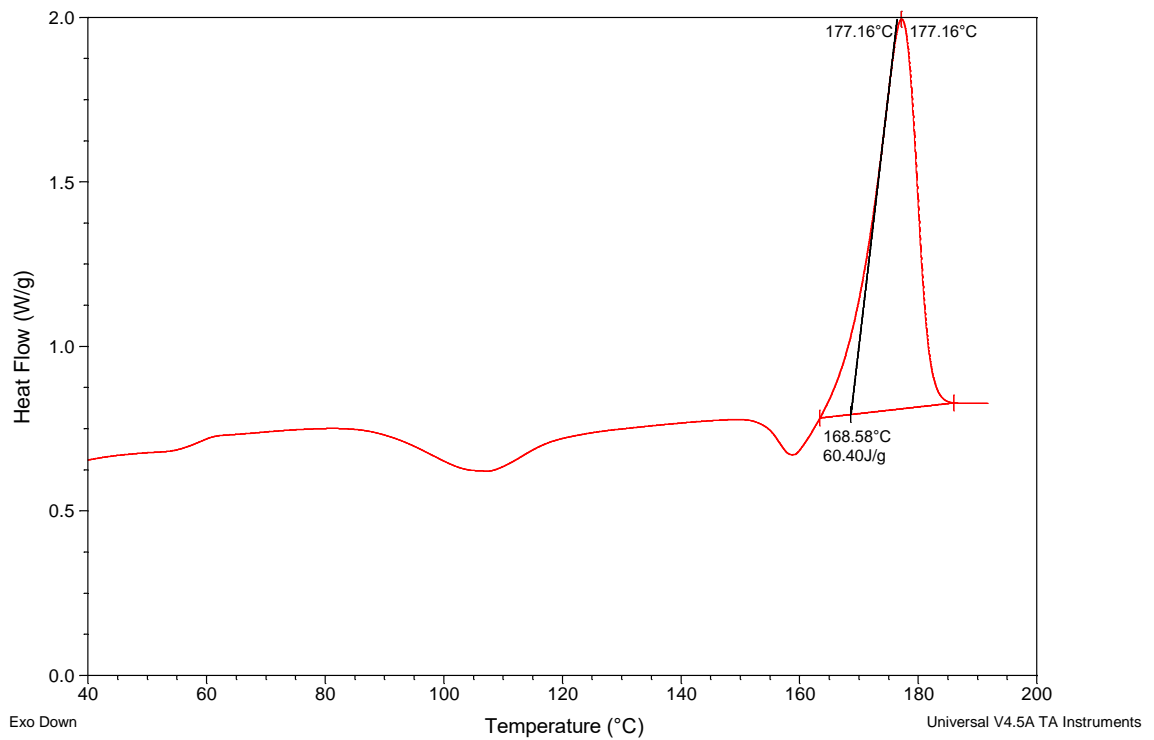


Figure IV.22 : l'enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=50$ min

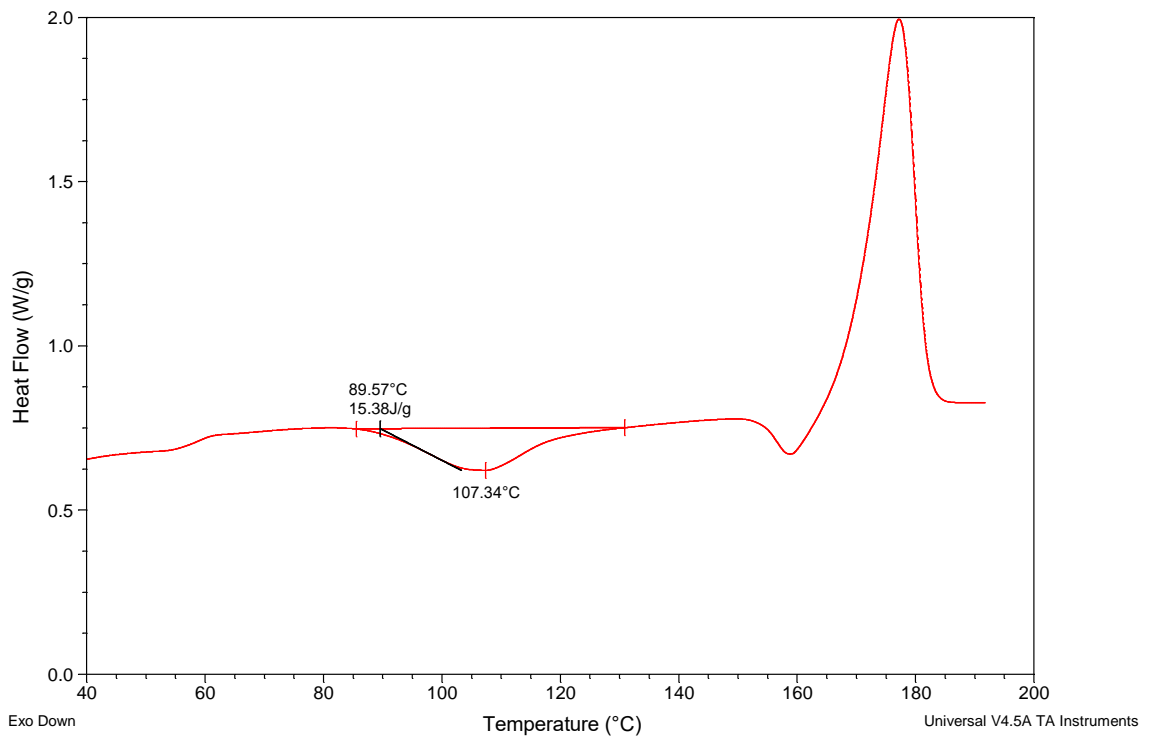


Figure IV.23 : l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=50$ min

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 59.74 °C pour le temps de recuit 70 min, puis un pic endothermique autour de 176.85 °C relatif à la fusion, et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = 61.58$ J/g, et l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_{cr} = 10.33$ J/g.

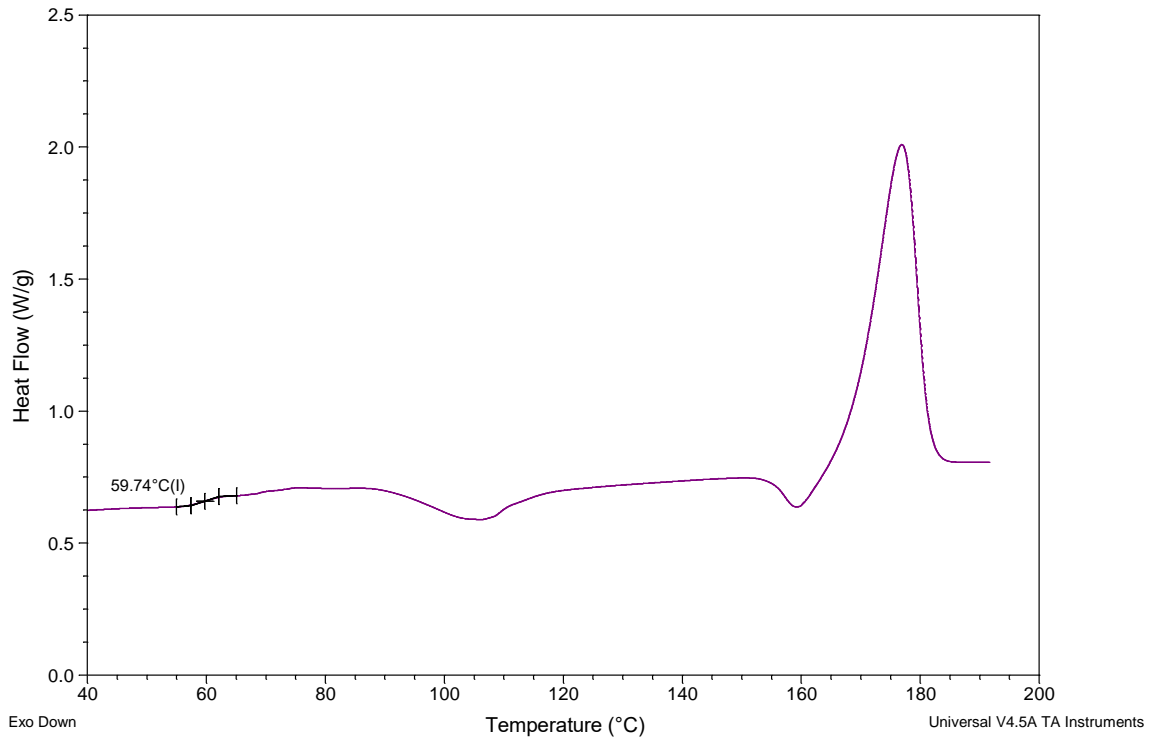


Figure IV.24 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=70$ min

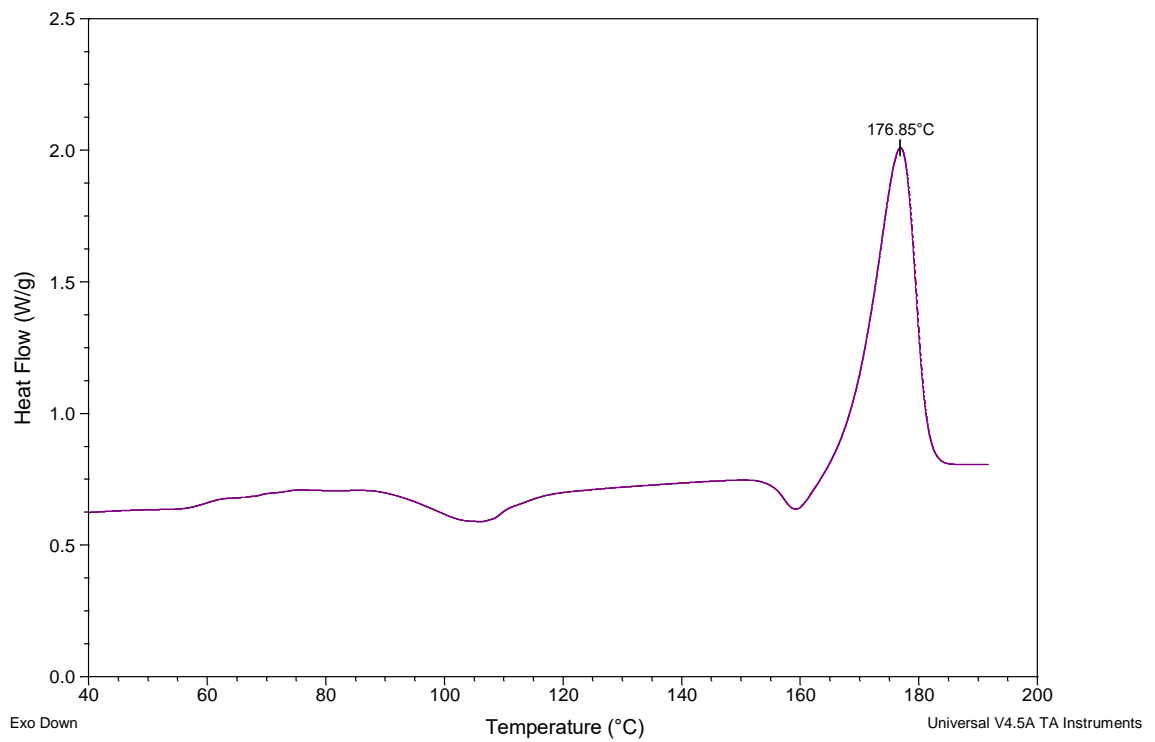


Figure IV.25 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r=70$ min

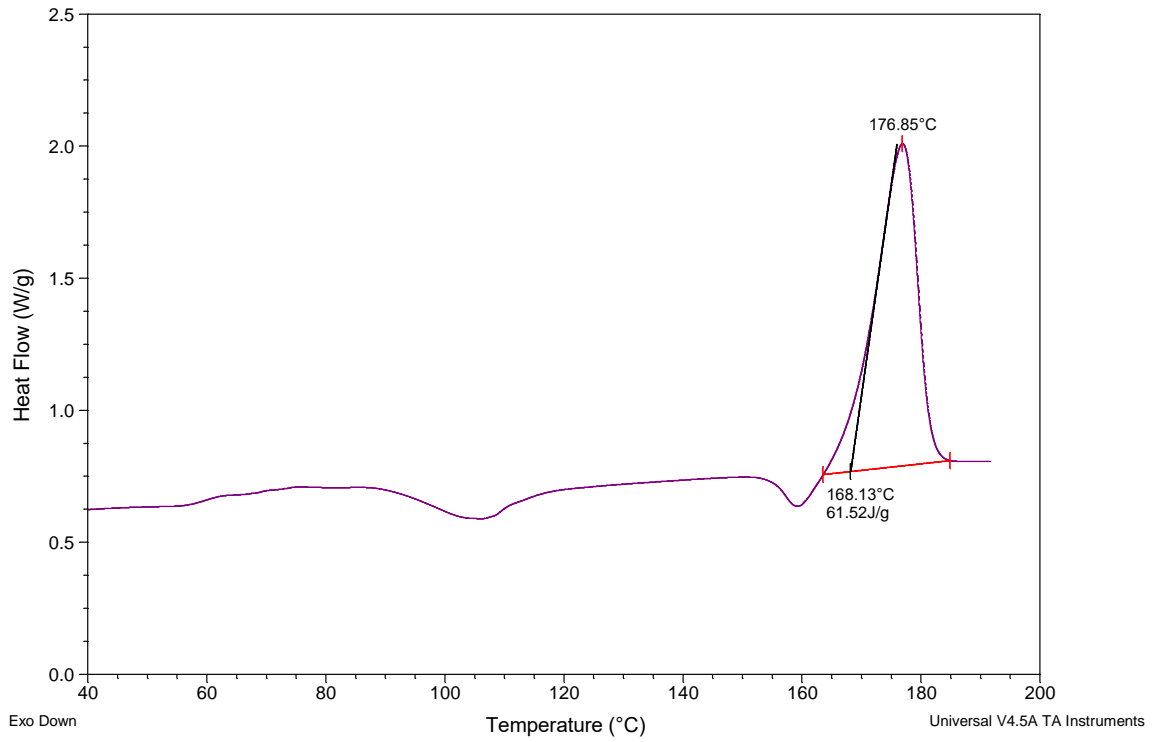


Figure IV.26 : l'enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=70$ min

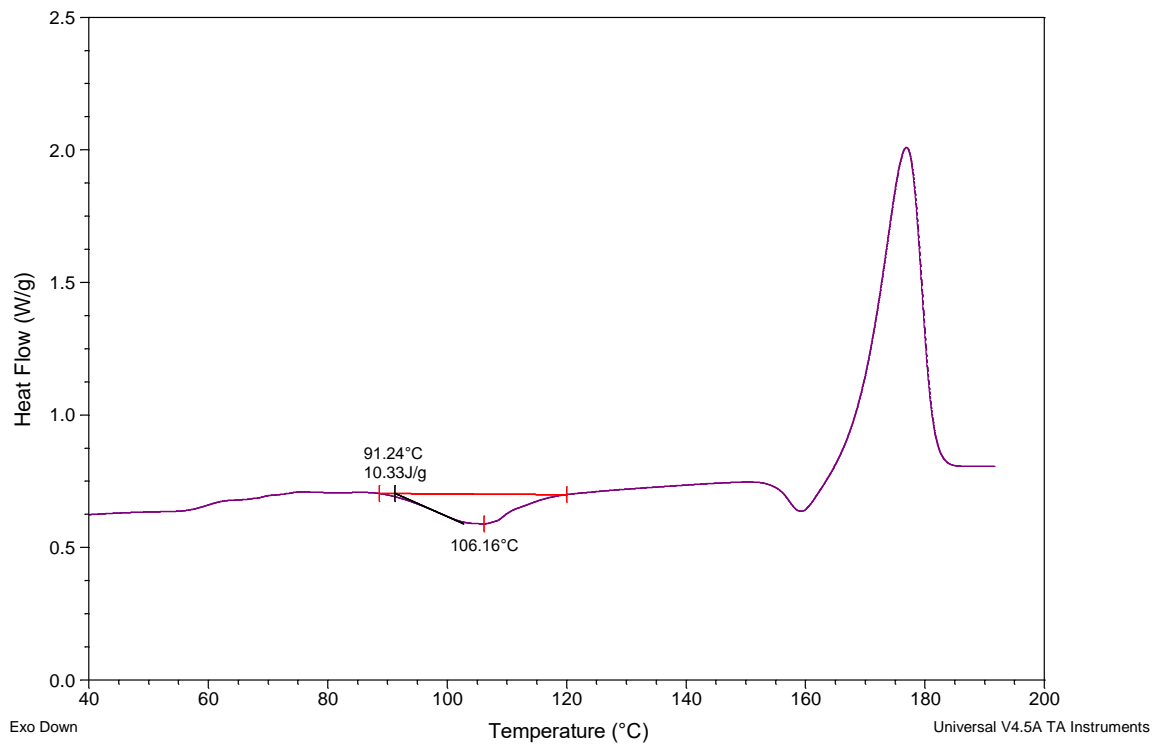


Figure IV.27: l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=70$ min

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 58.89 °C pour le temps de recuit 90 min, puis un pic endothermique autour de 176.46 °C relatif à la fusion, et l'enthalpie de fusion $\Delta H_f = 62.66$ J/g, et l'enthalpie de cristallisation $\Delta H_{cr} = 3.196$ J/g.

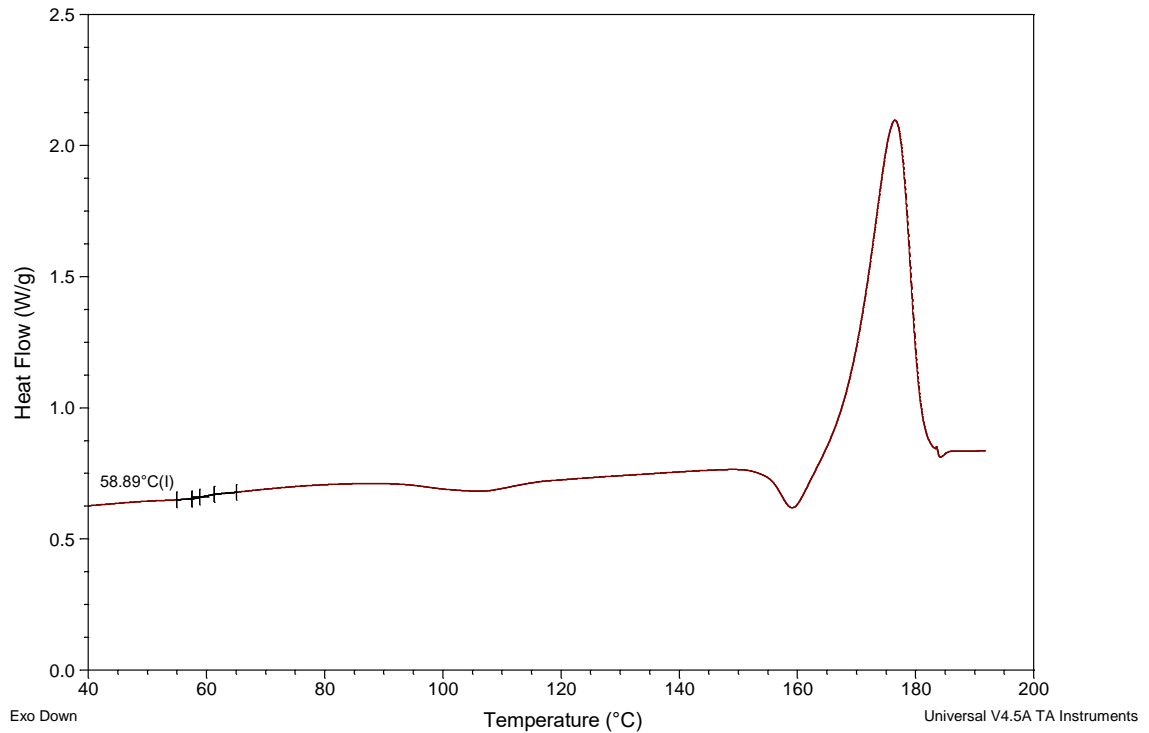


Figure IV.28 : la température de la transition vitreuse pour $\Delta t_r=90$ min

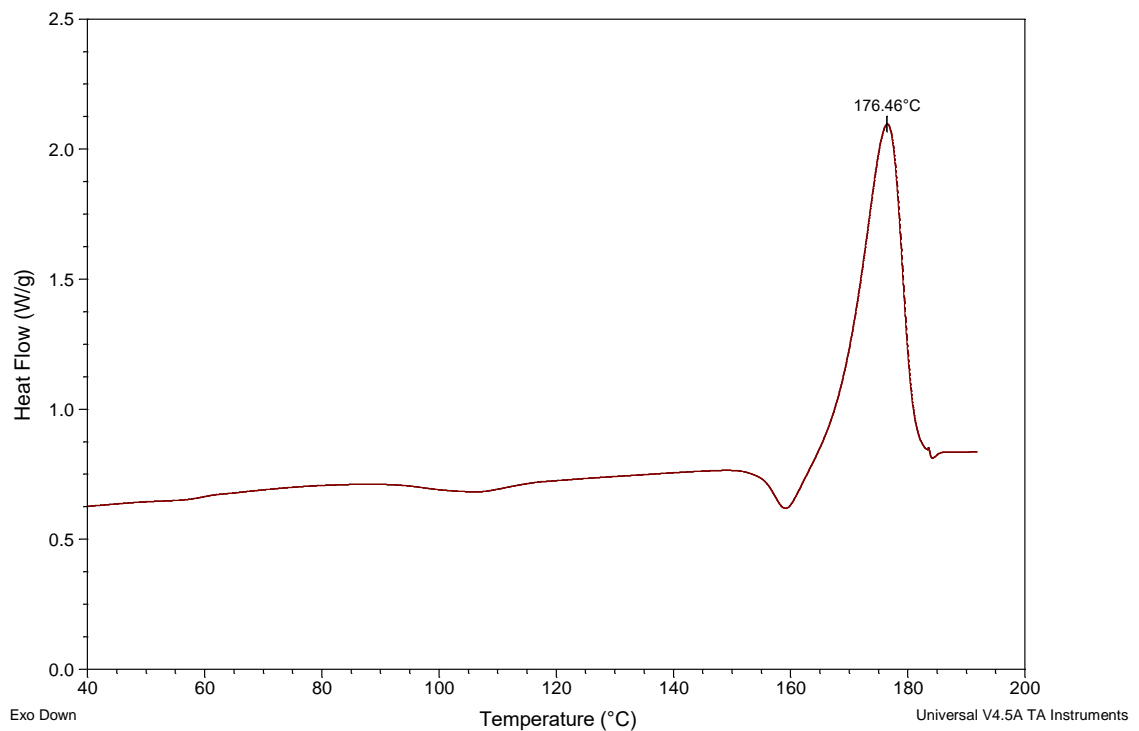


Figure IV.29 : la température de la fusion T_f pour $\Delta t_r= 90$ min

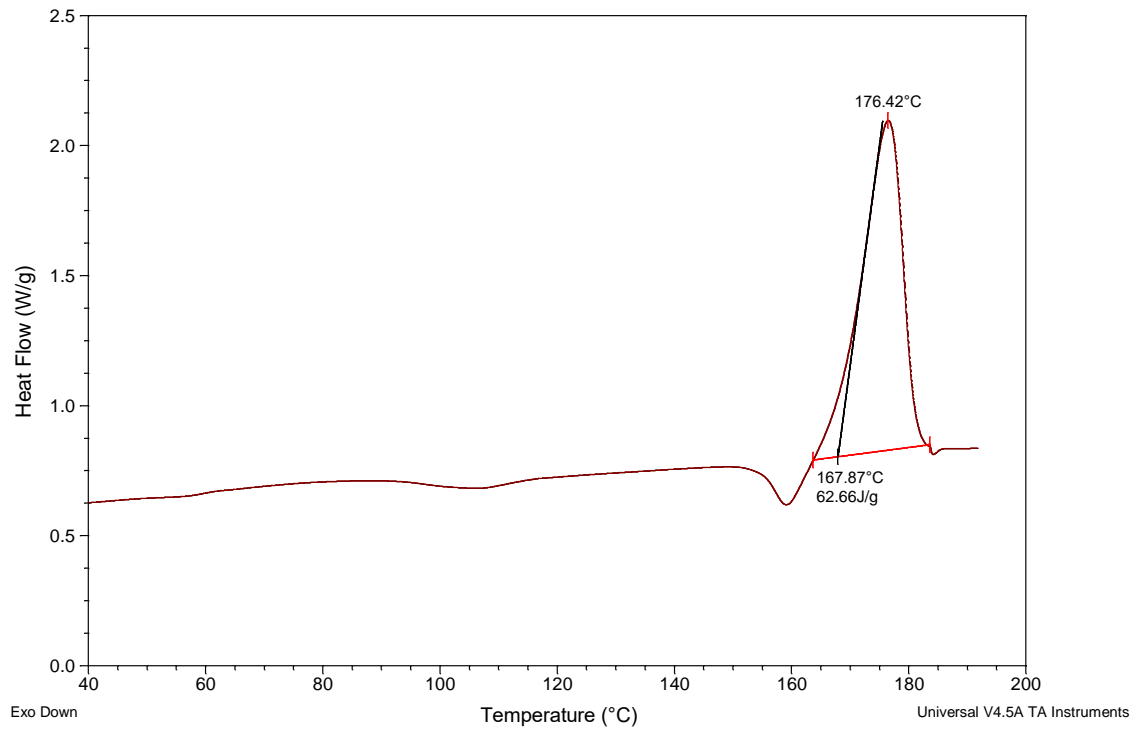


Figure IV.30 : l'enthalpie de fusion ΔH_f pour $\Delta t_r=90$ min

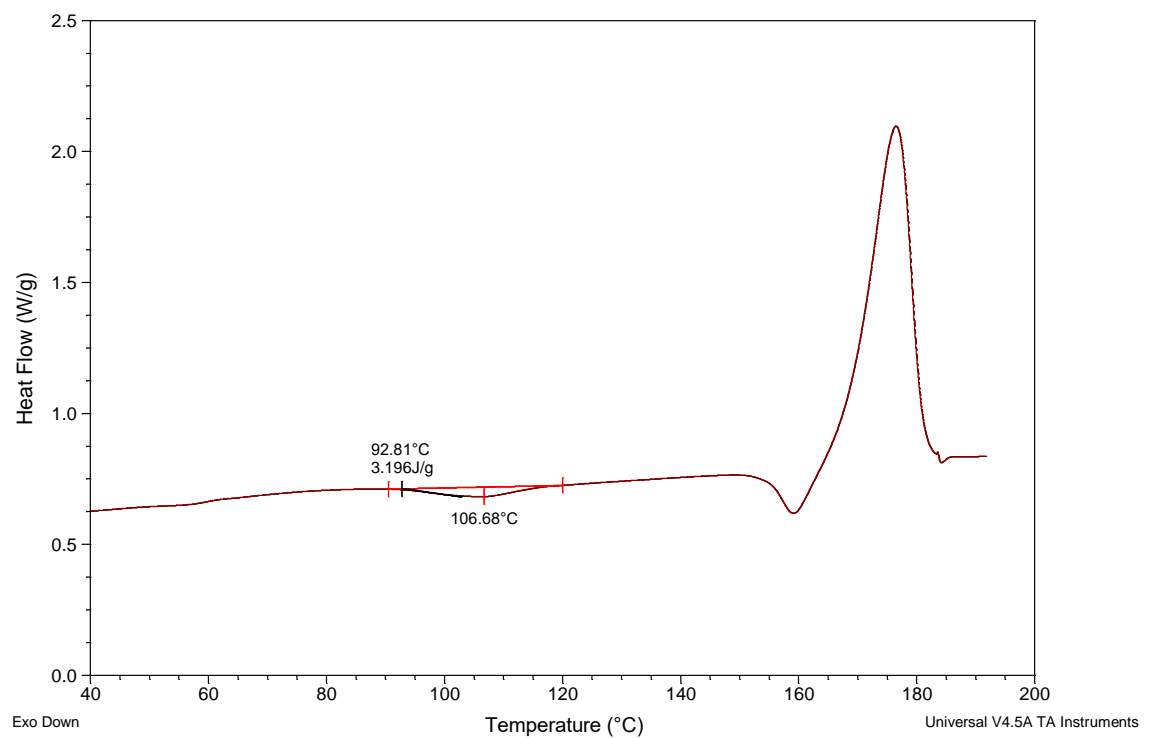


Figure IV.31 : l'enthalpie de cristallisation ΔH_{cr} pour $\Delta t_r=90$ min

Les différences relevées sont au niveau des aires des pics des populations cristallisées lors du recuit à 110°C. Ces aires diminuent au fur et à mesure que le temps de maintien augmente (figure IV.33).

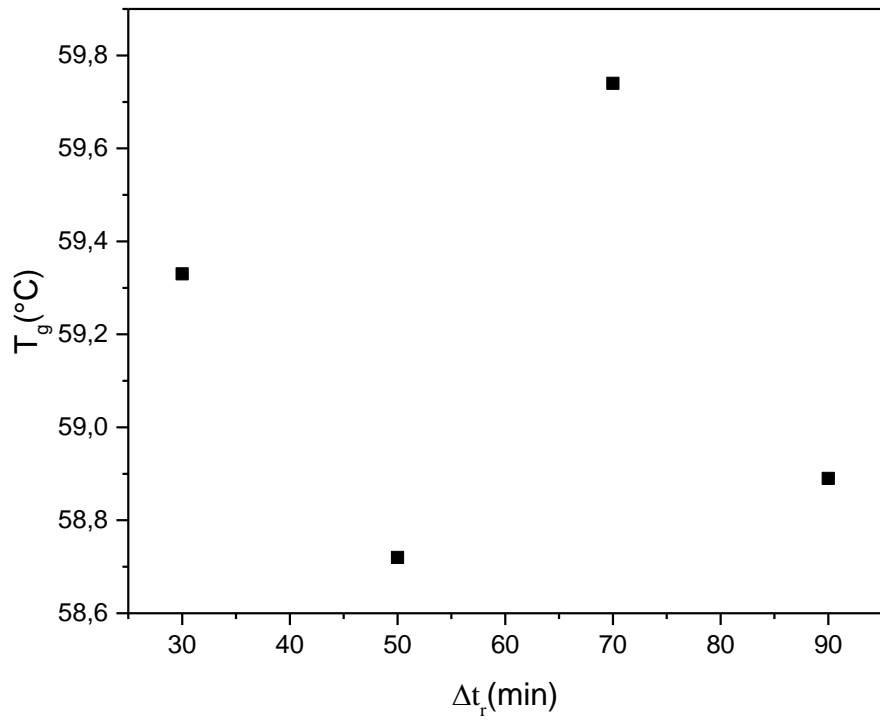


Figure IV.32 : Variation de la température de transition vitreuse en fonction de la durée du recuit.

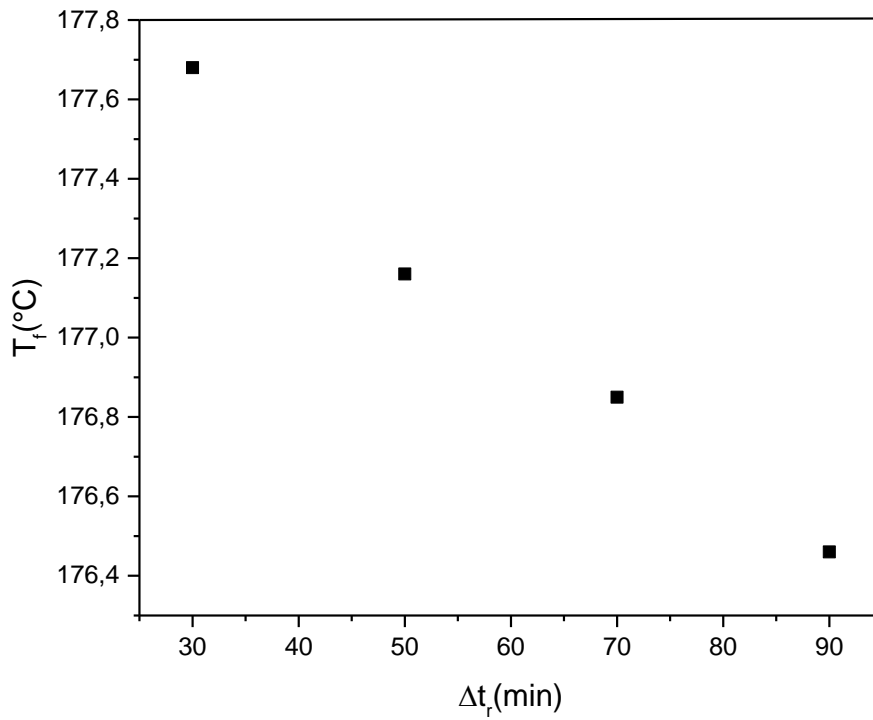


Figure IV.33 : Variation de la température de fusion en fonction de la durée du recuit

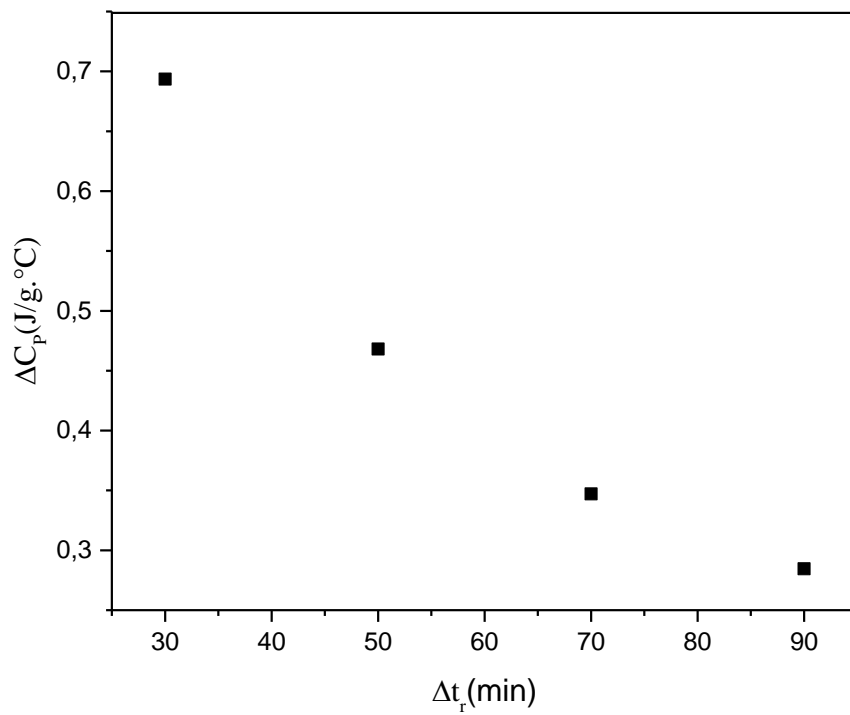


Figure IV.34 : Variation du saut de la capacité calorifique en fonction de durée du recuit.

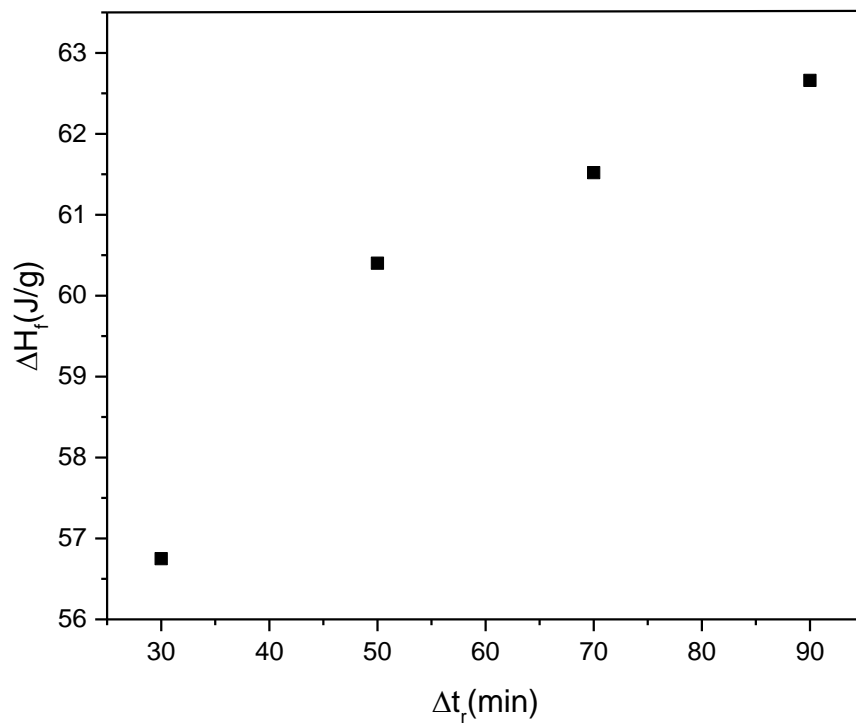


Figure IV.35 : Variation de l'enthalpie de fusion en fonction de durée du recuit

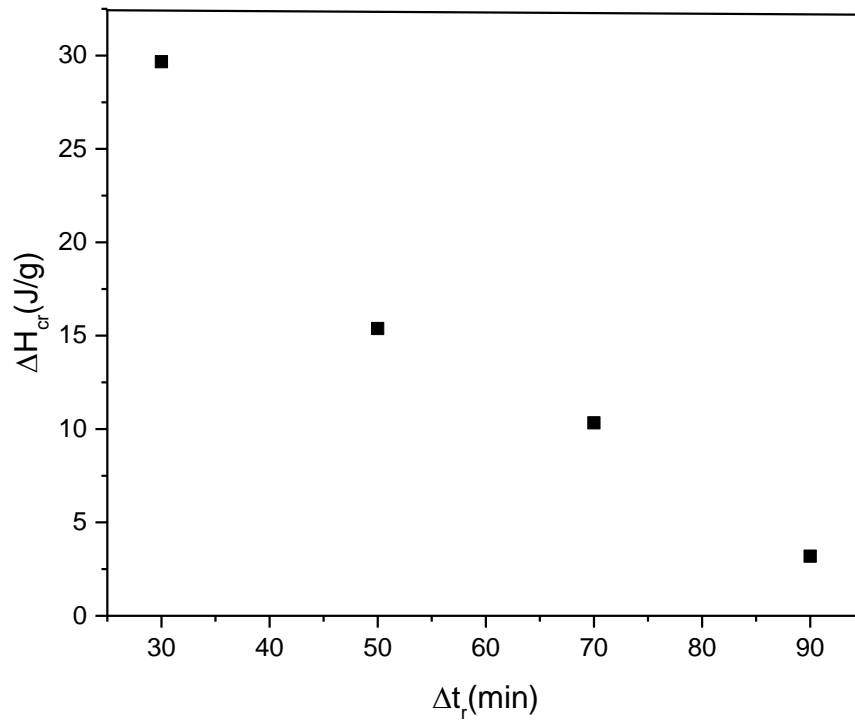


Figure IV.36 : Variation de l'enthalpie de cristallisation en fonction de durée du recuit.

Lorsqu' on augmente les durées de recuit caoutchoutique le saut de la capacité calorifique relative à la transition vitreuse diminue (figure IV.34). L'augmentation de la durée du recuit Δt_r a donc pour effet une diminution de l'enthalpie relative à la T_g et donc du saut de chaleur spécifique.

Le taux de cristallinité du matériau est calculé en utilisant la relation (III-1), avec une enthalpie du PLA semi cristallin $\Delta H_0 = 93$ J/g.

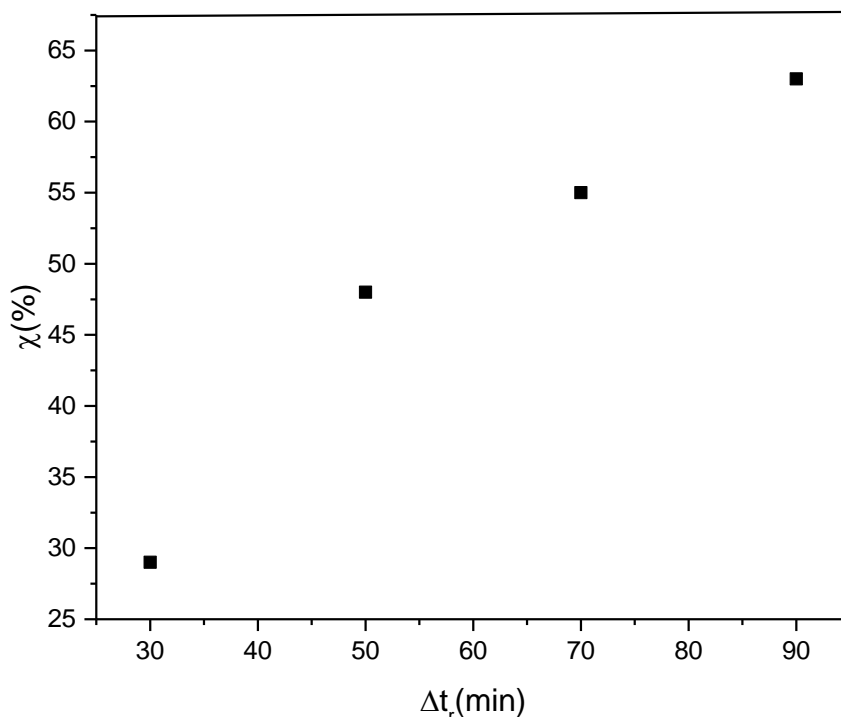


Figure IV.37 : Evolution du taux de cristallinité χ_c en fonction de la durée de recuit Δt_r .

L'aire sous le pic aux alentours de la transition vitreuse représente l'enthalpie d'activation relative au saut de la capacité calorifique, décroît d'une manière significative pour des durées de recuit allant de 30 à 90 minutes (figure IV.34), Ceci traduit le réarrangement des segments de chaînes et la croissance cristalline traduisant le paramètre d'ordre.

Ceci est dû probablement à un effet de renfort des chaînes quand les durées de recuit deviennent de plus en plus importantes. A l'échelle de la macromolécule, en plus des arrangements des chaînes dans des zones, il y a germination de nodules puis croissance jusqu'à l'obtention de structures sphéroïdiques.

L'exploitation des thermogrammes de DSC a montré que le recuit isotherme a un effet sur le comportement du PLA. Ces thermogrammes nous ont permis de déterminer les différents paramètres liés à la transition vitreuse, et à la fusion du matériau, l'enthalpie de fusion et l'enthalpie de cristallisation.

1.3. Etude du vieillissement physique isotherme par DSC :

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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Nous avons représenté sur la figure IV-33 les différents thermogrammes DSC obtenus pour un PLA, pendant des durées allant de 10 à 20h comme indiqué. Nous constatons sur cette dernière que l'effet du vieillissement isotherme sur le PLA, se traduit par l'apparition d'un pic endothermique qui vient se superposer avec le saut de chaleur accompagnant la transition vitreuse.

Il est à noter, que l'amplitude de ce pic augmente quand la durée du vieillissement est plus longue. On constate également un décalage du maximum de ce dernier vers les hautes températures quand le vieillissement est plus important.

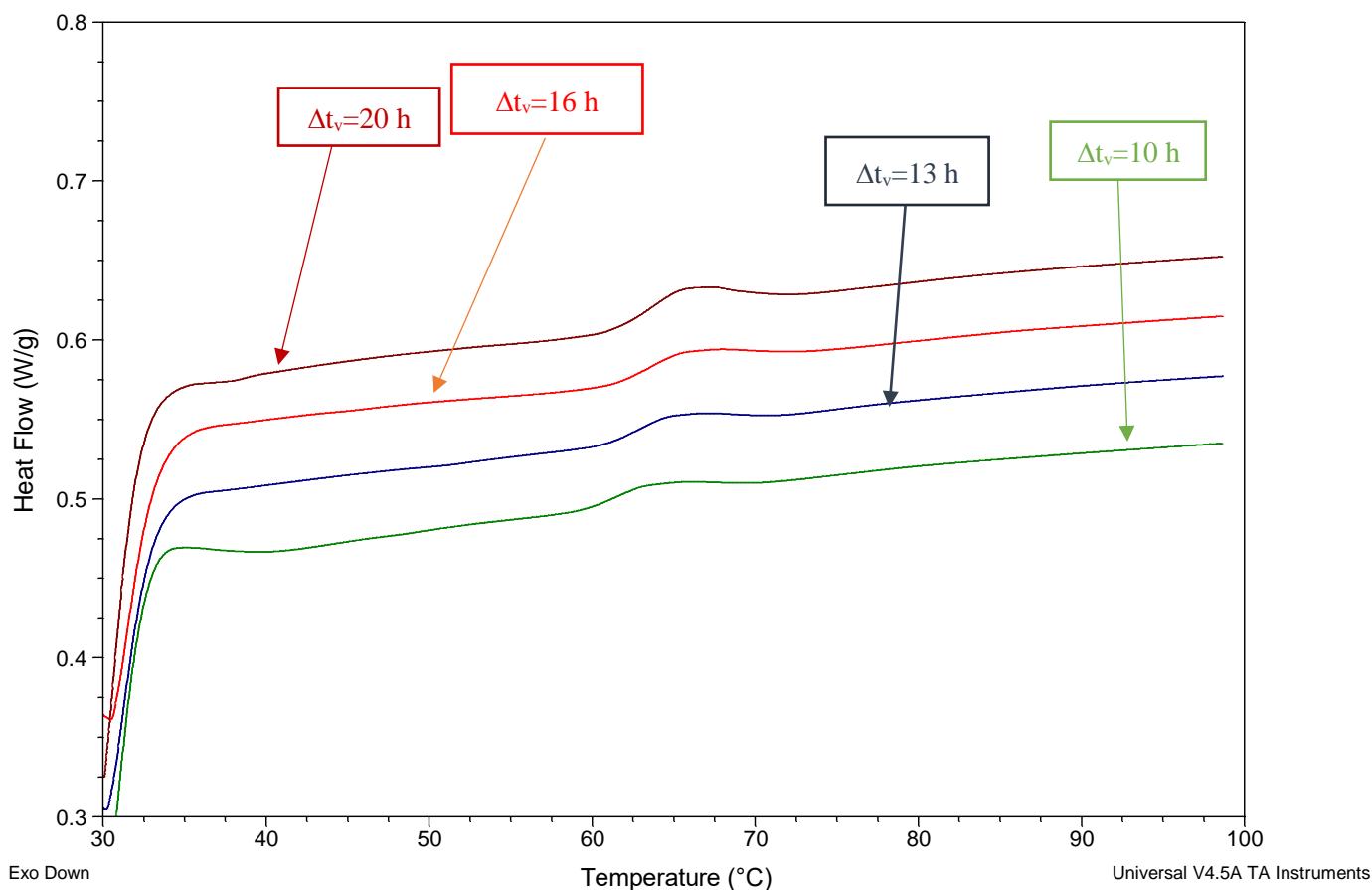


Figure IV.38 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isotherme à 38°C pour différentes durées.

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 61 °C pour le temps de vieillissement 10 h, puis une température aux maximums de pic endothermique 63.50 °C, et l'enthalpie $\Delta H = 0.2926$ J/g.

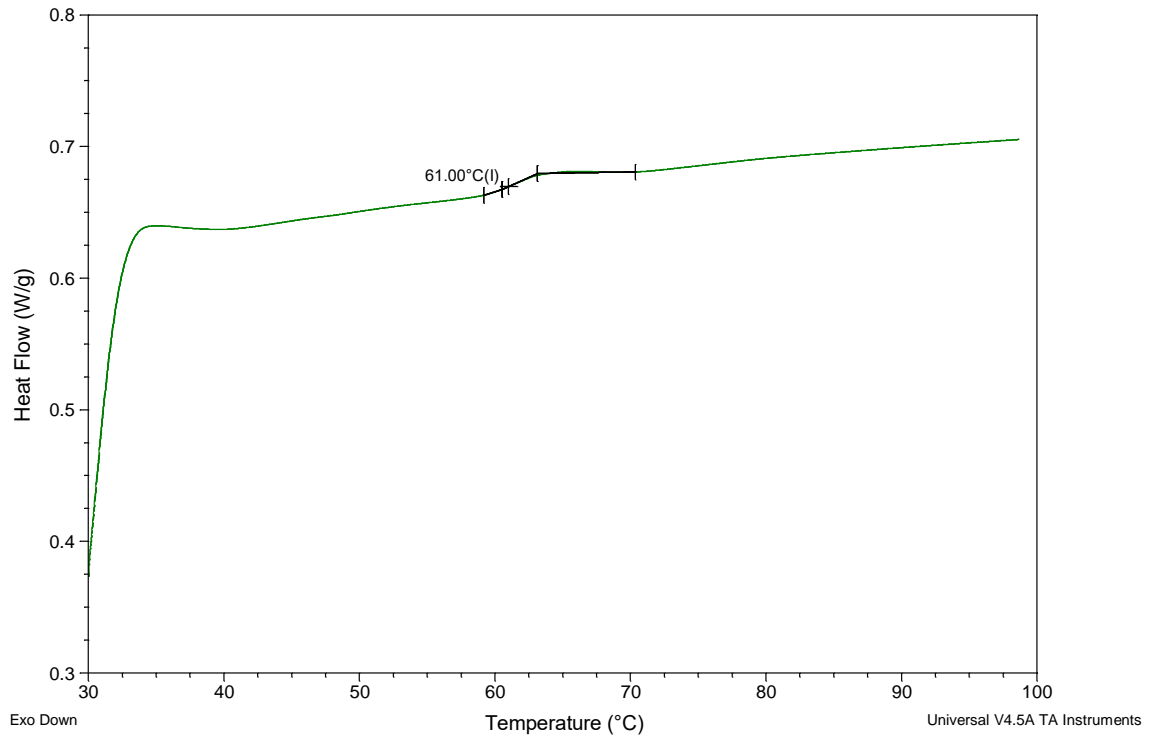


Figure.39 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=10$ h

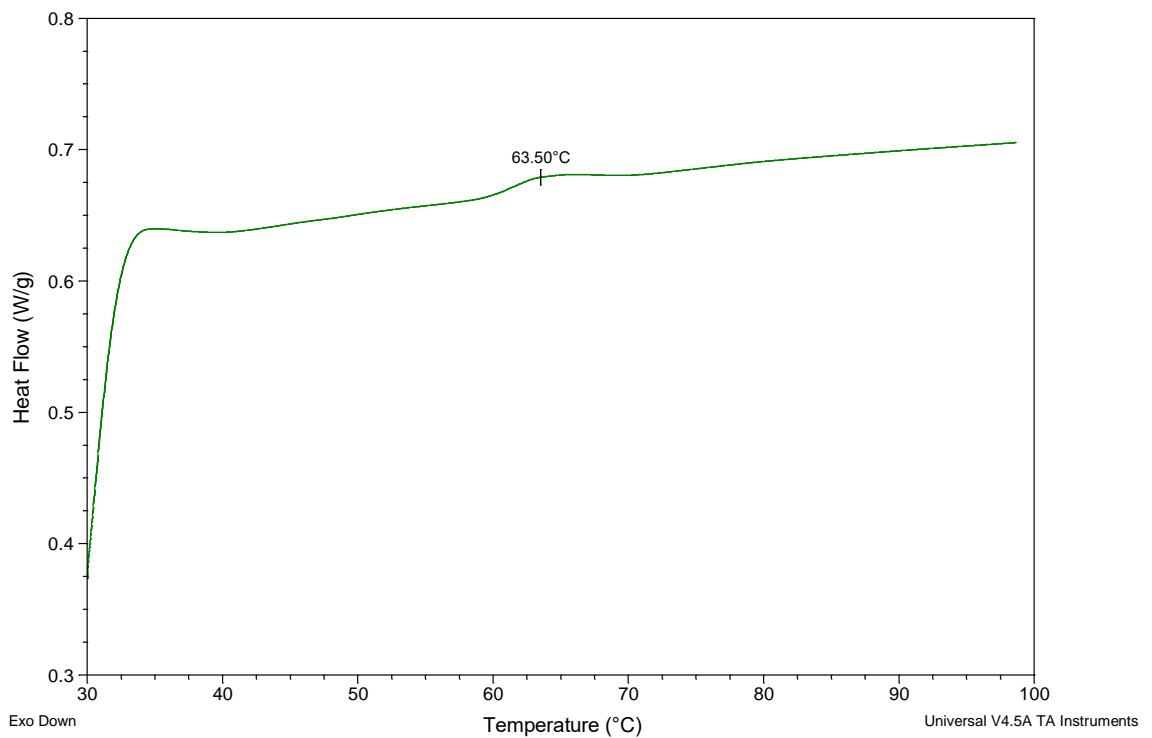


Figure IV.40 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v= 10$ h

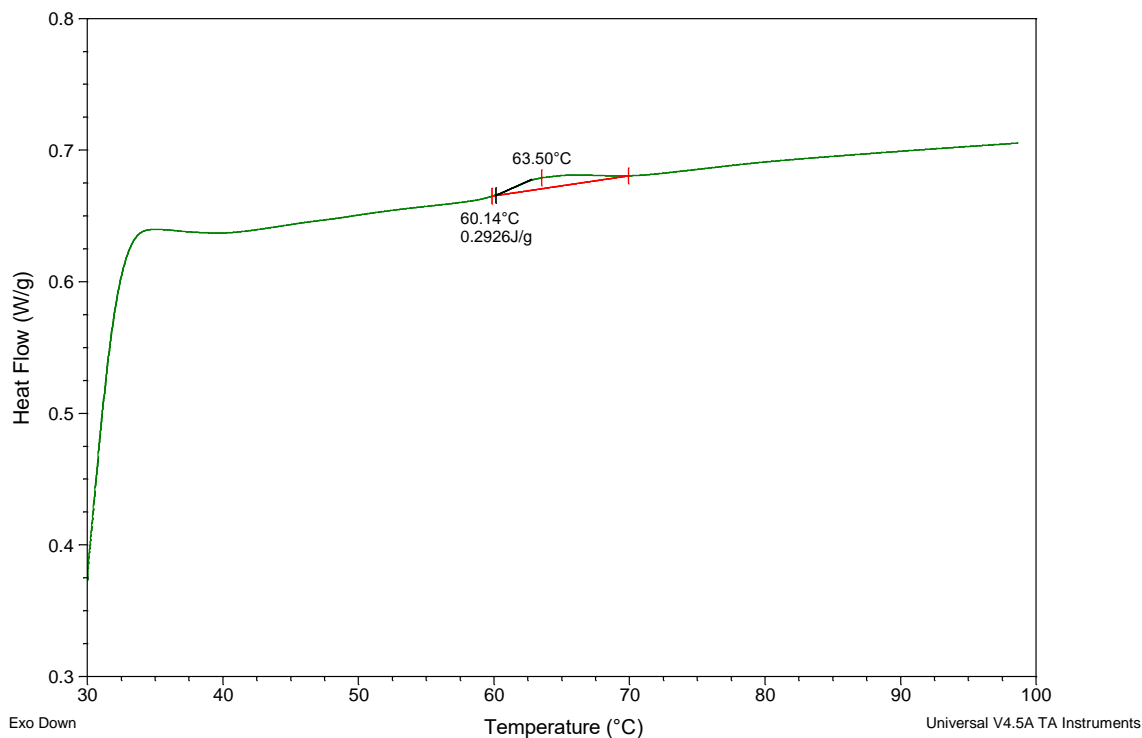


Figure IV.41 : L'enthalpie de relaxation pour $\Delta t_v=10$ h

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 64.90 °C pour le temps de vieillissement 13 h, puis une température aux maximums de pic endothermique 63.50 °C, et l'enthalpie $\Delta H = 0.387$ J/g.

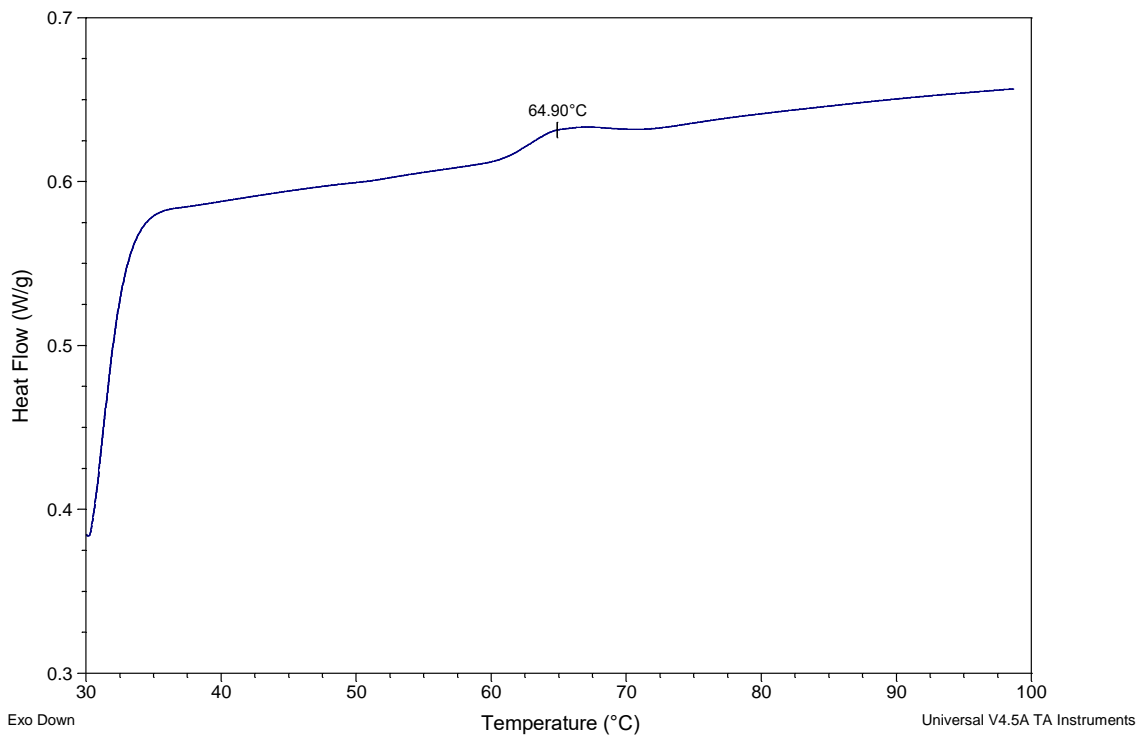


Figure IV.42 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v=13$ h

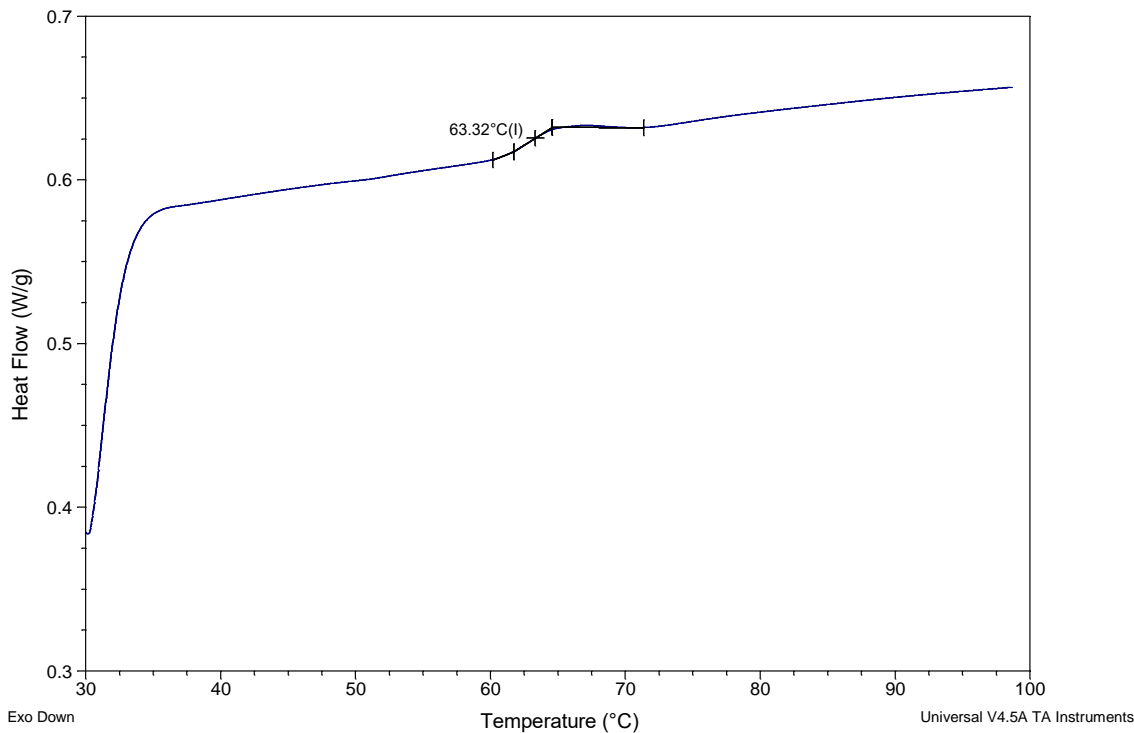


Figure IV.43 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=13$ h

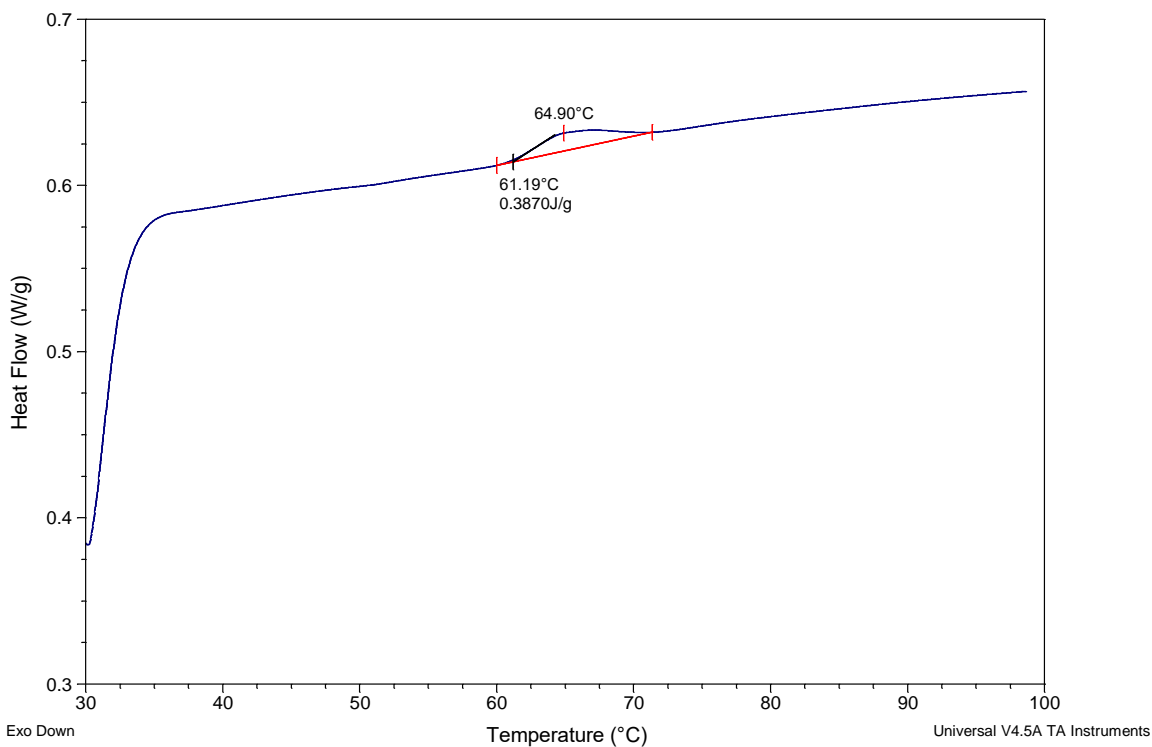


Figure IV.44 : L'enthalpie de relaxation pour $\Delta t_v=13$ h

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de $63.65\text{ }^\circ\text{C}$ pour le temps de vieillissement 16 h, puis une température aux maximums de pic endothermique $65.75\text{ }^\circ\text{C}$, et l'enthalpie $\Delta H = 0.4550\text{ J/g}$.

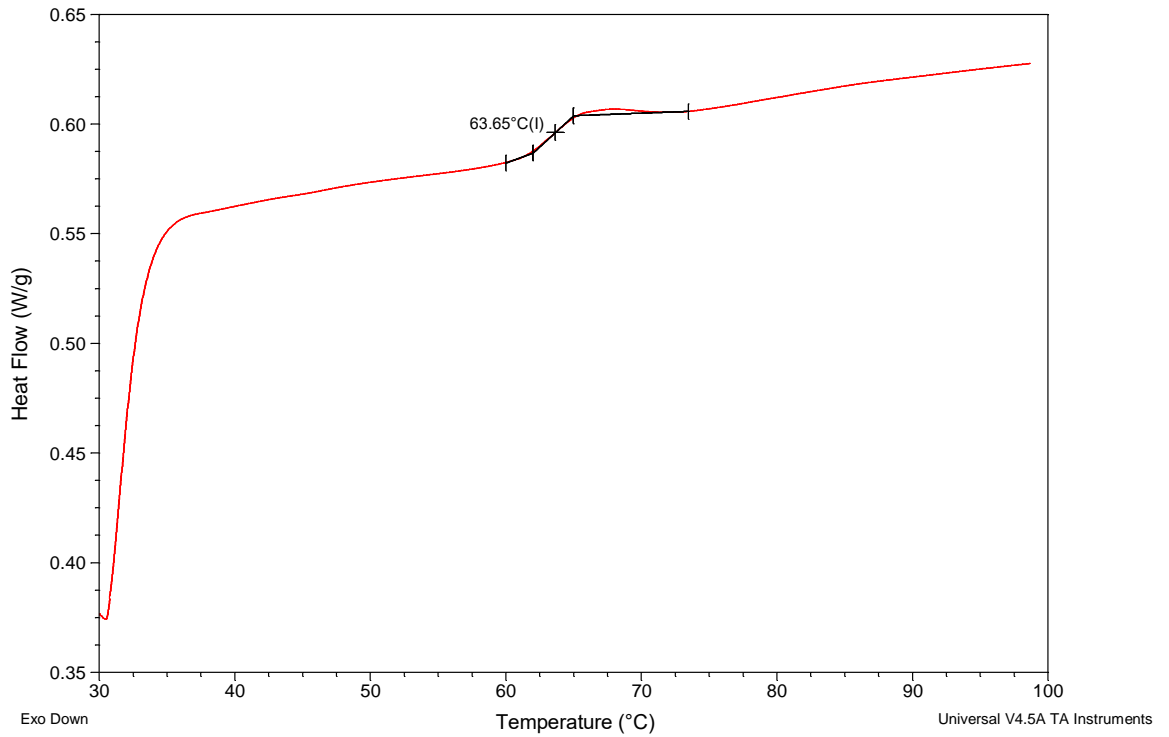


Figure IV.45 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=16$ h

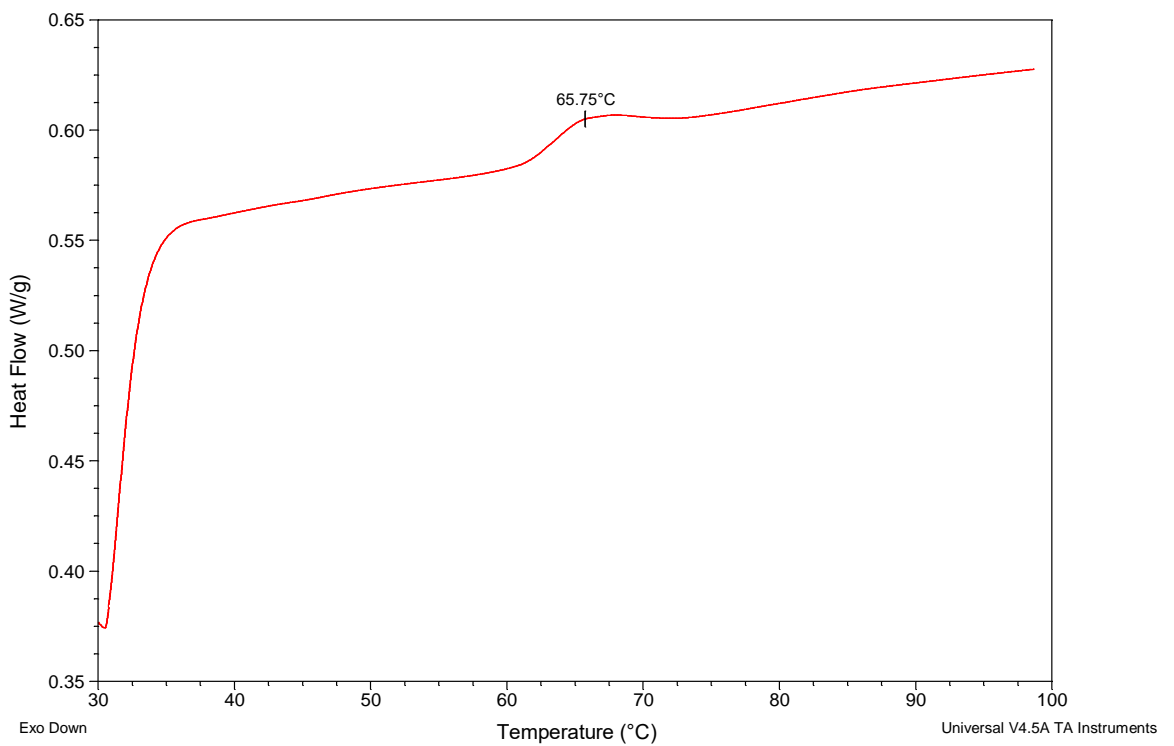


Figure IV.46 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v=16$ h

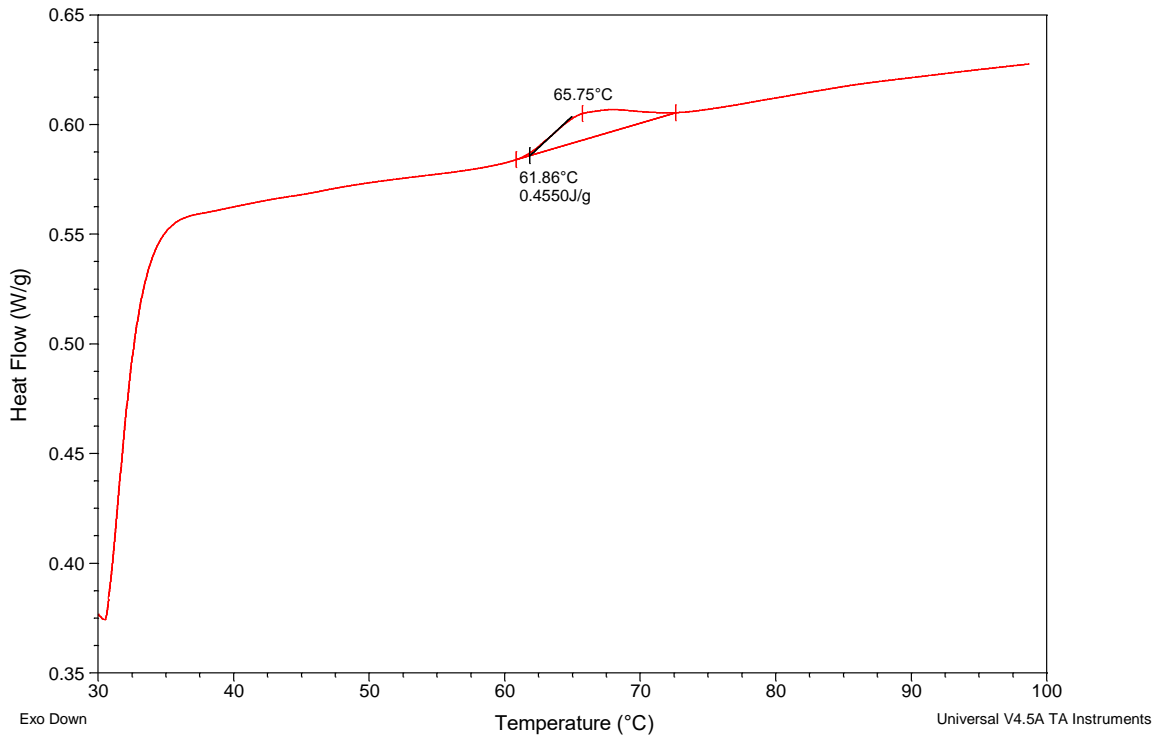


Figure IV.47 : L'enthalpie de la relaxation pour $\Delta t_v=16$ h

On observe d'abord le passage de la transition vitreuse aux alentours de 63.43 °C pour le temps de vieillissement 20 h, puis une température aux maximums de pic endothermique 67.28 °C, et l'enthalpie $\Delta H = 0.6197$ J/g.

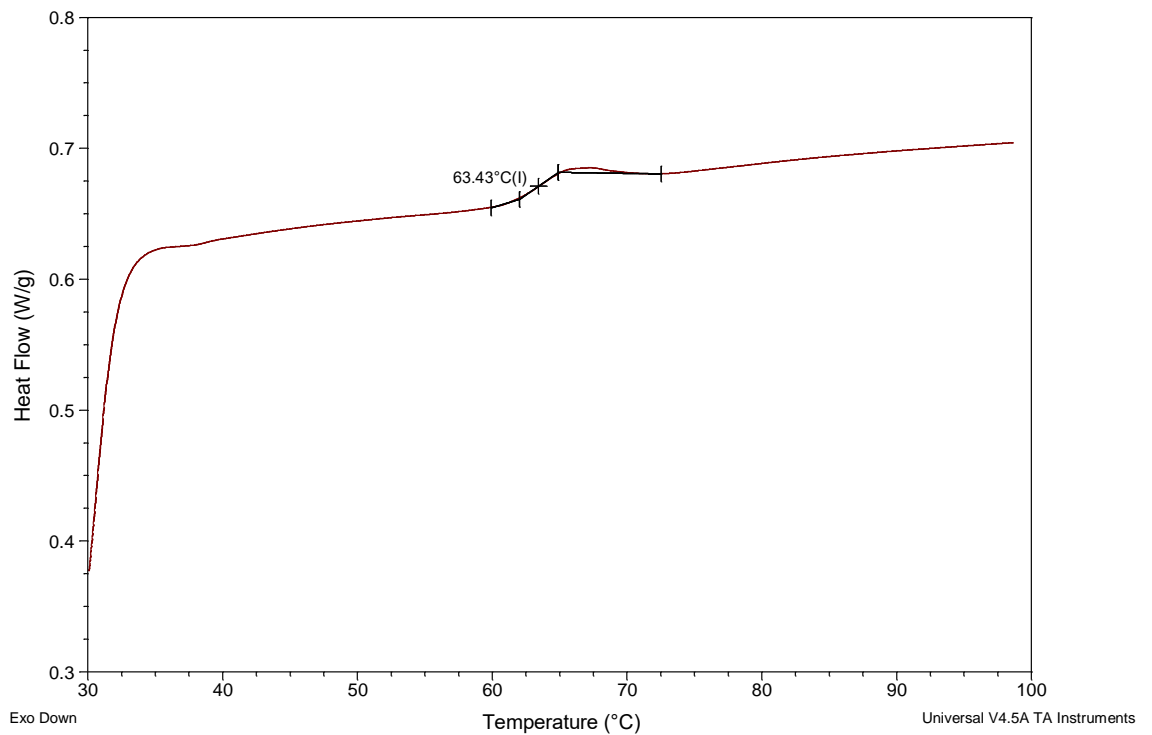


Figure IV.48 : la Température de transition vitreuse pour $\Delta t_v=20$ h

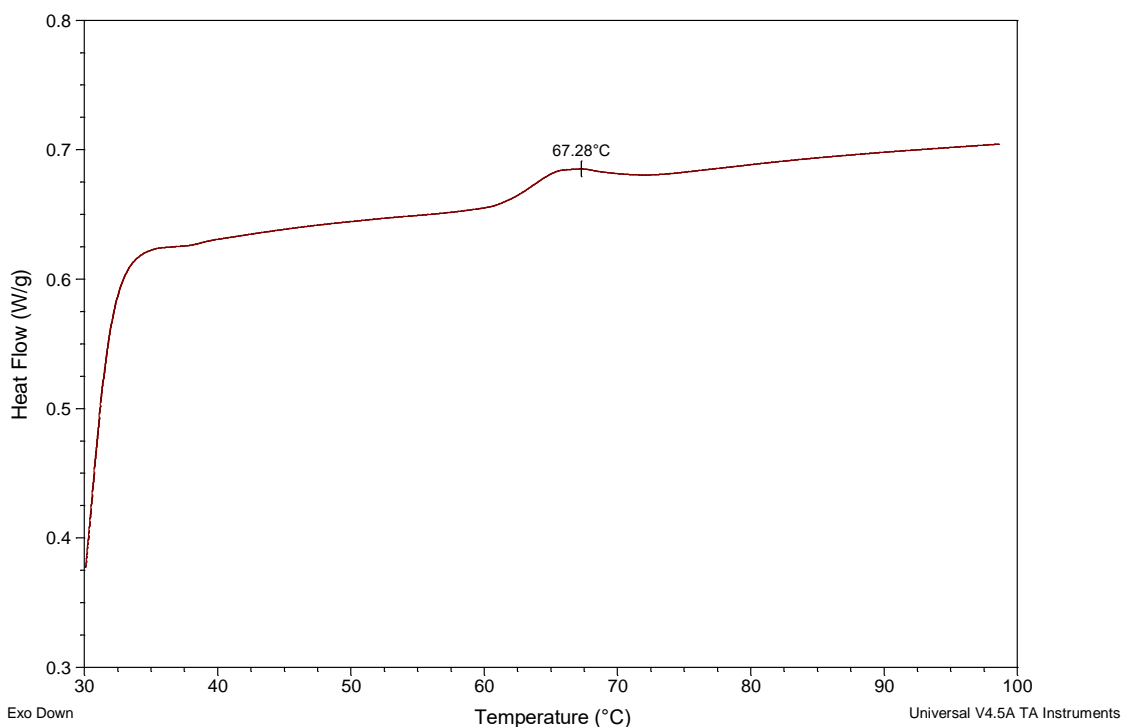


Figure IV.49 : le max de température de pic endothermique pour $\Delta t_v=20$ h

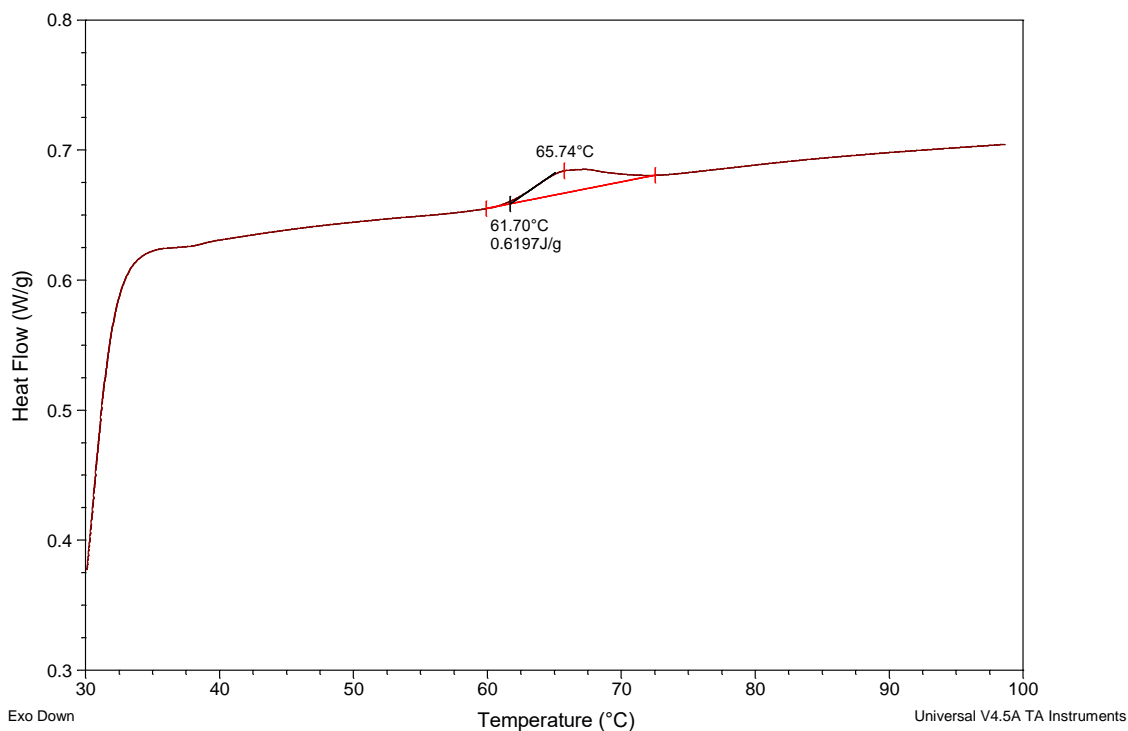


Figure IV.50 : L'enthalpie de relaxation pour $\Delta t_v=20$ h

Les graphes de la figure IV.51, donnent un aperçu de l'évolution de Maximum du pic endothermique en fonction de Δt_v . Nous observons que Maximum du pic endothermique augmente de plus en plus avec la croissance de Δt_v . Le maximum est enregistré à $T_M=67.28^\circ\text{C}$

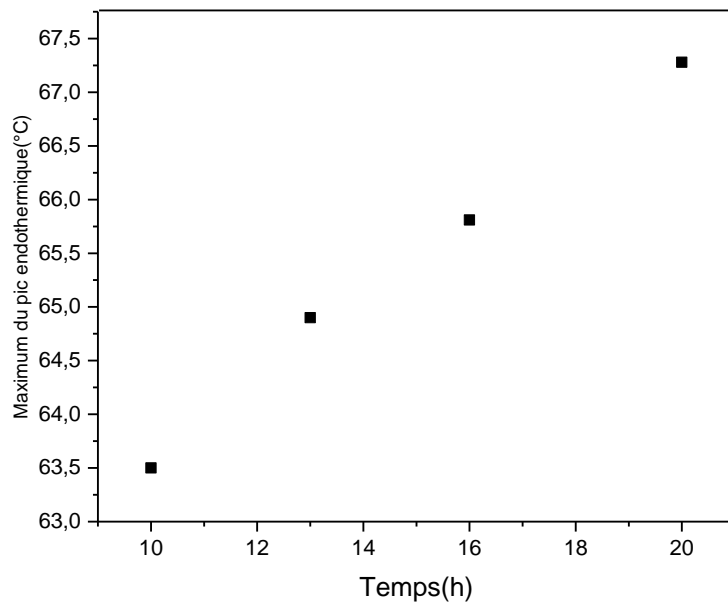


Figure IV.51 : Variation du maximum du pic endothermique en fonction de la durée du vieillissement.

Les enthalpies de recouvrance relative au PLA mises en jeu lors de la relaxation structurale, sont calculées à partir des aires sous le pic de transition ; celles-ci augmentent lorsque les durées de vieillissement Δt_v augmentent

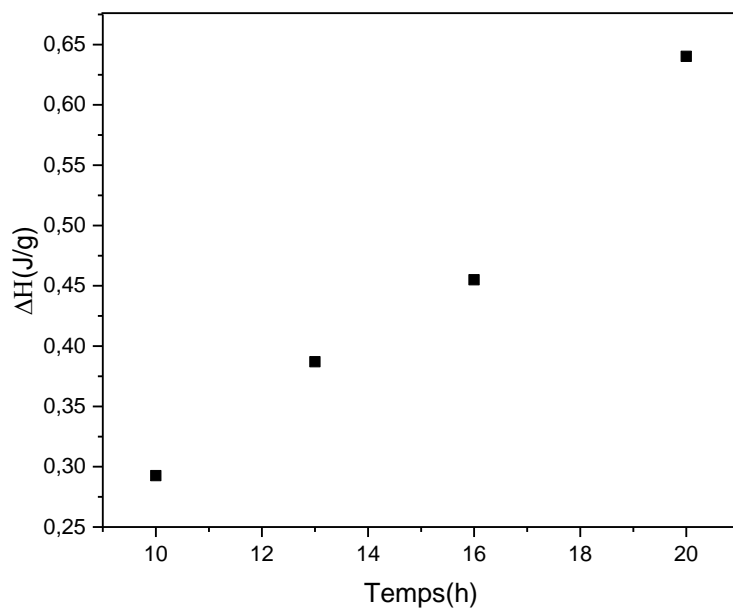


Figure IV.52 : Variation de l'enthalpie en fonction de la durée du vieillissement.

L'étude de l'effet du vieillissement physique par DSC fait apparaître un pic endothermique qui vient se superposer au saut de la capacité calorifique. En effet, ce dernier est associé au phénomène du vieillissement physique (relaxation enthalpique), où l'on observe l'augmentation de l'amplitude de ce pic (figure IV.38). En divisant la quantité dH/dt par la vitesse de chauffage $b=dT/dt$ on obtient le rapport dH/dT représentant la capacité calorifique C_p . On peut conclure donc, que la capacité calorifique passe par un maximum d'autant plus prononcé que le vieillissement physique est important. La figure IV.38 montre un léger décalage du maximum de ce pic vers les hautes températures. Il passe de 63°C pour un PLA non vieilli à 67°C environ pour le PLA vieilli pendant 16h. D'après la plupart des auteurs une telle évolution du pic endothermique associé à la relaxation structurale, s'explique par la diminution de la mobilité des chaînes macromoléculaires.

Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude de l'influence des changements morphologiques et conformationnels sur les propriétés diélectriques du PLA à travers l'étude de leurs mobilités moléculaires. La relaxation structurale appelée aussi vieillissement physique et le recuit caoutchoutique ont été réalisés dans ce travail sur des échantillons du polylactide (PLA) par la méthode d'Analyse Enthalpique Différentielle DSC qui permet de détecter les effets thermiques se produisant lors d'une transformation ou d'une évolution structurale.

L'effet du recuit caoutchoutique sur le PLA a été étudié par DSC. Cet effet se manifeste par le saut de la capacité calorifique aux alentours de la transition vitreuse qui décroît pour des longues durées de recuite et qui se décale vers les hautes températures.

Nous avons effectué l'étude du vieillissement physique sur le PLA par DSC. Ce phénomène se manifeste sous forme d'un pic endothermique qui devient de plus en plus prononcé lorsque la durée du recuit vitreux augmente, ce qui a pour conséquence d'augmenter l'enthalpie puisqu'elle est issue de l'aire sous le pic endothermique. On a remarqué que pour les courtes durées de vieillissement, la vitesse d'accroissement de l'enthalpie est plus faible que celle observée dans le cas des longues durées, donc plusieurs mécanismes comme le changement de conformation ainsi que le concept d'enchevêtrement prennent place pendant les durées de vieillissement étudiées. 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, Vu l'utilisation du PLA dans le domaine médicale (les dispositifs de fixation osseuse, prothèse, suture...), il est très intéressant de connaître le comportement du matériau dans des températures proches de celles *in vivo*. Nous avons étudié le vieillissement physique à 38°C qui apparaît sur les diagrammes DSC sous forme d'un pic endothermique de plus en plus prononcé que la durée du recuit augmente. Ce phénomène est lié à la recouvrance de la relaxation structurale. Les enthalpies associées, de même que les maximums des pics, augmentent lorsque le temps de vieillissement augmente.

Notre étude nous a permis de mettre en évidence l'effet du vieillissement physique et le recuit caoutchoutique sur le comportement du PLA en fonction du double paramètre temps-température. Nous pourrions par la suite faire une étude en vue de caractériser les modes de relaxation à basses et à très hautes températures et sous différentes atmosphères biologiques notamment (acidité, photosensibilité,...).

المخلص :

PLA عبارة عن بوليستر أليفاتي يتم تصنيعه عموماً إما عن طريق التكتيف أو البلمرة. إنه بوليمر قابل للتحلل الحيوي بخصائص لدن بالحرارة ومعامل عالي ومقاومة. بالنظر إلى استخدام PLA في المجال الطبي (أجهزة تثبيت العظام ، الأطراف الصناعية ، الغرز ، إلخ) ، من المثير للاهتمام معرفة سلوك المادة في درجات حرارة قريبة من تلك الموجودة في الجسم الحي. نحن مهتمون بهذا العمل لدراسة التنقل الجزيئي في عديد حمض اللبنيك الذي يحدث أثناء استعادة المحتوى الحراري وتليين المطاط. للقيام بذلك ، درسنا تطور الخصائص المختلفة لعديد اللاكتيد كدالة لدرجة الحرارة: استرخاء المحتوى الحراري والتبلور. يمكن الوصول إلى هذه المعلمات من خلال طريقة تحليل المحتوى الحراري التفاضلي (DSC). تمت دراسة تأثير الظروف التجريبية على مخططات DSC الحرارية لعينات جيش التحرير الشعبي الصيني. لقد اخترنا كتلاً من نفس الترتيب لتلك المطبقة في مجال البوليمرات. انتقلنا بعد ذلك إلى دراسة تبلور عديد اللاكتيد لفترات مختلفة من تليين المطاط ، مما سمح لنا بالعودة إلى معدلات التبلور المقابلة

الكلمات المفتاحية: عديد حمض اللبنيك - تحليل المحتوى الحراري التفاضلي - استرخاء المحتوى الحراري

Résumé :

Le PLA est un polyester aliphatique synthétisé généralement soit par condensation, soit par polymérisation. C'est un polymère biodégradable aux propriétés thermoplastiques, de module et de résistance élevés. Vu l'utilisation du PLA dans le domaine médicale (les dispositifs de fixation osseuse, prothèse, suture,...), il est très intéressant de connaître le comportement du matériau dans des températures proches de celles in vivo. Nous nous intéressons dans ce travail à étudier la mobilité moléculaire dans le Polylactide (PLA) qui se manifeste lors de la recouvrance enthalpique et le recuit caoutchoutique. Pour se faire nous avons étudié l'évolution de différentes propriétés du polylactide en fonction de la température : relaxation enthalpique et cristallisation. Ces paramètres sont accessibles pour la méthode d'analyse enthalpique différentielle (DSC). L'influence des conditions expérimentales sur les thermogrammes DSC est étudiée pour des échantillons de PLA. Nous avons choisi des masses de même ordre de celles appliquées dans le domaine des polymères. Nous avons ensuite procédé à une étude de la cristallisation du polylactide pour différentes durées de recuit caoutchoutique, ce qui nous a permis de remonter aux taux de cristallinité correspondant.

Mots clés : Polylactide (PLA), Analyse enthalpique différentielle (DSC), La relaxation enthalpique

Abstract :

PLA is an aliphatic polyester generally synthesized either by condensation or by polymerization. It is a biodegradable polymer with thermoplastic properties, high modulus and resistance. Given the use of PLA in the medical field (bone fixation devices, prostheses, sutures, etc.), it is very interesting to know the behavior of the material in temperatures close to those in vivo. We are interested in this work to study the molecular mobility in Polylactide acid (PLA) which occurs during enthalpy recovery and rubber annealing. To do this, we studied the evolution of different properties of polylactide as a function of temperature: enthalpy relaxation and crystallization. These parameters are accessible for the Differential Scanning Calorimetry (DSC) method. The influence of experimental conditions on DSC thermograms is studied for PLA samples. We have chosen masses of the same order of those applied in the field of polymers. We then proceeded to a study of the crystallization of polylactide for different durations of rubber annealing, which allowed us to go back to the corresponding crystallinity rates.

Keywords: Polylactide acid (PLA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), enthalpy relaxation