

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté : Facultés des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des procédés
Laboratoire de domiciliation : Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN)

THÈSE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT

Domaine : Génie des procédés **Filière :** Génie des procédés
Spécialité : Génie des procédés
Présentée par
BOUDAOU D Naila

Intitulée

**Synthèse et préparation des mélanges de poly (L-acide lactique)
et de poly (méthacrylate de méthyle) : étude de leur dégradation
hydrolytique**

Soutenue le : 24/01/ 2019

Devant le Jury composé de:

Nom et Prénom	Grade		
Mr. AFFOUNE Abed Mohamed	Prof.	Univ. de Guelma	Président
Mr. SATHA Hamid	Prof.	Univ. de Guelma	Encadreur
Mr. OTMANI Amara	Prof.	Univ. de Skikda	Examineur
Mr. CHETTIBI Mohamed	Prof.	Univ. d'Annaba	Examineur
Mr. BENOUNIS Messaoud	Prof.	Univ. de Khenchla	Examineur
Mr. BORDJIBA Tarik	M/C-A	Univ. de Guelma	Examineur

Année Universitaire : 2018/2019

Sommaire.....	I
Remerciements.....	VI
Liste des Figures.....	VIII
Liste des Tableaux.....	XI
Nomenclature	XII
INTRODUCTION GENERALE.....	1

Partie théorique

Chapitre I: Etude bibliographique

1. Les matériaux polymères biodégradables.....	7
1.1.Généralité sur la biodégradation.....	7
1.2.Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables.....	10
1.2.1.Polymères issus de la pétrochimie.....	10
1.2.2.Polymères issus d'agro-ressources.....	10
1.2.3.Polymères issus d'origine microbienne.....	10
1.2.4.Polymères issus des biotechnologies.....	11
1.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation.....	11
1.3.1.Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation.....	11
1.3.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation	11
1.3.3.Structure et propriétés des polymères.....	12
1.3.4.Condition de transformation et additifs incorporés dans le polymère.....	12
2.Le poly(acide lactique) (PLA).....	13
2.1.Généralités.....	13
2.2.Synthèse du PLA.....	14
2.2.1.Polycondensation de l'acide lactique.....	15
2.2.2.Polymérisation par ouverture de cycle de lactide -ROP-.....	16
2.3.Propriétés physiques.....	18

2.3.1.La densité.....	19
2.3.2.La solubilité.....	19
2.4.Propriété optique.....	19
2.5.Propriétés thermiques et microstructure.....	21
2.5.1.Transition vitreuse.....	22
2.5.2.Température de fusion.....	23
2.5.3.Taux de cristallinité.....	23
2.6.Propriétés mécaniques.....	24
2.6.1.Thermostabilité.....	25
2.7.Type de dégradation.....	25
2.7.1.Dégradation hydrolytique.....	25
2.7.2.Dégradation oxydative.....	26
2.7.3.Dégradation thermique.....	27
2.7.4.Autres facteurs influent la dégradation.....	28
2.8.Transformation.....	28
2.9.Applications du PLA.....	28
3. Le poly(méthacrylate de méthyle).....	29
3.1.Définition.....	29
3.2.Structure du PMMA.....	30
3.3.Préparation du poly(méthacrylate de méthle).....	30
3.4.propriétés du PMMA.....	32
3.4.1.propriétés physiques.....	32
3.4.2. propriétés mécaniques.....	32
3.4.1.propriétés thermiques.....	33
3.4.2. propriétés chimique.....	33
3.5.Dégradation du PMMA	33

3.5.1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte.....	34
3.5.2. Dégradation thermique du PMMA sous air.....	34
4. Les mélanges polymères.....	35
4.1. Définition.....	35
4.2. Les types de mélange de polymères.....	35
4.2.1. Mélanges de polymères non miscibles.....	36
4.2.2. Mélanges de polymères partiellement miscibles.....	36
4.2.3. Mélanges de polymères miscible.....	36
4.3. Morphologie des mélanges non miscibles.....	36
4.4. Cristallisation des mélanges de polymères.....	37
4.5. Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères.....	37
4.5.1. L'extrudeuse.....	38
4.5.2. Extrudeuse à double vis.....	39
4.5.3. Plastographe brabender.....	40

Partie pratique

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

1. Matériaux utilisés.....	48
2. Préparation des mélanges polymères.....	49
3. Protocole expérimentale.....	50
4. Préparation des films polymères.....	52
5. Techniques de caractérisation des formulations.....	54
5.1. Analyse spectrale.....	54
5.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	54
5.1.2. Diffraction des rayons X.....	54
5.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	55

5.2.Analyse chromatographique -GPC-.....	55
5.2.1.Principe.....	56
5.2.2.Cycle d'analyse.....	57
5.2.3.Appareillage et caractéristiques.....	58
5.3.La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	59
5.3.1.Principe.....	60

Chapitre III : Caractérisation des mélanges PLLA/PMMA

1.Résultats de l'étude thermomécanique.....	65
2.Analyse spectrale.....	69
2.1.Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier (IR-TF).....	69
2.2.La diffraction des rayons X.....	74
2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	75
3.Analyse chromatographique.....	76
3.1.La modification des paramètres moléculaires.....	76
4.Analyse thermique.....	78

Chapitre IV: Etude de la dégradation hydrolytique

1.Etude de la dégradation hydrolytique.....	83
1.1.Préparation des films.....	83
1.2.Les essais d'hydrolyse.....	83
2.Caractérisation.....	84
2.1.Chromatographie sur gel perméable (GPC).....	84
2.2.La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	84
2.3.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	85
3.Résultats et discussions.....	85
3.1.Modification de l'aspect lors de l'hydrolyse.....	85

3.2.Modification des paramètres moléculaires des matériaux hydrolysé..	87
3.3.Caractérisation thermique des échantillons dégradés.....	91
3.4.Observations morphologiques.....	96
4.Conclusion.....	98
CONCLUSION GENERALE.....	102
PERSPECTIVES	104

ANNEXES

RESUME

ABSTRACT

Remerciements

Je fais partie des personnes qui croient qu'il n'y a de force ni de puissance que par Dieu. Cela étant, je commence par le remercier d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire des Silicates, Polymères et Nano composites (LSPN) à la Faculté des Sciences de la Technologie, Université 8 mai 1945 Guelma, Algérie, en collaboration avec le service des matériaux polymères et composites (SMPC) à l'université de Mons, Belgique.

Mes Premiers remerciements sont destinés à mon directeur de thèse, Monsieur **Hamid SATHA** professeur au département de Génie des procédés à la Faculté des Sciences de la Technologie de l'Université 8 mai 1945, Guelma et Directeur du laboratoire LSPN, qui m'a guidée et conseillé durant la réalisation et la rédaction de cette thèse, qui m'a fait partager leur vision et leur motivation pour la recherche.

Je remercie vivement monsieur le professeur **Philippe Dubois** le responsable du service (SMPC) pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier du fond du cœur l'ensemble des membres du Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC) : Jean-Marie Raquez, Samira Benali, Rosica Mincheva, Giada Lo Re pour l'intérêt qu'ils m'ont porté à ma thèse. Je les remercie pour leur disponibilité (malgré la distance), nos discussions scientifiques, leur soutien et leur confiance...j'ai beaucoup appris à ses côtés et je vous en suis reconnaissante.

Je remercie également le professeur BOUHLAL Said pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères MultiPhasiques (LMPMP), département de Génie des procédés, université de Ferhat ABBAS (UFA) Sétif. Et je remercie également leurs équipes du laboratoire en particulier Seifeddine FENNI.

J'adresse mes remerciements à monsieur le président de jury Monsieur AFFOUNE Abed Mohamed professeur à l'université de Guelma pour l'honneur qu'il

me fait de présider le Jury de ma thèse de doctorat. Je tiens à remercier aussi tous les membres de jury Monsieur OTMANI Amara professeur de l'université de Skikda, Monsieur CHETTIBI Mohamed professeur de l'université d'Annaba, Monsieur BENOUNIS Messaoud professeur de l'université de Khenchla et Monsieur BORDJIB Tarik maître de conférence A de l'université de Guelma pour avoir acceptés d'être examinateurs et pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury.

Mes remerciements s'adressent également à madame BENHAMIDA Aida professeur de l'université de Guelma et madame GUESSOUM Melia membre du Laboratoire des Méthodes Physico-Chimique d'Analyse (LMPCA), département de génie des procédés, université de Sétif pour sa gentillesse.

Je tiens aussi à remercier mes collègues du LSPN : LAYACHI Abdelhak, KOUADRI Imane, HSSAINIA Abdelghani, KHLALFA Assia, BENGHOURNA Nadjatte, MEKHLOUF Azzedine, TAIBI Ahmed, GUARSELLAH Azzedine pour leurs aides et encouragements. Je souhaite bon courage à tous les doctorants de LSPN pour la finalisation de leurs thèses.

Je remercie également très sincèrement, mes amis, BOUDEKHANA Nihed, DERDOUR Karima, BELBALI Assia, CHENOUF Merièm, GRINE Wassila, HADJADJI Narimène pour toutes leurs aides, leurs soutiens et leurs amitiés.

Réaliser ce travail n'aurait pas été possible sans ma famille. Je souhaite remercier mon mari BOUAINE Abderrezzak, ma belle fille Rahaf et mon joli fils Yazen, mon père et ma mère qui ont été toujours là pour moi, ainsi que ma sœur Sabrina et mes frères Abdelkader, Ahmed, Abdeslam, et leurs femmes respectives Soumia, Saida, Imane et toutes la famille BOUDAOUUD et BOUAINE pour leurs soutiens et leur confiances.

Liste des Figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1. Processus impliqués lors de la biodégradation	9
Figure I.2. Voies de synthèse du PLA	14
Figure I.3. Formation de PLA par estérification	15
Figure I.4. Enantiomère d'acide lactique	15
Figure I.5. Enantiomère de Lactide	16
Figure I.6. Mécanisme insertion-coordination par ROP	17
Figure I.7. Réaction de Trans-estérifications	18
Figure I.8. La transmission en fonction de la longueur d'onde pour LDPE, PLA (98% L-lactide), Cellophane, PS et PET	20
Figure I.9. DSC du PLLA pur affichant la transition vitreuse, la cristallisation à froid, la cristallisation de préfusion et la fusion	22
Figure I.10. Hydrolyse du PLA	25
Figure I.11. Mécanisme standard de thermo-oxydation	26
Figure I.12. Schématisation du mécanisme d'oxydation	27
Figure I.13. méthacrylate de méthyle	30
Figure I.14. Polymérisation radicalaire du MMA	31
Figure I.15. Dépolymérisation du PMMA en monomères	34
Figure I.16. Evolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible	37
Figure I.17. Schéma d'une extrudeuse mono vis (fabrication des tuyaux)	38
Figure I.18. Extrudeuse à double vise	39

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Figure II.1. Granule du PLLA	48
Figure II.2. Granule du PMMA	49

Figure II.3. L'Ultranox 626A.....	49
Figure II.4. Plastographe de type Brabender.....	51
Figure II.5. Broyeur de type Brabender.....	53
Figure II.6. Presse manuelle de type POLYLAB.....	53
Figure II.7. Séparation des macromolécules selon leur volume hydrodynamique.....	57
Figure II.8. Schématisation du fonctionnement d'une GPC.....	57
Figure II.9. GPC de type Agilent 1200.....	59
Figure II.10. Cellule de mesure d'une DSC.....	60
Figure II.11. DSC Q2000 de type TA instrument.....	61

Chapitre III : Caractérisations des mélanges PLLA/PMMA

Figure III.1. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PLLA.....	65
Figure III.2. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PMMA.....	66
Figure III.3. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) des différentes formulations.....	66
Figure III.4. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PLLA avec 0.3 % d'Ultranox.....	67
Figure III.5. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PMMA avec 0.3 % d'Ultranox.....	68
Figure III.6. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) des différentes formulations avec 0.3 % d'Ultranox.....	68
Figure III.7. Spectre infrarouge du PLLA pur.....	69
Figure III.8. Spectre infrarouge du PLLA +0.3%Ultranox.....	70
Figure III.9. Spectre infrarouge du PMMA.....	70
Figure III.10. Spectre infrarouge du PMMA avec 0.3%Ultranox.....	71
Figure III.11. Spectre infrarouge du PLLA30/PMMA70 avec et sans 0.3% Ultranox.....	72
Figure III.12. Spectre infrarouge du PLLA50/PMMA50 + 0.3% Ultranox.....	73
Figure III.13. Spectre infrarouge du PLLA50/PMMA50 avec et sans 0.3% Ultranox.....	73

Figure III.14. Les spectres DRX du PLLA/PMMA (0/100), PLLA/PMMA (30/70), PLLA/PMMA (50/50), PLLA/PMMA (70/30), PLLA/PMMA (100/0).....	75
Figure III.15. Microscopie électronique à balayage de la surface des matériaux (A) PLLA pur (B) PLLA70/PMMA30 (C) PLLA30/PMMA70	76
Figure III.16. Les courbes de SEC des mélanges PLLA/PMMA.....	77
Figure III.17: les courbes DSC du (•) PLLA/PMMA (0/100); (□) PLLA/PMMA (30/70); (*) PLLA/PMMA (50/50); (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0).	79

Chapitre IV : Etude de la dégradation hydrolytique

Figure IV.1. Un dessiccateur.	84
Figure IV.2. Changements de l'aspect visuel des échantillons à différents moments d'hydrolyse pour les mélanges purs de PLLA, de PMMA pur et de PLLA / PMMA.....	86
Figure IV.3. Courbes SEC des mélanges de PLLA / PMMA pendant la dégradation hydrolytique à un moment prédéterminé.....	89
Figure IV.4. Analyses DSC de (A) PLLA / PMMA (0/100); (B) PLLA / PMMA (30/70); (C) PLLA / PMMA (50/50); (D) PLLA / PMMA (70/30); (E) PLLA / PMMA (100/0) avant (trait plein) et après (trait pointillé court) la dégradation hydrolytique.	91
Figure IV.5. Évolution de la Tg en fonction du temps d'hydrolyse pour le PLLA pur (rouge) et les mélanges PLLA / PMMA 0/100 (vert), 30/70 (bleu), 50/50 (violet), 70/30 (rose) (premier passage: 10 ° C / min).....	94
Figure IV.6. Cristallinité des échantillons en fonction du temps hydrolytique (premier passage 10 ° C / min).	95
Figure IV.7. Micrographies MEB de PLLA pur, PLLA70 / PMMA30, PLLA30 / PMMA70.	97

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

<u>Tableau I.1.</u> Définitions d'un plastique biodégradable.	8
<u>Tableau I.2.</u> Principaux polymères biodégradables	11
<u>Tableau I.3.</u> Attribution de bande de crête à la spectroscopie infrarouge pour le PLA.	21
<u>Tableau I.4.</u> Comparaison des propriétés de plusieurs polymères commerciaux synthétiques avec le PLA.	24

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

<u>Tableau II.1.</u> Les différentes quantités du mélange PLLA/PMMA.	51
<u>Tableau II.2.</u> Les différentes quantités du mélange PLLA/PMMA avec 0.3% d'Ultranox.	52

Chapitre III : Caractérisations des mélanges PLLA/PMMA

<u>Tableau III.1.</u> Paramètres SEC des mélanges PLLA/PMMA.	78
<u>Tableau III.2.</u> Propriétés thermiques et cristallinité des mélanges PLLA / PMMA.	79

Chapitre IV : Etude de la dégradation hydrolytique

<u>Tableau IV.1 :</u> Paramètres SEC des mélanges PLLA / PMMA pendant la dégradation hydrolytique	90
<u>Tableau IV.2.</u> Propriétés thermiques et cristallinité des mélanges PLLA / PMMA avant la dégradation hydrolytique.	93

Nomenclature

- PLLA** : poly (L- acide lactide)
- PMMA** : poly (méthacrylate de méthyle)
- IFTR** : la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
- DRX** : diffraction des rayons X
- GPC** : la chromatographie par perméation de gel
- DSC** : l'analyse enthalpique différentielle
- MEB** : Microscopie électronique à balayage
- PCL** : poly(ϵ -caprolactone)
- PBSA** : poly(butylène succinate adipate)
- PEA** : poly(ester amide)
- PBAT** : poly(butylène adipate téréphtalate)
- PHA** : poly(hydroxyalcanoates)
- PHB** : poly(hydroxybutyrate)
- PHBV** : poly(hydroxybutyrate(co(hydroxyvalyrate)
- PDLA** : poly(D-acide lactide)
- ROP** : polymérisation par ouverture de cycle
- UV** : ultra-violet
- PET** : poly(téréphtalate d'éthylène)
- PS** : polystyrène
- LDPE** : polyéthylène basse densité
- T_g** : température de transition vitreuse
- T_{cc}** : température de cristallisation froide
- T_m, T_r** : température de fusion
- T_{f0}** : La température de fusion d'un cristal de taille infinie
- ΔH_s** : L'enthalpie liée à la surface de base des cristallites
- l** : L'épaisseur des lamelles cristallines
- ΔH_{f0}** : L'enthalpie de fusion pour un cristal de polymère.

χ_c : Le degré de cristallinité

ΔH_c : L'enthalpie de cristallisation à froid

ΔH_m : L'enthalpie de fusion

ΔH_m^0 : L'enthalpie de fusion par gramme d'unité récurrente du cristal parfait de taille infinie

\overline{M}_n : La masse moléculaire moyenne en nombre

\overline{M}_w : La masse moléculaire moyenne en poids

IP : L'indice de polydispersité

C_p : La chaleur spécifique

Introduction générale

Introduction générale

L'attractivité des matériaux polymères issus de ressources renouvelables augmente continuellement en raison de la prise de conscience environnementale de la société.

Dans ce contexte, le Poly (acide lactique) (PLA) a reçu une grande attention des recherches académiques et industrielles, car il est un polyester thermoplastique biodégradable et bioabsorbable dérivé entièrement de la biomasse renouvelable, comme le blé, le maïs, le riz et la betterave à sucre. Ce biopolymère est déjà utilisé avec succès à l'application médicale ou d'emballage. De plus en plus, les investigations PLA élargissent la portée de ce polymère prometteur à des applications à long terme.

Néanmoins, certaines propriétés du PLA telles que la durabilité et la résistance thermique à la déformation sont nécessaires pour les applications de grande valeur. Le mélange est généralement considéré comme un moyen économique et pratique d'obtenir des produits ayant des propriétés améliorées. Il a été largement utilisé pour le contrôle de la biodégradation et pour améliorer la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques de certains polymères. Dans les études récentes, le PLA a été mélangé avec des polymères biodégradables et non biodégradables.

Certains de ces mélanges étaient miscibles ou non miscibles, et des agents de compatibilité étaient souvent nécessaires pour améliorer leur compatibilité. Outre ces polymères, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) était un polymère important en raison de ses bonnes propriétés physiques et chimiques, telles qu'une température de transition vitreuse élevée, une transparence élevée et une stabilité à long terme.

Le mélange de PLA et de PMMA a suscité un intérêt considérable ; et ces mélanges peuvent être utilisés comme matériaux de base dans de nombreuses applications. Zhang et al [1] ont étudié la miscibilité et la structure de phase des mélanges binaires de PLA / PMMA. Ils ont découvert que le poly (D, L-lactide) amorphe était miscible avec le PMMA en solution / précipitation et que la cristallisation du PLA était bien limitée par le PMMA amorphe dans le mélange PLA / PMMA semi cristallin. Samuel et al [2] ont étudié la miscibilité des mélanges de

PLLA / PMMA préparés par des techniques de moulage par solvant et d'extrusion. Ils rapportent que les mélanges de PLLA / PMMA moulés par solvant à partir du chloroforme restent immiscibles et que les mélanges de PLLA / PMMA traités par extrusion à double vis sont miscibles ensuite.

Très récemment, les études de Bouzouita et al [3] sur les matériaux à base de polylactide pour les applications automobiles ont démontré que les mélanges PLLA / PMMA étaient une stratégie efficace pour augmenter considérablement la ductilité et la résilience des matériaux, grâce à l'ajout du modificateur d'impact sans modifier les propriétés thermiques de la matrice PLLA / PMMA.

Cependant, la fin de vie et les effets négatifs possibles de la fragmentation des plastiques (bio)dégradables soulèvent des préoccupations environnementales importantes, notamment en océanographie, en biologie marine et en eau douce. Avec plus de 5 300 grades de polymères synthétiques disponibles dans le commerce, le très jeune domaine des (micro) plastiques pour la recherche marine et d'eau douce est demandé pour des études sur leur impact sur le milieu marin avant leur mise sur le marché.

Par conséquent, l'étude de la (bio) dégradation de certains matériaux polymères très prometteurs (par exemple des mélanges de PLA / PMMA) présente un intérêt particulier avant toute application pratique. Jusqu'à présent, une seule étude, publiée par Shirahase et al [4] a évalué la dégradation hydrolytique des mélanges amorphes PLA / PMMA préparés en utilisant un broyeur à deux cylindres en solution alcaline (pH=12). Il a été trouvé que la vitesse de dégradation hydrolytique du mélange est largement contrôlée par la teneur en PMMA, tandis que seul le PLA a été hydrolyse et élué dans la solution alcaline. Cependant, les sources d'eau naturelles présentent un pH d'environ 6 à 9 et des valeurs de pH supérieures à 9,5 ou 10, comme l'étude de Shirahase et al, sont considérés comme indésirables dans les bassins aquacoles.

Par conséquent, et pour établir les connaissances déjà disponibles, l'objectif principal de ce travail de thèse est d'étudier le comportement de dégradation hydrolytique des mélanges PLLA / PMMA dans une solution tampon de pH neutre (7.24) et étudié l'effet du PMMA sur le vieillissement du PLLA. Cette étude devrait permettre d'approfondir la compréhension de la dégradation hydrolytique des

mélanges PLLA / PMMA utilisés pour des applications durables comme les textiles, les intérieurs automobiles et l'électronique avant d'étudier l'impact très complexe de ces microplastiques PLLA / PMMA dans l'environnement marin ou dans l'eau douce.

Cette thèse est organisée en quatre chapitres :

Le premier chapitre consiste en un état de l'art des recherches sur le PLLA ainsi qu'une présentation générale des principaux polymères biodégradables ainsi que les propriétés d'hydrolyse de ces matériaux sont détaillées.

Le deuxième chapitre est consacré à la caractérisation initiale des matériaux étudiés et le protocole de préparation de mélange PLLA/PMMA, ainsi que la présentation des méthodes expérimentales utilisées pour le développement de nos travaux tel que : la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IFTR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), les chromatogrammes de perméation de gel (GPC) et la calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

Le troisième chapitre est dédié aux résultats expérimentaux et leur discussion et interprétation.

Le quatrième chapitre représente l'étude de la dégradation hydrolytique du mélange PLLA/PMMA dans une solution tampon de pH = 7.24 durant 38 jours à une température de 60 °C.

Enfin, Une conclusion générale reprend les principaux résultats et des perspectives de développements futurs.

Références bibliographiques

- [1] **G hang, J. Zhang, X. Zhou, D. Shen.** Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(vinylpyrrolidone). *J Appl Polym Sci*; 88(4):973–979 (2003).
- [2] **A. Bouzouita, C. Samuel, D. Notta-Cuvier, J. Odent, F. Lauro, P. Dubois et al.** Design of highly tough poly(l -lactide)-based ternary blends for automotive applications. *J Appl Polym Sci*; 133(19):1–9 (2016).
- [3] **C. Samuel, J-M. Raquez et P. Dubois,** PLLA/PMMA blends: A shear-induced miscibility with tunable morphologies and properties?, *Polymer* 54:3931–3939 (2013).
- [4] **T. Shirahase, Y. Komatsu, Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita.** Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(l-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer (Guildf)*; 47(13):4839–4844 (2006).

Partie théorique

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Introduction

Cette partie bibliographique traite plusieurs domaines spécifiques, pour en simplifier la lecture, une liste non exhaustive des principaux polymères biodégradables est dressée. Le polylactide a été décrit en détaillant les différentes voies de synthèse chimique, ses principales propriétés mécaniques, physique et thermiques et l'étude de son vieillissement hydrolytique, oxydative et thermique.

1. Les matériaux polymères biodégradables

1.1. Généralités sur la biodégradation

Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, le secteur des matériaux plastiques et en particulier celui de l'emballage, dépendant essentiellement des ressources fossiles, doit trouver une alternative à ces matières premières conventionnelles. Pour tenter de résoudre le problème de la maîtrise des déchets plastiques et de leur pollution, une des solutions a consisté en la mise au point dans les années 1980, et même avant, de plastiques dits « biodégradables ». Ces produits ont été commercialisés sous le label « biodégradable » sans aucun support scientifique et l'expérience a montré que la dégradation de ces matériaux accentuait les problèmes de pollution.

À l'heure actuelle, l'intérêt porté aux recherches sur la biodégradation et la biodégradabilité est relancé mais l'échec des années précédentes a entraîné une méfiance vis-à-vis des matériaux véritablement biodégradables. De plus, une vingtaine de normes (européennes et internationales (ISO) concernant la biodégradabilité des matériaux sont dénombrées, selon le milieu de dégradation (eaux douces, mer, sols, compost) et selon le matériau (textile, emballage, plastique, lubrifiant, détergents, médical), ce qui fait que les acteurs participants à la production, la mise en forme, l'utilisation et enfin le traitement de ces matériaux, ne se comprennent pas. Un exemple de ces différents langages est illustré dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Définitions d'un plastique biodégradable [1].

CEN	Plastique biodégradable Un matériau dégradé pour lequel la dégradation résulte d'une action des micro-organismes et dont les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou du méthane et de la biomasse.
ISO472	Plastique biodégradable Un matériau fabriqué pour subir une modification significative de sa structure chimique dans certaines conditions expérimentales qui a pour conséquence la perte de certaines propriétés [...]. Ce changement dans la structure chimique est dû à l'action des micro-organismes.
ASTM	Plastique biodégradable Un plastique dégradé dont la dégradation résulte de l'action de micro-organismes naturellement présents dans le milieu de dégradation tels que les bactéries ou les champignons...

D'une manière générale, un consensus s'est tout de même dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement et la définition suivante semble faire l'unanimité : " un matériau est dit « biodégradable » s'il est dégradé par des micro-organismes. Le résultat de cette dégradation est la formation d'eau, de CO₂ et/ou de CH₄ et, éventuellement, de sous-produits (résidus, nouvelle biomasse) non toxiques pour l'environnement " [2, 3]. Cette définition se retrouve dans au moins 5 normes en vigueur (ISO, CEN).

Plusieurs milieux sont reconnus pour permettre la biodégradation : sol, compost ou autres milieux aquatiques. Les différents microorganismes (champignons et bactéries) présents dans ces différents milieux, produisent des enzymes susceptibles d'hydrolyser les polyesters.

Le processus de la biodégradation se décrit en deux phases [4]. La première est la détérioration du matériau sous l'influence de diverses actions extérieures : mécaniques

comme le broyage, chimiques comme l'irradiation par les ultraviolets ou l'hydrolyse, thermiques comme la phase de pasteurisation en compostage. On parle alors de dégradation abiotique. Durant cette phase, des bactéries, des champignons ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes) peuvent aussi fragmenter le produit. On parle de bio-fragmentation. Cette première phase est très utile car elle a pour effet d'augmenter la surface en contact avec les microorganismes intervenant dans la deuxième phase.

Celle-ci correspond à la biodégradation proprement dite. Des microorganismes attaquent et digèrent le produit, lequel est transformé en métabolites qui sont assimilés par les microorganismes. La dégradation due aux micro-organismes est dite biotique. La biodégradation totale ou bio-assimilation d'un matériau est sa capacité à se minéraliser. Un bilan carbone permet de quantifier cette faculté.

Les deux phases et les deux types de dégradation peuvent être concomitants dans la nature. Ces processus sont illustrés sur la figure I.1.

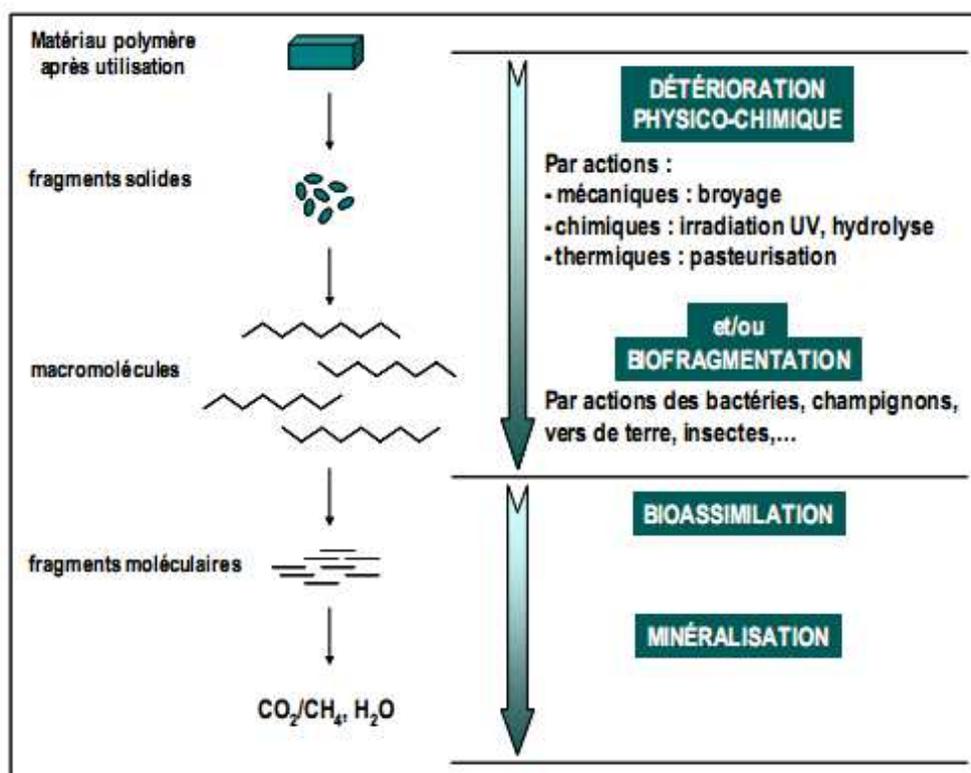


Figure I.1. Processus impliqués lors de la biodégradation

La biodégradation d'un matériau est influencée par de nombreux paramètres qui peuvent dépendre du milieu ou du polymère lui-même : la flore microbienne, la teneur

relative en eau, la température, le pH, le rapport C/N du milieu, la surface de contact spécifique microorganismes/substrat, et le taux de cristallinité, la composition, l'hydrophobie du polymère [5].

1.2. Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables

Il existe quatre grandes familles de polymères biodégradables [6-8], exposées ci-dessous. Des exemples sont répertoriés dans le tableau I.2.

1.2.1. Polymères issus de la pétrochimie

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly(ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

1.2.2. Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères issus de ressources renouvelables, aussi appelés agro (matériaux ou biopolymères, des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro composés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques. Les polysaccharides peuvent être d'origine bactérienne (xanthane...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) Ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques.

1.2.3. Polymères issus d'origine microbienne

Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et, excrétés ou stockés par les microorganismes. Cette famille comprend principalement les poly(hydroxyalcanoates) (PHA), un homopolymère, le poly(hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly(hydroxybutyrate(co(hydroxyvalérate) (PHBV) pour lesquels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable.

1.2.4. Polymères issus des biotechnologies

Ces polymères sont dits issus des biotechnologies car ils sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly(Acide Lactique)) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables.

Tableau I.2. Principaux polymères biodégradables

Polymères issus de ressources Fossiles	PCL, PBA, PBS, PES, PEA, PBSA, PBAT
Polymères issus d'agro-Ressources	Xanthane, Cellulose, Amidon, Chitine, Chitosane, Caséine, Soie, Laine, Gluten, Gélatine, Lignines
Polymères issus d'origine Microbienne	PHB, PHBV
Polymères issus des Biotechnologies	PLA

1.3. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [9]

1.3.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Selon que le matériau est enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature, ces paramètres varient en fonction :

- ✚ de la température qui favorise l'activité bactérienne
- ✚ de la teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes
- ✚ du pH du milieu

1.3.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que :

- le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol)

- la présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu
- la vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau

1.3.3. Structure et propriétés des polymères

La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

- ✓ le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation
- ✓ le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau
- ✓ le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente
- ✓ l'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation

1.3.4. Conditions de transformation et additifs incorporés dans le polymère

Les conditions de transformation (pressions, températures), les additifs incorporés comme plastifiants : les lubrifiants, les matières colorantes, les protecteurs UV... vont donner des matériaux aux caractéristiques différentes induisant des biodégradations différentes.

2. Le poly(acide lactique) (PLA)

Introduction

La prise de conscience sur les méfaits de la pollution engendré par les matériaux polymères issus du pétrole, ainsi que le risque imminent de l'épuisement des ressources pétrolières a permis de développer un nouveau type de matériau, respectueux de l'environnement et disponible en abondance à la surface de la terre.

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels les acides polylactique (PLA) ; se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie, Ces matériaux sont appelés à jouer le même rôle que les polymères classiques dans la majorité de leurs applications et doivent intégrer de nouvelles fonctionnalités. C'est dans ce contexte que le PLA a vu le jour.

2.1. Généralités

Le polyacide lactique (PLA) est souvent présenté comme un nouveau polymère. Il a été synthétisé pour la première fois en 1845 par Théophile-Jules Pelouze suite à la condensation de l'acide lactique [10]. En 1932, W.H. Carothers et al ont développé une méthode de polymérisation de l'acide lactique [11]. Elle fut brevetée par DuPont™ en 1954. Le prix élevé de ce PLA de première génération a limité son utilisation au domaine biomédical. Du fait de sa biocompatibilité, il fût utilisé pour le développement de fil de suture, d'implants, ou de dispositif de relargage médicamenteux. La production biologique d'acide lactique et les avancées de la chimie ont aidé à réduire les coûts et à trouver des applications industrielles [12,13].

Le tournant majeur arrive dans les années 90. Cargill Inc. développe une méthode de polymérisation du PLA par réaction d'ouverture de cycle à partir du dimère lactide [14, 15], permettant l'obtention de haute masse moléculaire. Cette méthode a l'avantage d'être bien adaptée à un développement commercial. De ce fait, en 1997 Cargill Inc. et Dow Chemical company forment une joint-venture Cargill-Dow LLC afin de produire du PLA en grande quantité, sous le nom commercial NatureWorks™. Cette nouvelle disponibilité du PLA associée à l'augmentation de la demande pour des produits plus "verts" et moins dépendants des ressources pétrolières engendre un engouement de la recherche pour ce matériau. Il connaît dès le début des années 2000 un essor considérable.

2.2.1. Polycondensation de l'acide lactique

La synthèse du polyacide lactique s'effectue par estérification (Figure I.3). Néanmoins, celle-ci nécessite de forts taux de conversion afin d'obtenir des masses moléculaires élevées.

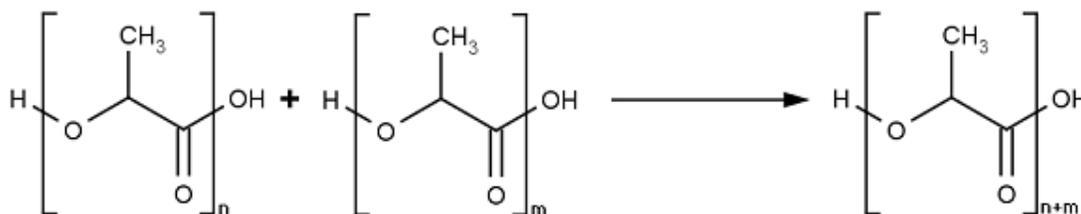


Figure I.3. Formation de PLA par estérification.

L'acide lactique est une molécule chirale composée d'un carbone asymétrique. Il présente donc deux formes énantiomériques [20] : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I.4). L'acide lactique est généralement obtenu par fermentation bactériennes, directement à partir de sucre ou d'amidon, et génère 99,5% d'énantiomère L. Il peut également être obtenu par voie chimique. Sa synthèse produit un mélange racémique composé de 50% de chaque énantiomère.

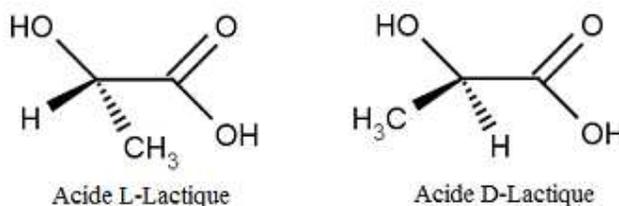


Figure I.4. Enantiomère d'acide lactique

La polycondensation du PLA est un équilibre chimique qui engendre le dégagement d'une molécule d'eau pour chaque monomère réagissant. Le PLA est également fortement hydrolysable, ceci est dû à la présence d'une liaison C-O dans sa chaîne. De ce fait, la production d'eau va limiter l'augmentation de la masse moléculaire au fur et à mesure que la réaction avance par un mécanisme de dépolymérisation-recombinaison et ce, jusqu'à l'état d'équilibre.

De plus, des impuretés telles que l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation des sucres lors de la formation de l'acide lactique peuvent également accélérer la dépolymérisation. Afin d'atteindre des masses moléculaires élevées, il existe plusieurs méthodes. Tout d'abord on peut considérer l'utilisation d'allongeur de chaîne comme par

exemple le diisocyanate [21]. Il permet après avoir atteint l'équilibre réactionnel de combiner entre elles toutes les chaînes de prépolymère contenues dans le milieu réactionnel. Une autre méthode brevetée par Mitsui Chemicals Inc. [22] consiste à éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation par distillation azéotropique afin de faire tendre l'équilibre réactionnel vers la formation de PLA.

2.2.2. Polymérisation par ouverture de cycle de lactide -ROP-

La polymérisation par ouverture de cycle est à ce jour la meilleure méthode de synthèse du PLA et la plus utilisée. Elle permet de contrôler de manière précise la masse moléculaire et donc d'ajuster certaines propriétés [10].

Néanmoins, elle nécessite plusieurs étapes. Il faut préalablement former le dimère lactide qui va jouer le rôle de monomère, mais aussi intégrer diverses étapes de purification dans la chaîne de fabrication. Le lactide est un produit dont la commercialisation est déjà largement développée dans l'industrie chimique et alimentaire. Il ne nécessite donc pas de circuit de fabrication particulier, et ne présente aucun handicap au développement de cette technique en milieu industriel. Il est le dimère cyclique de l'acide lactique et est naturellement composé de deux molécules d'acide lactique.

Il est obtenu par dépolymérisation de PLA de faibles masses moléculaires après polycondensation directe de l'acide lactique. Il présente donc de la même manière que son monomère une chiralité puisqu'il contient deux carbones asymétriques. Il est donc possible d'obtenir trois formes énantiomériques du lactide (Figure I.5), le LL-lactide, le DD-lactide et le LD-lactide également appelé méso-lactide.

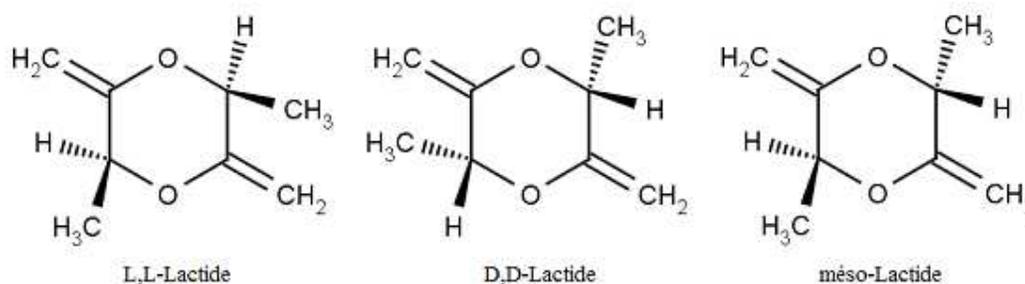


Figure I.5. Enantiomère de Lactide.

Lors de la dépolymérisation, les trois formes de lactides sont obtenues dans des proportions prédictibles. D'après les premières études fournies par Cargill Inc. qui a

développé cette méthode, si l'on considère w_L la fraction massique issue d'acide lactique, L et w_D la fraction massique issue d'acide lactique D dans le polymère initial et après dépolymérisation, on devrait obtenir : w_L^2 de L, w_D^2 de D et $2 w_L w_D$ de méso [23]. La ROP peut se dérouler sous différentes formes : (i) à l'état fondu, (ii) en solution, ou (iii) en masse.

Selon différents mécanismes en fonction du type de catalyseur utilisé : (i) polymérisation cationique, (ii) polymérisation anionique, (iii) par mécanisme d'insertion-coordination [24]. Les catalyseurs les plus souvent utilisés sont des acides de Lewis, sous forme de sels organométalliques, à base d'étain, de zinc ou encore d'aluminium pour les plus cités [11, 25-29]. On trouve également les alcoolates métalliques [25, 30, 31] ou encore des acides simples [32]. L'octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) est le catalyseur le plus utilisé pour la synthèse du PLA par ROP, via le mécanisme d'insertion-coordination (Figure I.6).

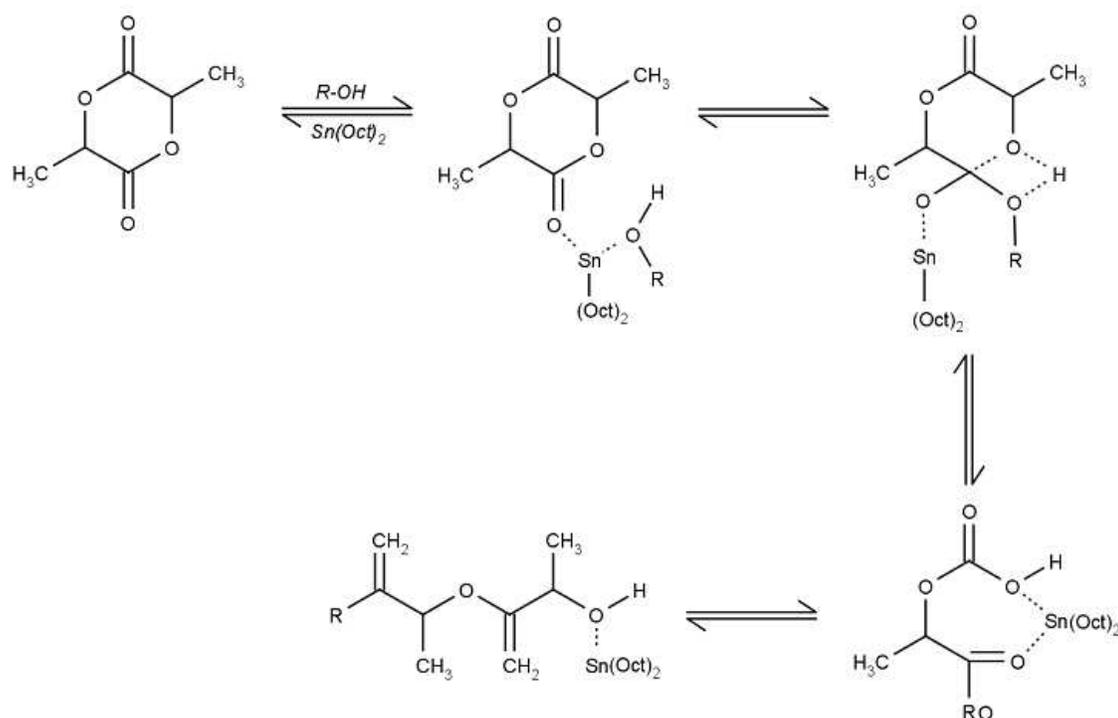
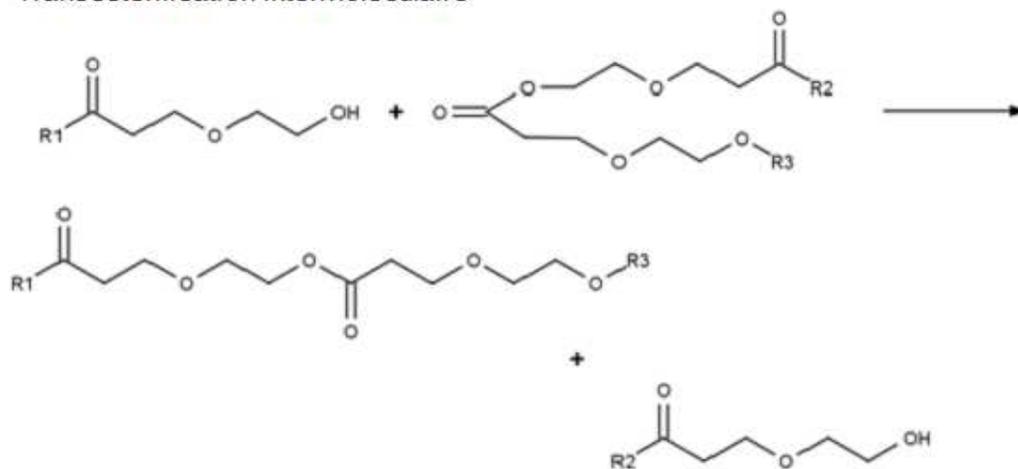


Figure I.6. Mécanisme insertion-coordination par ROP.

Il est important d'être attentif au fait que la réaction d'ouverture de cycle est également une réaction réversible. Elle engendre un phénomène de dépolymérisation causé par les réactions de Trans-estérifications inter-moléculaires et intra-moléculaires, appelées "backbiting" (Figure I.7). Ces réactions sont néfastes à la formation du polymère.

Si elles ne vont pas modifier de manière importante les nombres de chaînes polymères formées, elles vont avoir un rôle majeur sur leur longueur et donc sur la distribution des masses moléculaires. Elles sont donc un facteur limitatif à l'élévation de la masse moléculaire, mais également, à la stabilité thermique du polymère comme nous le verrons plus tard.

Transestérification intermoléculaire



Transestérification intermoléculaire (back-biting)

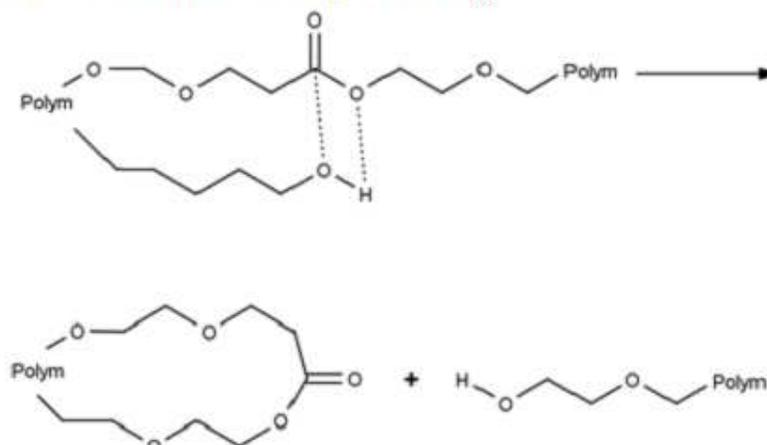


Figure I.7. Réaction de Trans-estérifications

2.3. Propriétés physiques

Les propriétés de PLA dépendent fortement du poids moléculaire [33] et de la stéréochimie, soit la teneur en acide L- et D-lactique [34]. En effet, un homopolymère PLLA ou PDLA peut développer une structure cristalline tandis qu'un polymère atactique dont la

teneur en acide L-lactique est inférieure à 93% reste amorphe. En conséquence, la structure polymère, la forme cristalline ou amorphe, peuvent être à l'origine de la modification des propriétés thermiques, optiques, physiques, mécaniques et barrières du PLA.

2.3.1. La densité

Peu de valeurs de la densité de PLA sont indiquées dans la littérature. Auras et al [35] ont rapporté que la densité de PLLA amorphe était de 1,248, alors qu'elle est de 1,290 pour la PLLA cristalline [36]. NatureWorks LLC donne, selon le type de polymère et la teneur en acide L-lactique, une valeur de densité comprise entre 1,24 et 1,25 pour ses qualités de PLA amorphe [37]. En accord avec ces valeurs, Auras et al. [35] ont mesuré $1,240 \pm 0,002$ pour le poly (98% de L-lactide) et $1,243 \pm 0,002$ pour le poly (94% de L-lactide).

2.3.2. La solubilité

La solubilité du PLA dépend du poids molaire et du degré de cristallinité du polymère. Pour l'énantiopure, le PLA, le chloroforme et d'autres solvants organiques chlorés, le furane, le dioxane, le dioxolane et la pyridine sont de bons solvants. En plus de ces solvants organiques, le PLA non énantiopuré est soluble dans l'acétate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, l'acétone, le xylène, la méthyléthylcétone, le lactate d'éthyle et le diméthylformamide. Cependant, les polymères à base d'acide lactique ne sont pas solubles dans l'eau, l'alcool (par exemple l'éthanol, le méthanol), l'éther isopropylique et les hydrocarbures non substitués (par exemple le cyclohexane, l'heptane) [38].

2.4. Propriété optique

Les propriétés optiques du PLA ont été mesurées. L'indice de réfraction d'un polymère est caractéristique de sa structure et donc, pour PLA, est directement corrélée avec son isotropie. Tsuji et al. [39] a mesuré cet indice à 25°C, à une concentration en PLA de 1 g/L dans du chloroforme de 589 nm à -156° et 156° $\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^3$ pour PLLA et PDLA respectivement. Dans la gamme 190-800 nm, le PLA a été comparé à d'autres films commerciaux standards (figure I.8). Aucun UV n'est transmis par PLA dans une gamme de 190-220 nm (UV-C). Cependant, à partir de 225 nm, la quantité de lumière UV transmise augmente considérablement. Ainsi, à 300 nm, 95% de la lumière UV est transmise. Il semble que PLA transmet moins de UV-C que LDPE mais beaucoup plus UV-B et UV-A que PET et PS.

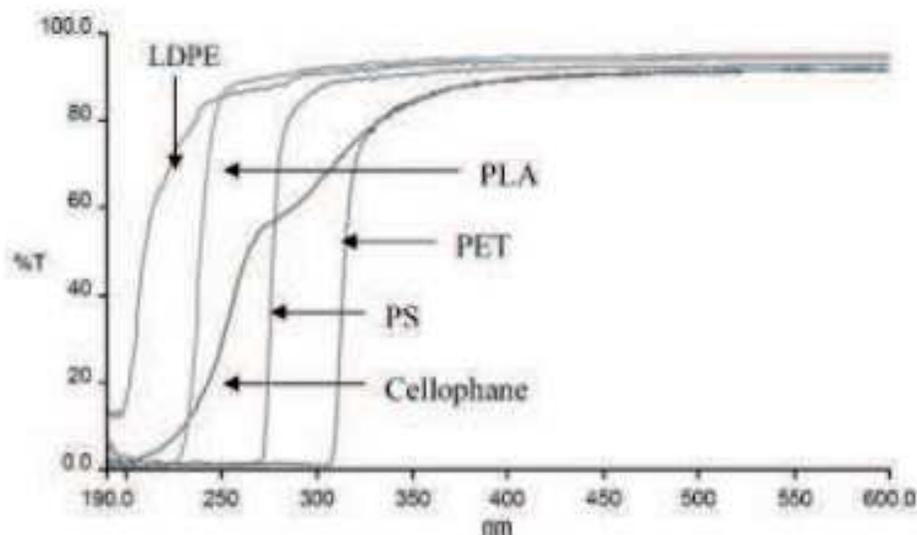


Figure I.8. La transmission en fonction de la longueur d'onde pour LDPE, PLA (98% L-lactide), Cellophane, PS et PET [35].

Le spectre infrarouge du PLA commercial a été déterminé par Fourier Transform Infrared (FT-IR). Le tableau I.3 qui contient des données publiées dans le document de révision d'Auras et al. [35] et par Furukawa et al. [40], résume les principales bandes d'absorption de PLA. Deux bandes sont liées à la phase cristalline et amorphe du PLA (98% d'acide L-lactique) : une bande à 871cm^{-1} qui est affectée à la phase amorphe et une bande à 756cm^{-1} qui est liée à la phase cristalline [35]. Comme le montre le tableau I.3, Furakawa et al. [40] ont montré que d'autres groupes étaient liés à la cristallinité du PLA.

Tableau I.3. Attribution de bande de crête à la spectroscopie infrarouge pour le PLA.

Affectation	Position du pic (Cm ⁻¹)	
	Furukawa et al	Auras et al
-OH étendue		3871
-CH étendue		2997(asym), 2946(sym), 2877
-C=O étendue du carbonyle	1752(C), 1744(A)	1748
-CH₃ bande	1450(asym),1380(sym), 1356(sym,C)	1456
-CH- déformation (bande symétrique et bande asymétrique)	1356, 1265(A)	1382, 1365
-C=O bande		1225
-C-O- étendue	1265,1210(C), 1179,1080	1194, 1130, 1093
-OH bande		1047
-CH₃ mode à bascule		956, 921
-C-C- étendue	1125 1044	926, 868

2.5. Propriétés thermiques et microstructure

Le PLA subit plusieurs transitions de phase pendant une rampe de température en fonction de sa teneur en acide L-lactique, son degré de cristallinité et son procédé de préparation. Un signal DSC typique du PLLA de polyester semi-cristallin est représenté sur la figure I.9. Lors du chauffage à partir de 0°C, le polymère est dans un état vitreux à basse

température, devient caoutchouteux une fois que la transition vitreuse (T_g) est terminée puis cristallise à sa température de cristallisation froide (T_{cc}) et fond en fusion à sa température de fusion (T_m). Après refroidissement, le PLLA cristallise à une température plus élevée que T_{cc} pour un même taux de chauffage et de refroidissement.

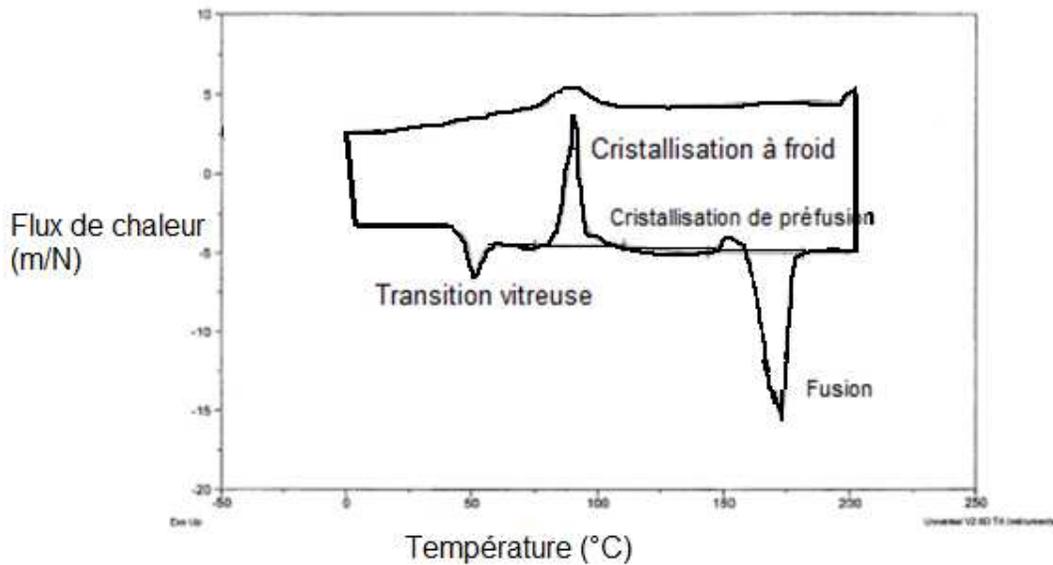


Figure I.9. DSC du PLLA pur affichant la transition vitreuse, la cristallisation à froid, la cristallisation de préfusion et la fusion [41].

La cristallinité du PLA dépend en grande partie de son architecture, c'est-à-dire de la stéréochimie des monomères qui constituent le polymère. Le PLA atactique contenant plus de 93% de l'acide L-lactique est semi-cristallin par opposition au PLA atactique avec l'acide L-lactique entre 50 et 93% qui est amorphe. L'acide D-lactique, en forte proportion, induit certaines imperfections qui empêchent la cristallisation du polymère [35]. La proportion de la phase cristalline varie en fonction de la teneur en acide L-lactique. Plus le pourcentage de L-lactide est élevé, plus les chaînes peuvent être organisées et cristalliser. Ainsi, le degré de cristallinité PLLA peut atteindre 70% [42], alors qu'un PDLLA avec une teneur en acide L-lactique proche de 93% peut cristalliser jusqu'à 45%.

2.5.1. Transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) est la température à laquelle la phase amorphe du polymère passe des états vitreux aux états caoutchouteux. La température de

transition vitreuse du PLA amorphe est comprise entre 55 et 60°C et elle est fonction de la masse moléculaire du PLA et de la stéréochimie. Un pic endothermique est généralement superposé à la transition vitreuse, dont l'intensité dépend de l'histoire thermique.

En dessous de T_g , l'agitation thermique est insuffisante pour permettre le mouvement dans la phase amorphe, elle est à l'état vitreux. Au-dessus de T_g , l'agitation thermique est suffisante pour permettre un mouvement interne de la phase amorphe : elle est à l'état caoutchoutique. La notion de température de transition vitreuse est essentielle pour comprendre le comportement mécanique des polymères semi-cristallins [43].

2.5.2. Température de fusion

La température de fusion d'un PLA semi-cristallin (sans considérer les stéréocomplexes) peut se situer entre $120^\circ\text{C} < T_f < 180^\circ\text{C}$ selon sa masse moléculaire et le taux d'énantiomère D qu'il contient. De façon générale, la température de fusion des polymères semi-cristallins évolue en fonction de l'épaisseur lamellaire cristalline par la relation de Gibbs-Thomson (Équation I-1).

$$T_f = T_{f_0} \left(1 - \frac{2\Delta H_s}{l\Delta H_{f_0}} \right) \quad \text{équation I.1}$$

Avec,

T_{f_0} : La température de fusion d'un cristal de taille infinie ;

ΔH_s : L'enthalpie liée à la surface de base des cristallites ;

l : L'épaisseur des lamelles cristallines ;

ΔH_{f_0} : L'enthalpie de fusion pour un cristal de polymère.

Il est également possible d'analyser les pics de fusion et d'en déduire une distribution en taille des cristallites [44].

2.5.3. Taux de cristallinité

Dans un polymère, la quantité de matière cristallisée par rapport à l'ensemble de la matière représente le taux de cristallinité du polymère. Il peut varier pour un même polymère et dépend principalement de la méthode de cristallisation employée ainsi que de la cinétique de cristallisation. La cristallisation de PLA a été largement étudiée mais la plupart des études ont été réalisées sur PLLA. Le taux de cristallisation du PLLA est plutôt lent et dépend de son

pois moléculaire et sa pureté énantiomérique. Le degré de cristallinité du PLLA dépend fortement du temps de cristallisation et de la température mais peut atteindre 45-70% dans les conditions appropriées.

Le degré de cristallinité (χ_c) est calculé selon l'équation I.2 dans laquelle ΔH_m est l'enthalpie de fusion mesurée, ΔH_c l'enthalpie mesurée de cristallisation à froid et ΔH_m^0 l'enthalpie de fusion par gramme d'unité récurrente du cristal parfait de taille infinie. Cette dernière caractéristique a été estimée à 93 J.g^{-1} pour le PLLA.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad \text{équation I.2}$$

2.6. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA, qui ont été largement étudiées, dépendent du processus de production et de l'état amorphe ou semi-cristallin de l'échantillon. Les propriétés mécaniques du PLA sont voisines de celles de certains polymères de grande diffusion tels que le PS ou le PET

Le PLA amorphe présente un module de traction compris entre 2,05 et 3,25 GPa, La limite élastique et la déformation à la rupture se situent respectivement entre 32 et 68 MPa et entre 3 et 20%. La cristallisation du PLA pur modifie légèrement les propriétés mécaniques. La cristallisation à froid induit une légère diminution de la limite élastique et de la déformation à la rupture.

Tableau I.4. Comparaison des propriétés de plusieurs polymères commerciaux synthétiques avec le PLA [45].

	PET	PS	PLA
Module d'Young (MPa)	2450	3400	3830
Elongation à la rupture (%)	25	2	4
Choc Izod (J/m)	35	28	24
Module en flexion (MPa)	2900	3420	3700

2.6.1. Thermostabilité

La stabilité thermique des polyesters aliphatiques et en particulier du PLA est en règle générale limitée. Ce principe d'instabilité est lié à la liaison C-O très réactive sur sa chaîne principale. Cette même liaison responsable de son instabilité lui confère également ses propriétés de biodégradabilité. En effet, lors de dégradation hydrolytique ou enzymatique, elle sera également le centre d'attaque privilégiée permettant le fractionnement de la chaîne avant assimilation.

Cependant la plupart des études répertoriées ont été menées sur de larges plages de températures, allant jusqu'à la pyrolyse complète du matériau. Peu d'auteurs se sont réellement intéressés à la stabilité thermique dans la fenêtre de températures spécifiques à la mise en œuvre. Les conditions standards de mise en œuvre du PLA se situant entre 180 °C et 230 °C : on identifie trois types de dégradation possibles : hydrolytique, thermique et oxydative.

2.7. Type de dégradation

2.7.1. Dégradation hydrolytique

Le PLA peut absorber jusqu'à 1% d'eau en condition normale de stockage. Il est sujet à l'hydrolyse due à la présence dans sa chaîne d'une liaison C-O polaire capable de réagir avec une molécule d'eau (Figure I.10). Cependant, la chaîne de PLA contient également un groupement méthyle qui la rend plus hydrophobe. Dans des conditions normales, le PLA est donc relativement stable et sujet à de faible dégradation.

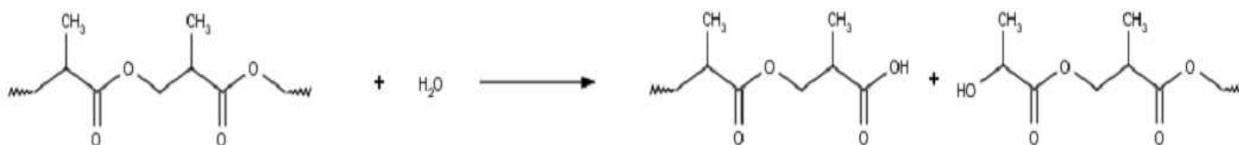


Figure I.10. Hydrolyse du PLA.

Néanmoins, lorsque celui-ci est chauffé au-dessus de sa température de transition vitreuse, l'augmentation du volume libre facilite l'accès des molécules d'eau à la chaîne macromoléculaire et à la liaison C-O. Elle peut être hydrolysée et générer de forte dégradation [46].

2.7.2. Dégradation oxydative

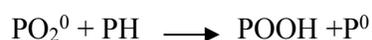
De manière générale, la thermo-oxydation des polymères est caractérisée par la formation d'hydropéroxydes qui, en se décomposant provoquent une scission de la chaîne macromoléculaire et la formation de radicaux qui participent à la propagation de l'oxydation.

Le mécanisme standard de thermo-oxydation peut être décrit en trois étapes :

Amorçage



Propagation



Terminaison



Figure I.11. Mécanisme standard de thermo-oxydation.

L'étape d'amorçage correspond à la décomposition des hydropéroxydes et peut se dérouler selon un mode unimoléculaire ($\delta=1$, $\alpha=2$, $\beta=0$), ou biomoléculaire ($\delta=2$, $\alpha=1$, $\beta=1$). Les étapes de propagation consistent en la création de nouveaux hydropéroxydes permettant de propager et d'accélérer la réaction. Enfin les étapes de terminaison permettent de stopper la propagation de la réaction par recombinaison de radicaux. Le schéma réactionnel est souvent représenté par une boucle fermée, comme présenté Figure I.12, schématisant le caractère auto-accélééré du phénomène d'oxydation.

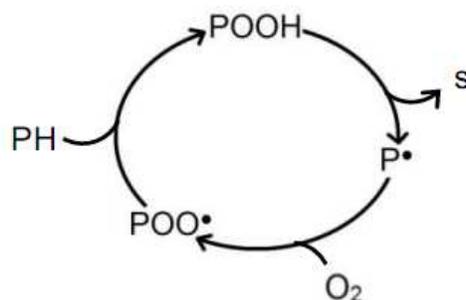


Figure I.12. Schématisation du mécanisme d'oxydation.

On considère que la formation des hydroperoxydes et leur propagation s'effectuent par extraction d'hydrogène (Figure I.12) qui est l'étape qui régit pour la plus grande partie la vitesse globale du processus.

2.7.3. Dégradation thermique

La dégradation thermique est un processus abiotique qui se produit principalement pendant le traitement, et est donc hautement indésirable. D'une manière générale, les polyesters aliphatiques comme le PLA n'ont pas de thermostabilité élevée. Dans ces études, les auteurs se sont intéressés à la dégradation thermique du PLA sous atmosphère inerte. Ils ont procédé à des analyses chromatographiques et spectrométriques poussées, notamment sur les produits volatiles issus de la dégradation. Ils ont ainsi pu identifier ces produits, les quantifier et en déduire le mécanisme de dégradation le plus probable, dans les conditions expérimentales considérées.

Ils observent en majorité la formation des produits suivants :

- ✚ Lactides
- ✚ Oligomères cycliques
- ✚ Acétaldéhydes
- ✚ Monoxydes de carbone
- ✚ Dioxydes de carbone
- ✚ Acides acryliques

2.7.4. Autres facteurs influent à la dégradation

La dégradation thermique peut également être favorisée en présence de groupements actifs en fin de chaînes, de résidus catalytiques, de monomères, dimères ou oligomères, et de toutes autres impuretés (plastifiants, agents nucléants, charges...).

En conséquence, lors de la mise en œuvre du PLA, particulièrement à des températures très supérieures à sa température de fusion, on observe des pertes de masses ainsi que des variations de sa masse moléculaire due à l'équilibre existant entre formation et dégradation dans la réaction de synthèse du PLA.

2.8. Transformation

Le PLA a été traité par une grande variété de méthodes de transformation : extrusion, film extrudé, moulage par extrusion, moulage par extrusion-soufflage, moulage par injection, moulage par étirage-soufflage, thermoformage, moussage et filage de fibres. Un point général à surveiller dans le traitement thermique du PLA est sa susceptibilité à l'hydrolyse thermique.

2.9. Applications du PLA

Le PLA est le polymère biodégradable qui a été aujourd'hui le plus développé commercialement. Le PLA est le polymère le plus mature et polyvalent dérivé d'une source naturelle qui peut être traité par les technologies existantes utilisées pour les polymères à base de pétrole. En ajustant le poids moléculaire et sa copolymérisation avec d'autres polymères, en contrôlant plusieurs facteurs affectant les durées de vie et de dégradation, dont la masse moléculaire, la cristallinité et les additifs, l'adaptation des propriétés du PLA peut être réalisée.

En 2010, le Réseau d'excellence européen sur les polysaccharides (EPNOE) a préparé une vision de la feuille de route de la recherche jusqu'en 2020 axée sur les polysaccharides utilisés dans la structuration des matériaux. Ce rapport a été complété par une étude de marché sur les polymères et produits à base de biomasse revue par Shen et al. [37]. Des applications futures et actuelles ont été rapportées par les deux principaux producteurs de PLA (Natureworks LLC et Purac) à l'horizon 2020. Il apparaît clairement que les secteurs les plus prometteurs sont le textile, l'automobile et le bâtiment, qui nécessitent des produits PLA plus durables.

Le PLA est un thermoplastique prometteur car il est issu des ressources agricoles et possède des propriétés physiques proches de celles des polymères synthétiques. Le PLA est donne un polymère biosourcé de choix pour la valorisation des agroressourcés dans certains domaines industriels. Même si les récentes améliorations de son procédé de fabrication ont permis de diminuer son cout de production, il reste encore cher (environ 4 euro le kilo selon le domaine d'application vise) et présente un inconvénient majeur du a sa faible température de transition vitreuse (problème de stabilité thermique).

C'est pour cela, de nombreuses tentatives ont été faites pour renforcer ce polymère en le mélangeant avec d'autres polymères. Dans notre travail, c'est le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

3. Le poly(méthacrylate de méthyle)

Introduction

Les progrès sociaux ont poussé les artistes à modifier et à renouveler leurs idées, leurs habitudes et leurs modes de travail. Ils se sont détournés des matériaux traditionnels pour s'orienter vers de nouvelles matières : les plastiques.

Parmi les plastiques, les acryliques et plus particulièrement le poly(méthacrylate de méthyle) ou PMMA ont été employés dans la réalisation d'œuvres d'art. C'est dans la création artistique que les poly(méthacrylates de méthyle) et d'autres résines synthétiques ont trouvé leurs lettres de noblesse.

Le PMMA font partie des verres organiques. Ces polymères possèdent une transparence comparable au verre minéral, mais ils sont également recherchés pour leur excellente tenue au vieillissement et leur bonne résistance aux agents chimiques.

3.1. Définition

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), est issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

Les chimistes Allemands Wilhelm Rudolph Fittig et Paul ont découvert en 1877 le processus de polymérisation qui transforme le méthacrylate de méthyle en poly(méthacrylate de méthyle).

En 1933, le chimiste allemand Otto Röhm a breveté la marque Plexiglas et a lancé la première production commerciale. Simultanément, ICI lança le PMMA sous forme feuilles coulées.

Au cours de la guerre mondiale, le verre acrylique a été utilisé pour les pare-brise et les tourelles pour les avions.

Le PMMA est un thermoplastique amorphe, il possède de nombreuses propriétés intéressantes telles que la dureté, la résistance à la rayure, l'isolation thermique et acoustique et la transparence [47].

3.2. Structure du PMMA

Le méthacrylate de méthyle est le monomère du polyméthacrylate de méthyle, c'est un composé organique dont la formule semi-développée est $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$.

Le méthacrylate de méthyle ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) est bien connu dans le domaine des plastiques du fait de sa polymérisation assez aisée. Cette molécule est constituée d'une fonction ester associée à une liaison double et un groupement méthyle

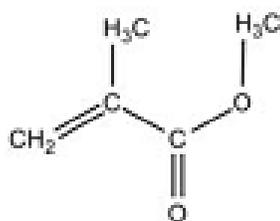


Figure I.13 méthacrylate de méthyle.

3.3. Préparation du poly(méthacrylate de méthyle)

Le méthacrylate de méthyle (MMA) se polymérise par une polymérisation radicalaire en chaîne (figure I.13) ou par une polymérisation anionique.

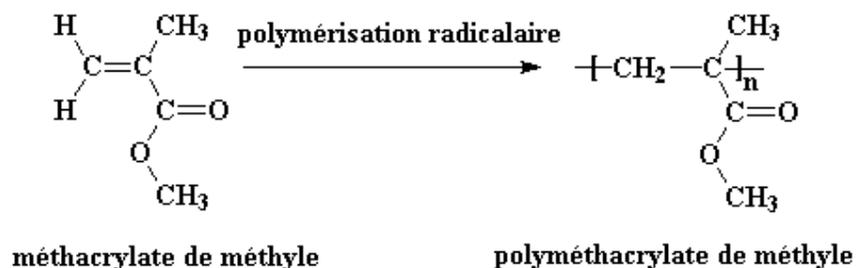


Figure I.14. Polymérisation radicalaire du MMA.

La polymérisation anionique doit se faire en milieu anhydre; en effet, dans ce type de réaction, il n'y a pas d'étapes de terminaison, la chaîne en propagation continue à consommer des monomères jusqu'à épuisement de ces derniers. C'est seulement à ce moment-là que l'on peut précipiter le PMMA en lui fournissant un proton (à l'aide d'un acide par exemple), ou y ajouter un monomère différent, dans le but de former des copolymères à blocs (de type AAABBB).

Le milieu anhydre sert donc à éviter que les chaînes de PMMA ne se terminent trop tôt à cause d'un proton, ce qui ferait baisser leur degré de polymérisation (nombre de monomères présents dans la chaîne). C'est aussi pour cette raison que la réaction se fait sous atmosphère inerte (argon, azote).

Le solvant et l'amorceur utilisés définiront la tacticité du polymère et donc ses propriétés physiques.

Il existe trois principaux procédés de polymérisation :

- par coulée entre deux plaques de verre
- en suspension
- en masse

Les deux derniers procédés sont principalement utilisés pour la production de plaques extrudées et la fabrication de granulés.

Le PMMA peut être moulé par compression, injection, coulée, soufflage et extrusion. Les feuilles et plaques de PMMA sont facilement thermoformées. On peut facilement le métalliser. Le PMMA peut également être soudé par ultrasons.

3.4. Propriétés du PMMA

3.4.1. Propriétés physiques

Le PMMA est connu pour ces propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence optique remarquable (92% transmission lumineuse) dans le visible 380 à 780 nm.

Son indice de réfraction est de 1.491(pour $\lambda = 587.6\text{nm}$ hélium) ce qui en fait un matériau très utilisé dans le domaine optique.

Il a une densité de 1.17 à 1.20 g/cm^3 qui est inférieure à la moitié de celle du verre. Il a également une bonne résistance aux chocs, à la fois plus élevée que le verre et le polystyrène.

Le PMMA s'enflamme à 460 °C (860 °F), en formant du dioxyde de carbone, l'eau, le monoxyde de carbone et de composés à faible poids moléculaire, y compris le formaldéhyde.

Le PMMA est hygroscopique et dans des conditions extrêmes, l'eau absorbée agira comme un plastifiant et modifiera les propriétés du matériau.

3.4.2. Propriétés mécaniques

Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse est comprise entre 48 °C pour un PMMA syndiotactique (les groupements sont alternés autour de la chaîne) et 160 °C dans le cas d'un PMMA isotactique (tous les groupements esters sont alignés du même côté de la chaîne). La majorité des PMMA sur le marché actuellement est atactique avec une T_g entre 90 °C et 105 °C. La modification du groupe ester induit également un abaissement du T_g , c-à-dire qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec un faible allongement. Le thermoformage n'est possible que si le module est suffisamment faible pour permettre une déformation aisée sous efforts modérés. Au dessus de la température de transition vitreuse, le module d'un polymère amorphe chute considérablement et demeure pratiquement constant [48].

- Son module d'élasticité en traction est de 314 daN/mm².
- Le PMMA se raye et se polit facilement et entaille sensiblement. Les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface.
- Sa contrainte de rupture à la flexion est de 9 à 12 daN/mm².

- Le PMMA présente une excellente usinabilité. Il accepte les traitements mécaniques à froid et à chaud.
- Le PMMA présente une grande résistance au vieillissement.

3.2.3. Propriétés thermiques

- ✓ Température d'utilisation en continu : 85°C ;
- ✓ Température de déformation sous charge : 105°C;
- ✓ Conductivité thermique : 0.18 W/°C ;
- ✓ Point de fusion : 210°C.

3.2.4. Propriétés chimiques

Le PMMA est sans odeur et inchangé par :

- Les solutions de la plupart des produits chimiques, acides organiques et minéraux dilués.
- Les solutions alcalines diluées.

Le PMMA est attaqué par :

- L'acétone, l'alcool éthylique.
- Le chlore liquide, le phénol.
- L'ammoniaque.
- L'eau oxygénée à plus de 40%, l'essence térébenthine, les hydrocarbures et le méthanol à 3%.

Si dans la structure du PMMA les groupes de méthyle (CH₃) attachés aux atomes de carbone sont remplacés par les atomes simples d'hydrogène, on obtient l'acrylate de polyméthyle, un matériel caoutchouteux mou blanc.

3.5. Dégradation du PMMA

Le PMMA présente, par rapport aux isolants classiques, l'avantage d'avoir des propriétés mécaniques meilleures et une mouillabilité plus faible. Néanmoins, il présente l'inconvénient d'être plus vulnérable à l'action des décharges de surface qui provoque sa dégradation [49].

Il a été montré que des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation [50].

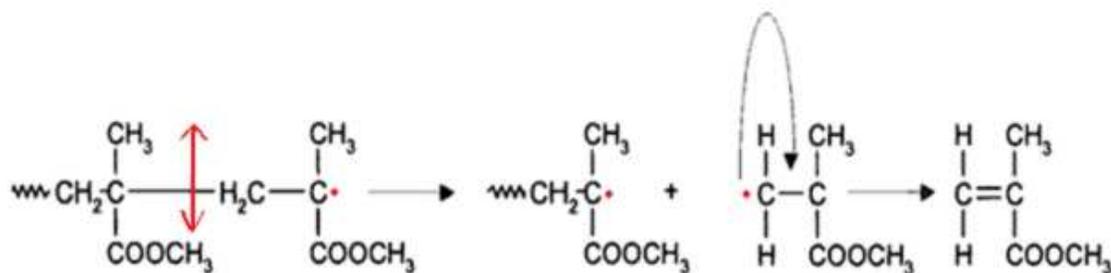


Figure I.15. Dépolymérisation du PMMA en monomères.

La rupture d'une liaison C-C est la première étape de la dépolymérisation, suivie par un réarrangement du monomère insaturé et de la nouvelle chaîne de faible masse moléculaire (figure I.14)[51].

3.5.1. Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MAM). Les études les plus récentes permettent une bonne interprétation des phénomènes observés kashiwagi et al [52] ont montré que la dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire, il y a trois étapes :

La première étape (autour de 165 °C) serait initiée par la rupture des liaisons "tête tête", dont l'énergie de dissociation doit être estimée inférieure à celle de la liaison normale (C-C) du squelette de la macromolécule.

La deuxième étape (autour de 270 °C) correspondrait à la scission des doubles liaisons aux extrémités des chaînes.

La dernière étape (autour de 350 °C) serait initiée par une scission aléatoire de la chaîne de polymère.

3.5.2. Dégradation thermique du PMMA sous air

Malgré les nombreuses études effectuées sur la dégradation thermo-oxydation du PMMA, les mécanismes de dégradation du PMMA sous air sont comparativement moins bien connus que sous atmosphère inerte. L'oxygène jouerait un rôle de stabilisant sur les radicaux issus des scissions tête-tête, lors de la première étape de dégradation.

Toute fois ce phénomène de stabilisation ne serait plus vérifié à plus haute température pour les scissions aléatoires de la chaîne polymérique, qui semblent même être favorisées par l'oxygène.

Lors de la dégradation thermique du PMMA sous atmosphère inerte, la phase volatile est constituée de monomère à 99 %, tandis que sous air, ce taux baisse à 95 % laissant apparaître d'autres produits. Ces différents produits de pyrolyse ne seraient pas formés par réaction entre le monomère et l'oxygène en phase gazeuse mais en phase condensée, au sein de la chaîne polymérique [52].

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un matériau ayant de multiples applications du à ses grands avantages. En général, il est utilisé pour des produits nécessitant une longue durée de vie, une grande stabilité de la couleur et devant résister aux différentes météores.

On mélange le PLLA et le PMMA on obtient un nouveau matériau possédant des propriétés et des caractéristiques différentes de celles des composants pris séparément.

4. Les mélanges polymères

Introduction

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Ils présentent approximativement 30% de la consommation mondiale des polymères, avec un taux de croissance de 9%. Ils offrent des propriétés complémentaires excellentes et des bénéfices économiques importants.

Cependant, la plus part des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases.

4.1. Définition

Un mélange de polymères est un membre d'une classe de matériaux analogues à des alliages métalliques, dans lequel au moins deux polymères sont mélangés ensemble pour créer un nouveau matériau ayant des propriétés physiques différentes.

4.2. Les types de mélange de polymères

Les mélanges de polymères peuvent être divisés en trois catégories :

4.2.1. Mélanges de polymères non miscibles

Ce sont des mélanges de polymères hétérogènes, on distingue deux phases qui restent toujours stables même après mélangeage. C'est de loin le groupe le plus peuplé. Si le mélange est constitué de deux polymères, deux températures de transition vitreuse sont observées.

4.2.2. Mélanges de polymères partiellement miscibles

Ce sont les mélanges de polymères dont la miscibilité mutuelle correspond seulement à certains rapports. Les propriétés macroscopiques uniformes sont généralement causées par des interactions suffisamment fortes entre les composants polymères. Ils peuvent être totalement miscibles dans certaines proportions, mais compatibles en général.

4.2.3. Mélanges de polymères miscibles

Une seule phase stable thermodynamiquement est formée. C'est un mélange homogène de polymère qui est une structure monophasée. Dans ce cas, une seule température de transition vitreuse est observée.

4.3. Morphologie des mélanges non miscibles

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physique vont dépendre de la répartition des phases. Ainsi en fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie.

En considérant deux polymères, lorsqu'un des polymères sera fortement majoritaire, on obtiendra alors une phase continue de ce polymère dans lequel le second polymère minoritaire formera la phase dispersée. On parlera alors de morphologie nodulaire.

Lorsque la quantité du polymère minoritaire est augmentée, on a accroissement de son volume jusqu'à percolation des deux phases. On obtient ainsi une morphologie co-continue dans laquelle les deux phases se sont rejointes en une phase unique et continue.

La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent ou totale dans le cas où tous les nodules ont fusionné avec la phase continue. Ce phénomène d'évolution de la morphologie en fonction de la proportion d'un polymère en fonction d'un autre est schématisé dans la figure I.15.

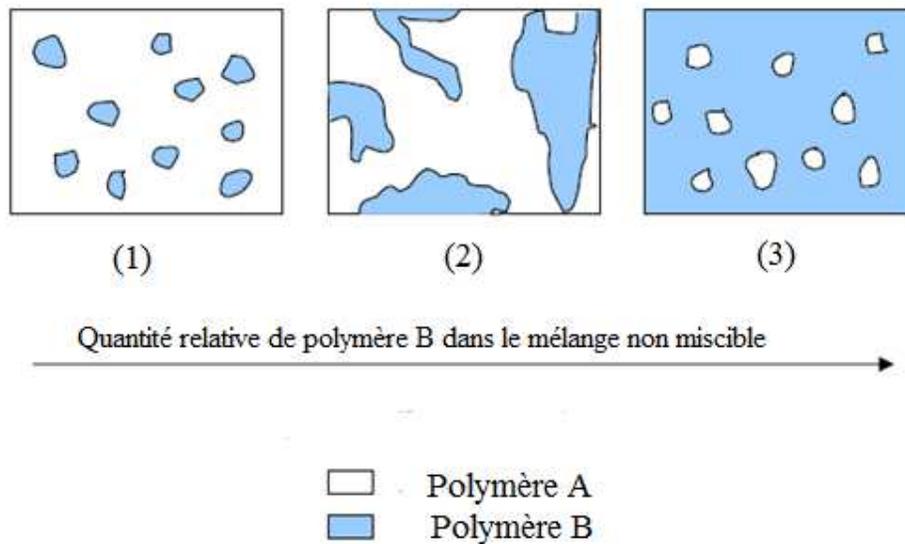


Figure I.16. Evolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible.

Les facteurs les plus importants qui affectent la morphologie des mélanges de polymères sont :

- 1) Le rapport de viscosité.
- 2) La modification interfaciale.
- 3) La composition du mélange.
- 4) Les conditions opératoires.
- 5) Cisaillement/ taux de cisaillement.
- 6) L'élasticité des composantes.

4.4. Cristallisation des mélanges de polymères

La cristallisation des polymères est un phénomène beaucoup plus complexe que celle des composés de faible poids moléculaire. La polydispersité, l'irrégularité de structure constituent autant d'impuretés qui se manifestent par de domaine de fusion élargis et de morphologie cristallines complexes et spécifiques.

L'existence des cristaux lamellaires a été mise en évidence dans les polymères cristallisés à partir de l'état fondu comme reporté dans plusieurs ouvrages

4.5. Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères

Un mélange idéal des polymères doit satisfaire certaines conditions :

- 1) Uniformité du cisaillement et des contraintes d'élongation.
- 2) Contrôle flexible de l'uniformité de Température, de pression et du temps de résidence.
- 3) homogénéisation efficace avant dégradation.
- 4) Capacité d'homogénéisation des liquides ayant de propriétés rhéologiques différentes.
- 5) Flexibilité de changement de paramètres du mélange.

4.5.1. L'extrudeuse

Le principe de base du fonctionnement de l'extrudeuse est de transformer de façon continue un matériau thermoplastique en une forme particulière [53].

La séquence fondamentale des opérations d'extrusion est la suivante :

- a) Plastification de la matière première.
- b) Dosage du produit plastifié à travers une filière qui le transforme en un objet de la forme voulue.

L'extrudeuse (figure I.17) est constituée fondamentalement d'une vis d'Archimède tournant à l'intérieur d'un cylindre chauffé. Les granules thermoplastiques sont introduites à travers une trémie d'alimentation et déplacées le long du cylindre par l'action de la vis. Au fur et à mesure que ces granules avancent dans la vis, elles fondent sous l'effet des parois chauffées et de la génération de la chaleur de frottement à l'intérieur du polymère fondu visqueux.

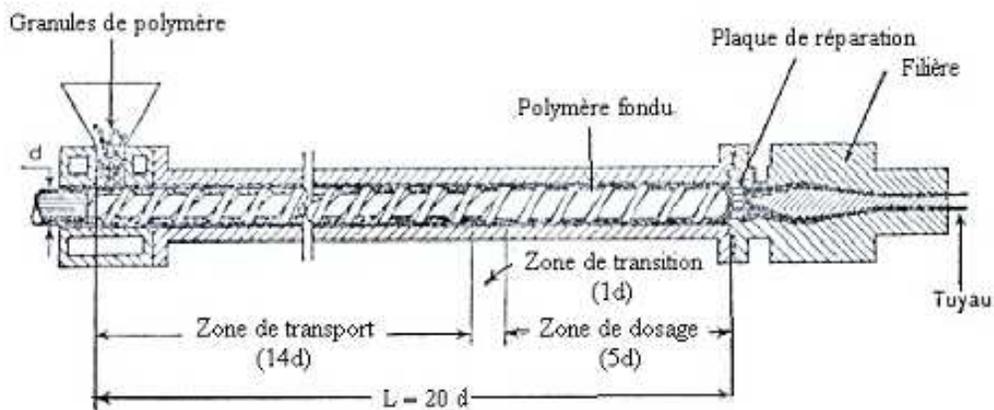


Figure I.17. Schéma d'une extrudeuse mono vis (fabrication des tuyaux)

L'organe le plus important de n'importe quelle extrudeuse est la vis. Les vis se caractérisent par leurs rapport, longueur/ diamètre (L/d), et leurs taux de compression.

La vis se divise normalement en trois zones, à savoir :

- 1) *La zone d'alimentation* qui sert à transporter le matériau de la trémie à la zone de compression.
- 2) *La zone de compression* (ou transition) où la diminution graduelle de la profondeur du filet provoque une compression en volume des granules en fusion et un meilleur mélangeage, ainsi qu'une génération de chaleur de frottement qui assure une dispersion thermique plus uniforme à l'intérieur de l'extrudât fondu.
- 3) *La zone de dosage* où le polymère fondu est dosé à travers la filière à un débit régulier.

4.5.2. Extrudeuse à double vis

C'est une extrudeuse qui se compose de deux vis qui tournent dans deux orifices de cylindre et dont les axes sont parallèles à l'axe principal de ce cylindre. On en distingue deux types :

- 1) *Extrudeuse à double vis contrarotatives* où les deux vis tournent en sens inverse. La matière est enfermée dans un espace sous forme d'un "C". Elle subit un broyage très fort en passant par la ligne de contact des vis. Cette action contribue à l'homogénéisation des produits extrudés.
- 2) *Extrudeuse à double vis co-rotatives* où les deux vis tournent dans le même sens. La matière s'écoule dans un espace sous forme d'un "8", et subit un malaxage très important.

Les extrudeuses à double vis (figure I.18) sont les plus utilisés actuellement pour le mélange des polymères.

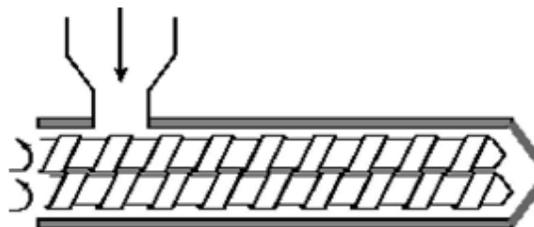


Figure I.18. Extrudeuse à double vise.

4.5.3. Plastographe Brabender

Le plastographe Brabender est un rhéomètre à couple de torsion, utilisé pour l'étude du comportement rhéologique des polymères.

L'appareil consiste essentiellement en un moteur à vitesse variable à rotation libre autour de son arbre de sorte qu'il soulève un levier attaché à un dynamomètre. Plus le couple résistant sur le moteur augmente plus le levier se lève. La mesure du couple est directement enregistrée sur papier par couplage mécanique du levier avec le dynamomètre.

L'utilisation la plus populaire de la plastographe est son utilisation en boulangerie où il est connu comme un farinographe. Il a été conçu par Carl Wilhelm Brabender et produit par Brabender industries, fondée en 1923.

Le plastographe Brabender est le plus approprié pour notre étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique de type "roller blades" reliés à un moteur ce dernier peut osciller sur son propre axe une température de traitement de 210 °C et une vitesse de rotation de 70 tour /min sont utilisées pour déterminer le temps de fusion et de dégradation [54].

Conclusion

Le mélange de ces deux matériaux polymères PLLA/PMMA a donné des nouveaux matériaux possédant des caractéristiques intéressantes et améliorées par rapport aux composés pris séparément.

Cette étude bibliographique nous a permis de mettre en place les notions nécessaires du poly(acide lactique), poly(méthacrylate de méthyle) et le mélange de polymère afin d'étudier la dégradation hydrolytique du mélange PLLA/PMMA.

L'intérêt de ces mélanges sera confirmé par l'étude expérimentale qui sera présentée dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

- [1] **U. Pagga**, Biodegradability and compostability of polymeric materials in the context of the European packaging regulation. *Polymer Degradation and Stability*. 59(1-3), 371-376 (1998).
- [2] **H. BEWA**, Matériaux polymères biodégradables et applications. Note de synthèse II, Ademe, (2006).
- [3] **D. Rutot, P. Dubois**, Les (bio)polymères biodégradables: l'enjeu de demain ? , *Chimie nouvelle*, N° 86, 66-74 (2004)
- [4] **S. Grima**, Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : Etude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (2002)
- [5] **A. Longières**, Mise au point d'un milieu solide inerte pour l'étude de la biodégradation des polymères dans le compost, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne (2005)
- [6] **D. Briassoulis**, An overview on the mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *Journal of Polymers and the Environment*, 12(2), 65-81 (2004)
- [7] **E. Schwach**, Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié : relations structure-propriétés, approches de la compatibilisation, Thèse de doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne (2004)
- [8] **R. Chandra, R. Rustgi**, Biodegradable polymers, *Progress in Polymer Science*, 23, 1273-1335 (1998).
- [9] **H. Askanaian**. Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement / biocomposites. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II (2011).
- [10] **R. Auras, L.T. Lim, S.E. Selke et H. Tsuji**, Poly (lactic acid) : synthesis, structures, properties, processing, and applications (Vol. 10). John Wiley & Sons, Inc. (2010).
- [11] **W.H. Carothers, G.L. Dorough et F.J. Van Natta**, Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of American Chemical Society*, 54(2), 761-772 (1932)

- [12] **N. Kawahima; S. Ogawa; S. Obuchi; M. Matsuo; T. Yagi**, Applications and Commercial Products, 1st edition, Y.Doï, A.Steinbüchel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 251-274. (2002).
- [13] **R. Datta; S.P. Tsai; P. Bonsignore; S.H. Moon; J. R. Frank**, Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives. FEMS Microbiology Reviews, 16(2-3), 221-231. (1995)
- [14] **P.R. Gruber, E.S Hall, J.J Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson et R.L. Borchardt**, Continuous process for manufacture of lactide polymers with purification by distillation. U.S Patent 5, 375-035, (1994).
- [15] **P.R. Gruber, E.S Hall, J.J Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson et R.L. Borchardt**, Continuous process for manufacture of lactide polymers with purification by distillation. U.S Patent 6,326,458. (2001).
- [16] **W.J. Groot et T. Borén**. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. Int Journal of Life Cycle Assess, 15(9): 970-984. (2010).
- [17] **K. W. Kim et S.I. Woo**, Synthesis of High-Molecular-Weight Poly (L-lactic acid) by Direct Polycondensation. Macromolecular chemistry and physics, Macromolecular Chemistry and Physics, 203(15) 2245-2250 (2002).
- [18] **M. Ajioka, H. Suizu, C. Higuchi and T. Kashima**, Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through the direct condensation polymerization, Polymer Degradation and Stability, 59(1-3) 137-143 (1998).
- [19] **M.H. Hartmann**, High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. In Biopolymers from renewable resources (367-411). Springer, Berlin, Heidelberg (1998).
- [20] **A. Södergard et M. Stolt**, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Progress in Polymer Science, 27(6): 1123-1163. (2002).
- [21] **K. Hiltunen, J.V Seppälä et M. Härkönen**, Lactic acid based poly (ester-urethanes): Use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane synthesis. Journal of applied polymer Science, 63: 1091-1100. (1997).
- [22] **K. Enomoto, M. Ajioka et A. Yamaguchi**, Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof. US patent 5, 310,865, (1994).

- [23] **J. Kolstad**, Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of Applied polymer Science*, 62: 1078-1091. (1996).
- [24] **C. Bastioli**, *Handbook of Biodegradable Polymers*. Rapra Technology Ltd. (2005).
- [25] **A. Duda et S. Penczek**, Thermodynamics of L-lactide polymerization. Equilibrium monomer concentration. *Macromolecules*, 23(6): 1636. (1990).
- [26] **FE. Kohn, J.W.A. Van den Berg, G. Van de Ridder et J. Frijen**, The ring-opening polymerization of d, l-lactide in the melt initiated with tetraphenyltin. *Journal of Applied Polymer Science*, 29(12): 4265. (1984).
- [27] **H.R. Kricheldorf, I. Kreaiser-Saunders et C. Boettcher**, Polylactones: 31. Sn (II) octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study, 36(6): 1253. (1995).
- [28] **J. Dahlmann et G. Rafler**, *Acta Polym*, 44(2): 1636. (1999).
- [29] **P. Degee, P. Dubois, R. Jerome, S. Jacobsen et H-G. Fritz**, New catalysis for fast bulk ring-opening polymerization of lactide monomers. 289-302. *Macromolecular Symposia*, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 144: 289-302. (1999).
- [30] **N. Spassky, V. Simic, L.G. Hubert-Pfalzgraf et M.S. Montaudo**, Synthesis of aliphatic polyesters by controlled ring-opening polymerization of cyclic esters. Characterization, properties, transesterification reactions..*Macromolecular Symposia*, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 144: 257-267 (1999).
- [31] **S.I. Moon, G.W. lee, M. Miyamota et Y. Kimura**, Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly (L-lactic acid). *Journal of polymer Science part A Polymer Chemistry*, 38(9): 1673-1679 (2000).
- [32] **Z. Jedlinski, P.Kurcok et R.W. Lenz**, synthesis of potentially biodegradable polymers, *Journal of Macromolecular Science part A Pure and Applied Chemistry*, 32(4): 797-810 (1995).
- [33] **D. Garlotta**, A literature review of poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84 (2001).
- [34] **J.J. Kolstad**,. Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 1079-1091 (1996).

- [35] **R. Auras, B. Harte, S. Selke**, An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835-864 (2004).
- [36] **L. Avérous**, *Polylactic acid: synthesis, properties and applications. Monomers, polymers and composites from renewable resources.* Elsevier Limited Publication, 21, 433-450. (2008).
- [37] **Shen, L, Haufe, J, Patel, M. K**, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics. Report commissioned by EPNOE and European Bioplastics: Group Science, Technology and Society (STS), Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation Utrecht University (2009).
- [38] **A. Södergård, M. Stolt**, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1123-1163 (2002).
- [39] **H. Tsuji, Y. Ikada, S. H. Hyon, Y. Kimura, T. Kitao**, Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic acid). VIII. Complex fibers spun from mixed solution of poly (D-lactic acid) and poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 51(2), 337-344. (1994).
- [40] **T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, Y.X. Duan, I. Noda et al.** Structure, dispersibility, and crystallinity of poly (hydroxybutyrate)/poly (L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules*, 38, 6445-6454. (2005).
- [41] **N. Ljungberg, B. Wesslén**, The effects of plasticizers on the dynamic mechanical and thermal properties of poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 86(5), 1227-1234. (2002).
- [42] **M. L. Di Lorenzo**, The Crystallization and Melting Processes of Poly (l-lactic acid). *Macromolecular Symposia*, 234(1), 176-183. (2006).
- [43] **C. Courgneau**, Compréhension des mécanismes de transferts de gaz et de composés organiques dans le Polylactide (PLA), Thèse de doctorat, Sciences agricoles. AgroParisTech, (2011).
- [44] **A. Layachi**, Etude des relations structure propriétés mécanique de polyamide 66 renforcée par des fibres de verre, Thèse de doctorat, Université de Guelma (2016).

- [45] **V. Berthe**, Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Etude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre. Matériaux. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2010).
- [46] **M. ARESSY**, Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage, Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech - Centre de Paris (2013).
- [47] **F-Z. BENABID-ZOUAI**, X Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement, Thèse de doctorat, Université de Sétif (2015).
- [48] **J.P. Trotignon, J. Verdu et A. Dobraczynski**, matières plastiques : structures-propriétés, mise en œuvre, normalisation. Paris: Nathan, Afnor, 71-74, (1996).
- [49] **R. Bartnikas**, Corona Measurement and Interpretation, Engineering Dielectrics ASTM Press, Philadelphia, (1979).
- [50] **N. Grassie**, Chemistry of High Polymer Degradation Processes, Butterworth, London 15, 355, (1956).
- [51] **N. Grassie, I C. MCNEILL et J N R. SAMSON**, Degradation of polymer mixtures- Part 10: The thermal degradation of blends of polyacrylonitrile and poly (methyl methacrylate). Polymer Degradation and Stability, 1(1), 17-35, (1979)
- [52] **A. Laachachi**, polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés. Thèse de doctorat. Université de Metz (2005).
- [53] **S. Mouffok**, compatibilisation des mélanges polyamide6/polypropylène par le polypropylène greffé par l'Anhydride Maléique PP-g-MAH, Mémoire de magister, Université M'hammed Bouguera de Boumèrdès, (2006).
- [54] **M. Sebai**, Etude des mélanges à base du polylactide (PLA) et du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), Mémoire de master, Université de 8 mai 1945 Guelma, (2014).



Partie pratique

CHAPITRE II

Matériaux et techniques
Matériaux et techniques
expérimentales

Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre la préparation des mélanges polymères ainsi que les polymères constitutifs de ces mélanges. Dans ce cadre, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales. La caractérisation structurale et chromatographique sont étudiés par la spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et par la chromatographie de perméation de gel (GPC). Le comportement thermique a été étudié par la calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Nous donnerons une description détaillée de ces différentes techniques expérimentales et des appareils utilisés dans cette étude.

1. Matériaux utilisés

Les matériaux de base utilisés dans ce travail sont :

- ✓ **Le Poly (L, L-acide lactique)** ci-après dénommé PLLA a été fourni par NatureWorks (grade 4032D, isomère d < 2 %), sous forme de granulés. La masse molaire du polymère a été évaluée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) calibré avec des standards de PMMA dans CHCl_3 à 25°C est $M_{n(\text{PMMA})} = 51400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{DM} = 2,2$.



Figure II.1. Granulé du PLLA.

- ✓ **Le poly (méthacrylate de méthyle)**, ci-après dénommé PMMA a été fourni par Evonik (8N de qualité), $M_n = 50700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{DM} = 1,8$ obtenu par SEC calibré avec des standards de PMMA dans du CHCl_3 à 25°C .



Figure II.2. Granulé du PMMA.

- ✓ **Le Bis (2,4-di-t-butyl-phényl) pentaérythritol-diphosphite**, Ultrinox 626A, fourni par GE Specialty Chemicals a été choisi en tant que stabilisant thermique et a été utilisé à environ 0,3 % dans tous les mélanges pendant le traitement.



Figure II.3. L'Ultrinox 626A.

2. Préparation des mélanges polymères

Avant chaque mélange en phase fondue, du PLLA pur et du PMMA pur ont été séchés pendant une nuit à 60°C sous vide et l'Ultrinox 626A a été séché pendant une nuit à 25°C pour minimiser la teneur en eau dans chaque composant et éviter toute dégradation excessive.

Pour toutes les préparations du mélange PLLA/PMMA, une quantité de 56g du mélange a été introduit à différents pourcentages dans un plastographe « Brabender » qui est

le plus approprié pour cette étude; il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés à un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps.

Les tableaux suivants résument le contenu des formulations préparées. Tous les pourcentages sont donnés en pourcentage massique.

3. Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé consiste à tester et évaluer les différentes formulations, en utilisant des conditions fixes : température et vitesse des rotors.

Le mélange PLLA / PMMA a été effectué en utilisant le plastographe de la marque « Brabender GmbH & Co. KG » ; modèle : 815652, fabriqué à Duisburg D-47055 en Allemagne, au sein du Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques « LMPMP », département de Génie de Procédés, Université de Ferhat ABBAS (UFA) Sétif.

Le mélangeur est équipé de deux rouleaux (rotors de type « roller blades »). Une température de traitement de 210 °C, et une vitesse de rotation de 70 tr/min sont utilisées pour déterminer le temps de fusion et de dégradation. Ici, une masse totale de 56 g a été choisie et mise en place dans la chambre réactionnelle du plastographe, qui a un volume de 55 cm³, à 210°C pendant 7 minutes avec une vitesse progressive de 30 tours par minute (rpm) pendant les 3 premières minutes et passe à 70 tours par minute (rpm) au cours des 4 dernières minutes afin d'éviter toute augmentation excessive du couple lors de la fusion.

Huit formulations ont été préparées (100% PLLA, 90% PLLA/100% PMMA, 80% PLLA/20% PMMA, 70% PLLA/30% PMMA, 60% PLLA/40% PMMA, 50% PLLA/50% PMMA, 30% PLLA/70% PMMA, et 100% PMMA). Et huit autres formulations ont été préparées mais avec 0.3 % d'Ultranox.

Toutes ces formulations ont été traitées dans des même conditions. Les différents mélanges sont représentés dans les tableaux 1 et 2.

Le choix du malaxage pour la préparation des mélanges a été guidé par des raisons de commodité puisque cette technique permet de préparer rapidement un nombre important de mélanges en quantité suffisante en période très courte, pour réaliser les différentes analyses nécessaires.



Figure II.4. Plastographe de type Brabender, Université de Sétif.

Tableau II.1. Les différentes quantités du mélange PLLA/PMMA.

Formulation du mélange PLLA/PMMA	La masse du PLLA (g)	La masse du PMMA (g)
100/0	56	-
90/10	50.4	5.6
80/20	44.8	11.2
70/30	39.2	16.8
60/40	33.6	22.4
50/50	28	28
40/60	22.4	33.6
30/70	16.8	39.2
20/80	11.2	44.8
10/90	5.6	50.4
0/100	-	56

Tableau II.2. Les différentes quantités du mélange PLLA/PMMA avec 0.3% d'Ultranox.

Formulation du mélange PLLA/PMMA	La masse du PLLA (g)	La masse du PMMA (g)	La masse d'Ultranox (g)
100/0	55.83	-	0.17
90/10	50.25	5.58	0.17
80/20	44.7	11.13	0.17
70/30	39.1	16.749	0.17
60/40	33.5	22.33	0.17
50/50	27.9	27.9	0.17
40/60	22.33	33.5	0.17
30/70	16.749	39.1	0.17
20/80	11.13	44.7	0.17
10/90	5.58	50.25	0.17
0/100	-	55.83	0.17

4. Préparation des films polymères

Après l'obtention des mélanges du PLLA/PMMA on a fait le broyage de toutes les formulations pendant 5 min par un broyeur de type « Brabender » au sein de Laboratoire de Transformation, département de Génie des Procédés, UFA Sétif qui est présenté dans la figure II.5. Puis on a fait des films minces à l'aide d'une presse manuelle « POLYLAB », au sein de Laboratoire de Rhéologie, département de Génie des procédés, UFA Sétif (figure II.6). On a fait un préchauffage à une température de 210 °C, puis on a mis la matière entre deux plaques métallique recouvertes par le téflon dans la presse pendant 5 min et une minute de dégazage.



Figure II.5. Broyeur de type Brabender université de Sétif.



Figure II.6. Presse manuelle de type POLYLAB, université de Sétif.

5. Techniques de caractérisation des formulations

5.1. Analyse spectrale

5.1.1. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRFT) est une technique permettant d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau (organique ou inorganique), comme par exemple l'évolution de groupements fonctionnels. C'est une méthode basée sur l'exploitation des bandes de vibrations caractéristiques des groupements carbonyles. Les spectres sont réalisés sur des films de polymère de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

Un pic de référence est choisi parmi les pics caractéristiques de la chaîne polymère pour pouvoir faire abstraction de l'épaisseur de l'échantillon (par exemple, 1166 cm^{-1} dans le cas du polypropylène).

Les spectres IRTF sont obtenus, par analyse des échantillons sous forme des films mince obtenus à l'aide d'une presse manuelle « POLYLAB », au sein de Laboratoire de Rhéologie, département de génie des procédés, UFA Sétif.

On a utilisé l'appareil PERKIN ELMER de type « Spectrum 1000 FT-IR Spectromètre » avec une résolution de 5 scannes, au Laboratoire des Méthodes Physico-chimique d'Analyse « LMPCA » dans le département de Génie de procédés à l'université de Sétif.

5.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique permettant d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire, et notamment de distinguer les états d'ordre ou de désordre structurel d'un matériau. Dans le domaine des polymères, cette technique est généralement utilisée pour la caractérisation de la phase cristalline ou d'autres phases ordonnées (ex : orientation) de façon qualitative ou quantitative. Cette technique est basée sur le principe que les intensités diffractées et diffusées par un matériau, sont directement proportionnelles au nombre d'atomes diffractant de la phase cristalline et diffusants de la phase amorphe. Ainsi, elle permet d'obtenir entre autres le taux de cristallinité "absolue" du matériau considéré est une méthode très utilisée pour l'étude de la cristallinité dans un matériau donné, par exemple un polymère, et permet donc l'évaluation indirecte du taux de matière amorphe seule région accessible aux molécules de colorants. Cette technique permet d'obtenir des résultats quantitatifs sur la structure cristalline des mélanges polymères [1].

Les échantillons sont analysés par un diffractomètre au sein de laboratoire des matériaux non métalliques (LMNM) à l'université de Sétif. Les mesures ont été réalisées à température ambiante de 25 °C.

Les diffractogrammes sont obtenus, par analyse des échantillons sous forme des films mince obtenus à l'aide d'une presse manuelle.

5.1.3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

La morphologie des mélanges purs PLLA et PLLA / PMMA à différents temps de dégradation a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (SEM Hitachi SU8020), avec un canon à émission de champ avec énergie d'atterrissage à 3 kV et SE (UL) au sein du laboratoire de MATERIANOVA (Mons, Belgique)

5.2. Analyse chromatographique -GPC-

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une méthode basée sur la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle permet ainsi d'évaluer la distribution des masses moléculaires d'un échantillon polymère.

Les distributions moléculaires ainsi obtenues permettent de calculer la masse moléculaire moyenne de l'échantillon par considération du nombre de macromolécules ou de leurs masses [2].

La masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n , correspond à la moyenne des masses moléculaires pondérées M_i par le nombre de macromolécules C_i de chaque longueur i , selon l'Équation II.1.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum C_i}{\sum C_i / M_i} \quad \text{II.1}$$

La masse moléculaire en poids \overline{M}_w correspond à la moyenne des masses moléculaires pondérées par la masse des macromolécules de chaque longueur i , selon l'équation II.2.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i C_i}{\sum C_i} \quad \text{II.2}$$

L'indice de polydispersité (**IP**) est le rapport de la masse moyenne en poids \overline{M}_w et de la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n (Équation II.3). Il représente la largeur de la distribution. De manière générale, les réactions de polymérisation classique génèrent un indice de polydispersité de 2.

$$IP = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{II.3}$$

Selon la nature du solvant, cette technique peut être utilisée pour une large gamme de solvants et de polymères. Elle est donc utilisée dans des laboratoires de recherche pour la caractérisation de matériaux polymères et le contrôle de qualité.

5.2.1. Principe

Contrairement aux autres techniques chromatographiques, le phénomène permettant la séparation des macromolécules n'est pas basé sur l'affinité chimique avec le support, mais sur la taille des macromolécules en solution, c'est-à-dire leur volume hydrodynamique (exclusion stérique). Afin d'effectuer la séparation, une colonne chromatographique remplie de grains d'un gel rigide poreux (PS réticulé) est utilisé.

Ce seront les plus grosses molécules qui seront éluées les premières car elles seront trop volumineuses pour entrer dans les pores des billes. Par après, les plus petites molécules qui diffusent à travers les pores des grains seront éluées (figure II.7) [3].

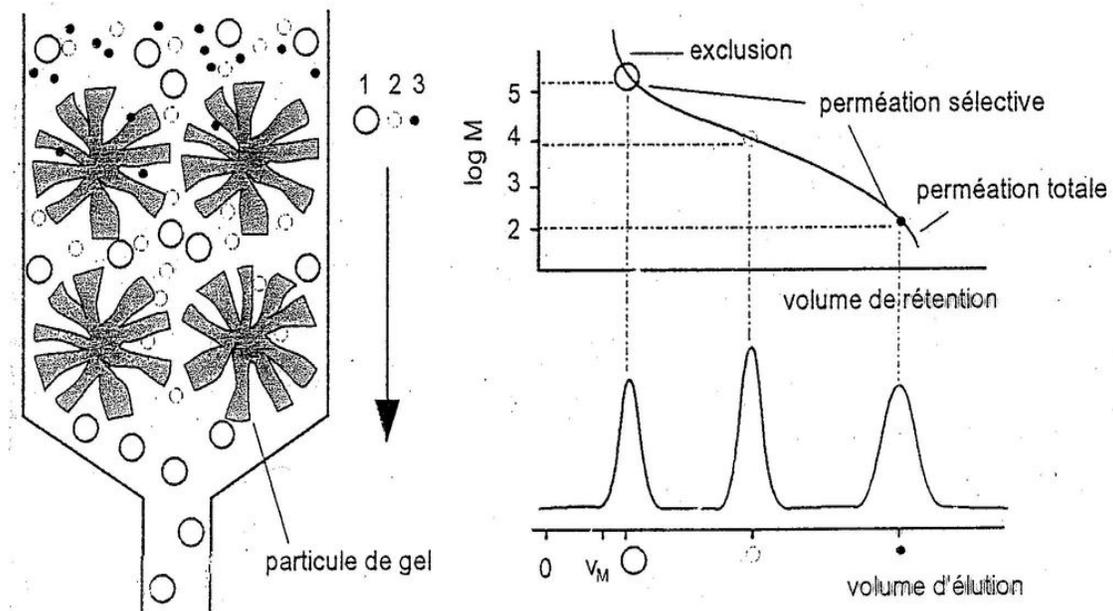


Figure II.7. Séparation des macromolécules selon leur volume hydrodynamique.

5.2.2. Cycle d'analyse

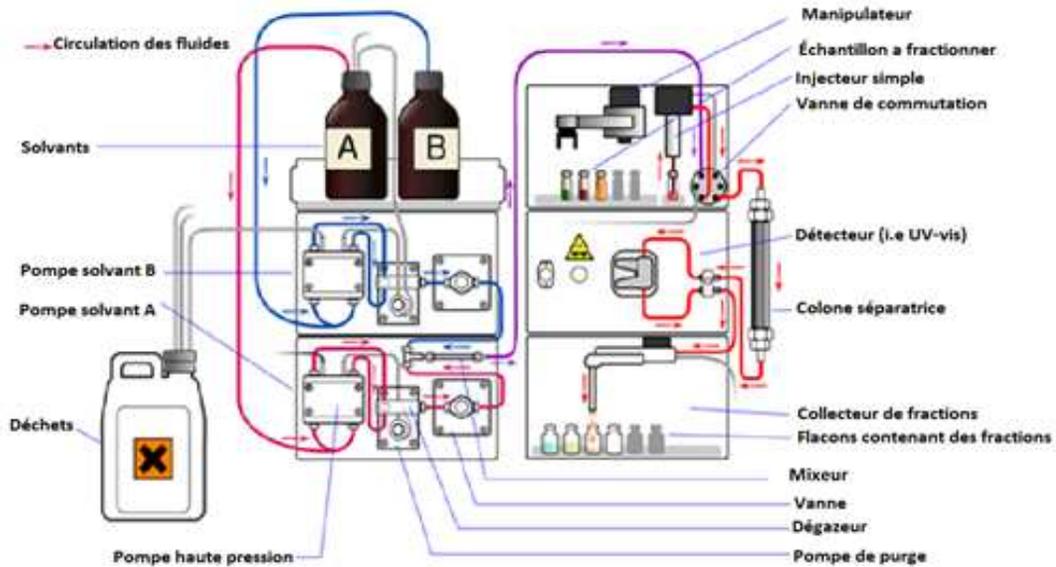


Figure II.8. Schématisation du fonctionnement d'une GPC

La figure II.8 représente le fonctionnement d'une GPC. Premièrement, une solution diluée de polymère doit être préparée et introduite dans un flux de solvant via une boucle

d'injection. Grâce à l'injecteur, le mélange est envoyé à travers une série de colonnes où aura lieu la séparation des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Après cette étape d'élution, l'échantillon sera envoyé vers un détecteur ou une série de détecteurs. Le type de détecteur le plus utilisé est le réfractomètre différentiel. Ce dernier contient deux cellules : l'une est parcourue par le liquide sortant de la colonne (cellule de mesure), l'autre par le solvant pur (cellule de référence). Lorsque les macromolécules passent dans la cellule de mesure, une différence d'indice de réfraction est observée [3]. Cette différence est proportionnelle à la concentration de ces molécules. Le détecteur est relié à un système informatique qui amplifie le signal reçu et permet l'obtention d'une courbe d'élution (figure 6) correspondant [4].

5.2.3. Appareillage et caractéristiques

L'appareille utilisé est un Agilent 1200 (figure II.9) (laboratoire SMPC). La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été réalisée dans CHCl_3 à 30°C en utilisant un chromatographe liquide Agilent équipé d'un dégazeur Agilent, une pompe HPLC isocratique (débit=1mL/min), un passeur automatique Agilent (volume de boucle = 200 μL , concentration en solution = 2,5 mg/mL). Les échantillons sont élués à travers une pré-colonne PL gel 10 μm dont le rôle est d'éliminer les impuretés présentes en solution. Cette pré-colonne permet d'augmenter la durée de vie des colonnes principales. Les macromolécules passent ensuite à travers deux colonnes à gradient PL gel 10 μm mixed-D (colonnes linéaires pour la séparation de $M_{\text{W(PS)}}$ allant de 500 à 106 g/mol). Après élution, ces dernières passeront au niveau d'un détecteur d'indice de réfraction Agilent-DRI. Les étalons de polystyrène ont été utilisés pour l'étalonnage.

Cette analyse a été effectuée au sein du laboratoire du SMPC (Mons, Belgique).



Figure II.9. GPC de type Agilent 1200, Université de Mons.

5.3. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, *Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) est une technique utilisée dans le but de déterminer les différentes transitions de phase pouvant survenir lors du chauffage et du refroidissement d'un matériau polymère. Les principales températures de transitions thermiques sont :

- Température de transition vitreuse (T_g) caractéristique de la phase amorphe d'un polymère. C'est un domaine de température à laquelle un matériau passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.
- Températures de fusion (T_m) : la structure cristalline du polymère s'effondre : il fond. Dès lors, les chaînes moléculaires commencent à bouger librement. C'est le passage d'un polymère de l'état solide à l'état liquide (fondu).

- Température de cristallisation (T_c) caractérisé par un arrangement très ordonnés (sous forme de cristaux) du matériau.

Cette technique d'analyse thermique permet de mesurer les différences de chaleur latente entre un échantillon et une référence, tous deux soumis à la même programmation de température, en fonction de la différence en température. Grâce à cette différence de température, l'appareil est capable de déterminer la chaleur spécifique (C_p) de l'échantillon analysé. Il est donc possible d'obtenir un thermogramme représentant l'évolution de la chaleur spécifique de l'échantillon en fonction de la température [5].

5.3.1. Principe

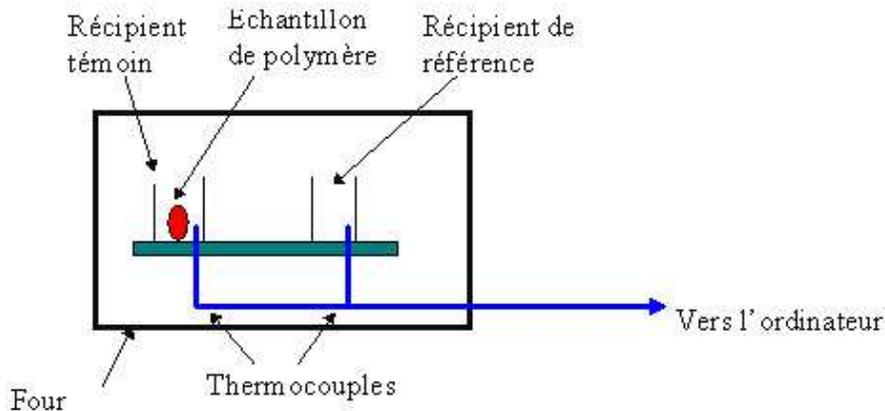


Figure II.10. Cellule de mesure d'une DSC.

La figure précédente représente le schéma d'une cellule destinée à la calorimétrie différentielle à balayage. La chaleur est transmise à l'échantillon et au matériau de référence par un disque thermoélectrique en constantan (60% Cu et 40%Ni) chauffé par effet Joule. Les petites coupelles, par exemple, en aluminium, l'une contenant l'échantillon et l'autre étant vide (référence), sont déposées sur deux plates-formes façonnées sur le disque en constantan.

La chaleur est transférée du disque vers l'échantillon et vers la référence par les deux coupelles. Le flux de chaleur vers l'échantillon et la référence est mesuré par des thermocouples plats chromel/constantan constitués par la jonction entre la plate-forme en constantan et les disques en chromel fixés sur la face inférieure des plates-formes. La différence des flux de chaleur dans les deux coupelles est directement proportionnelle à la différence de résistance entre les deux thermocouples. La température de l'échantillon est mesurée à partir de la jonction chromel/alumel située en dessous du disque correspondant.

Afin d'éviter toute réaction de l'échantillon avec l'atmosphère lors du chauffage, les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (par exemple l'azote).

En mesurant la différence des échanges de chaleur entre un échantillon et une substance de référence, l'appareil est capable de calculer la chaleur spécifique (C_p) de l'échantillon. Il est donc possible d'obtenir un thermogramme représentant l'évolution de la chaleur spécifique de l'échantillon en fonction de la température.

Différents pics sont observables : un pic exothermique (pic de cristallisation), un pic endothermique (pic de fusion (T_m)) ainsi qu'un plateau (transition vitreuse (T_g)). Les ΔH représentent les enthalpies de transition d'un état à un autre et sont exprimés en J/g [6].



Figure II.11. DSC Q2000 de type TA instrument Université de Mons.

Cette analyse a été utilisée, principalement, pour la caractérisation des mélanges PLLA/PMMA et par la suite pour la caractérisation aussi de l'hydrolyse de ces mélanges. Les analyses ont été réalisées sur un calorimètre DSC Q2000 TA Instrument sur des échantillons de masse allant de 5 à 6 mg de chaque matériau (Laboratoire SMPC Mons, Belgique).

Conclusion

Dans ce chapitre les échantillons du mélange PLLA/PMMA ont été préparés à l'aide d'un plastographe Brabender. Pour l'analyse de ces mélanges on a effectué une série de techniques de caractérisation structurale, chromatographique et thermique.

Les différents résultats et leurs interprétations des composés issus des mélanges du PLLA/PMMA seront présentés dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] **A. Layachi**, Etude des relations structure propriétés mécanique de polyamide 66 renforcé par des fibres de verre, Thèse de doctorat, Université de Guelma, Algérie (2016).
- [2] **M. Aressy**, Etude et modélisation de la cristallisation du Polylactide (PLA) en vue de l'optimisation du procédé de rotomoulage, thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris Tech - Centre de Paris (2013).
- [3] **F. Pilate**, Elaboration de matériaux polymères à mémoire de forme à actionnement divers par extrusion réactive, Mémoire de master, Université de Mons, Belgique (2013).
- [4] **S. Gaudin**, Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables. Chimie théorique et/ou physique. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. Français. (2008).
- [5] **H. Askanian**, Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. Français. (2011).
- [6] **S. Iannace, A. Maffezzoli, G. Leoc, L. Nicolais**, Influence of crystal and amorphous phase morphology on hydrolytic degradation of PLLA subjected to different processing conditions, Polymer, 42, 3799-3807 (2001).

CHAPITRE III

Caractérisations des mélanges

PLLA/PMMA

1. Résultats de l'étude thermomécanique

Les résultats présentés dans cette partie sont extraits depuis le plastographe présentant la variation du couple (N.m) en fonction du temps. Le protocole expérimental utilisé consiste à tester et évaluer les différentes formulations, en utilisant une température (210°C) et vitesse de rotation des rotors (70 tr/min).

Les figures III.1 et III.2 présentent l'allure des courbes tirées du plastographe des PLLA pur et PMMA pur.

La figure III.3 présente une comparaison entre les courbes tirées du plastographe des différentes formulations du mélange PLLA/PMMA.

Et les figures III.4, III.5, III.6 représentent les torques en fonction du temps du PLLA+0.3% d'Ultranox, PMMA+0.3% d'Ultranox et les différentes formulations du mélange +0.3% d'Ultranox respectivement.

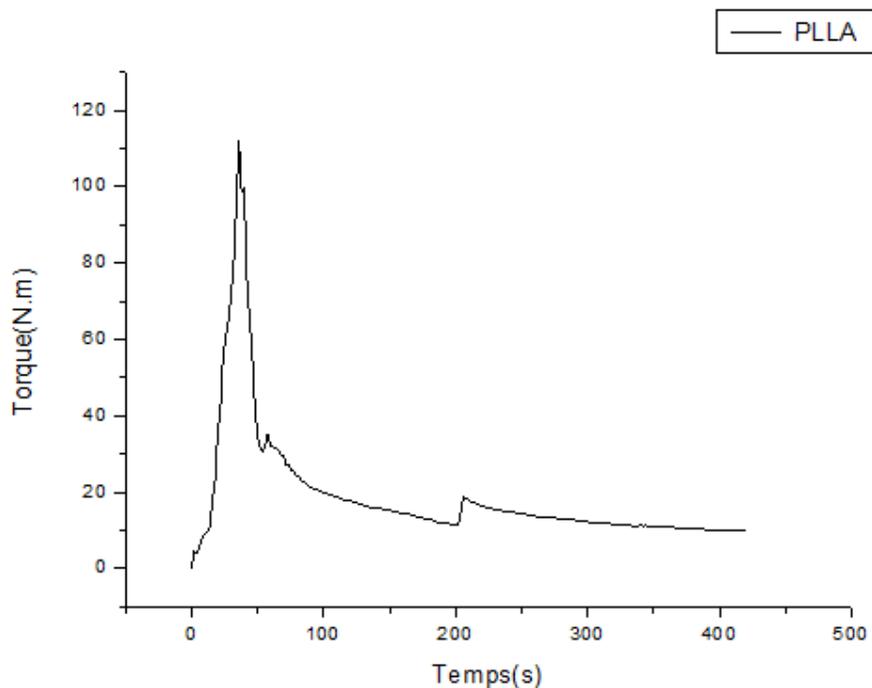


Figure III.1. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PLLA.

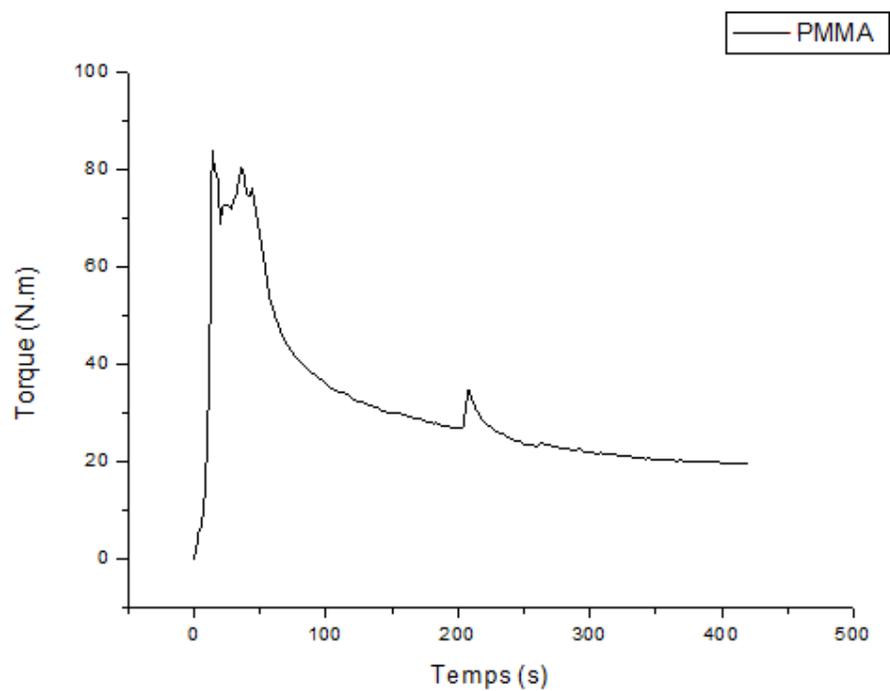


Figure III.2. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PMMA.

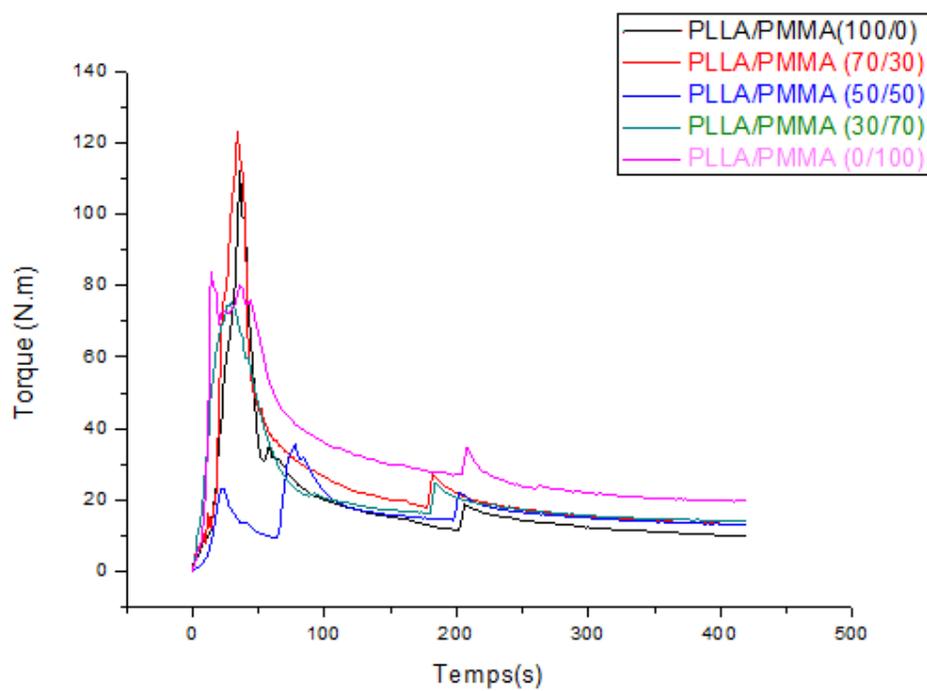


Figure III.3. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) des différentes formulations.

Au départ, le polymère fond et le torque augmente d'une façon brusque jusqu'à une valeur maximale ce qui explique le début de la dégradation thermomécanique et l'instabilité thermique des différentes formulations étudiées. Ensuite, le torque commence à diminuer jusqu'à ce qu'il se stabilise et reste constant.

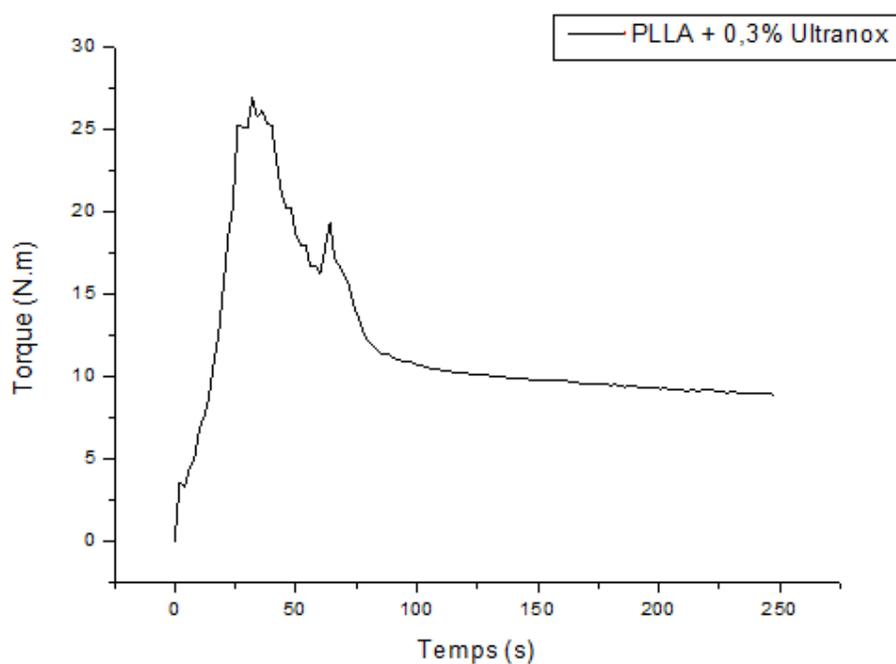


Figure III.4. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PLLA avec 0.3 % d'Ultrinox.

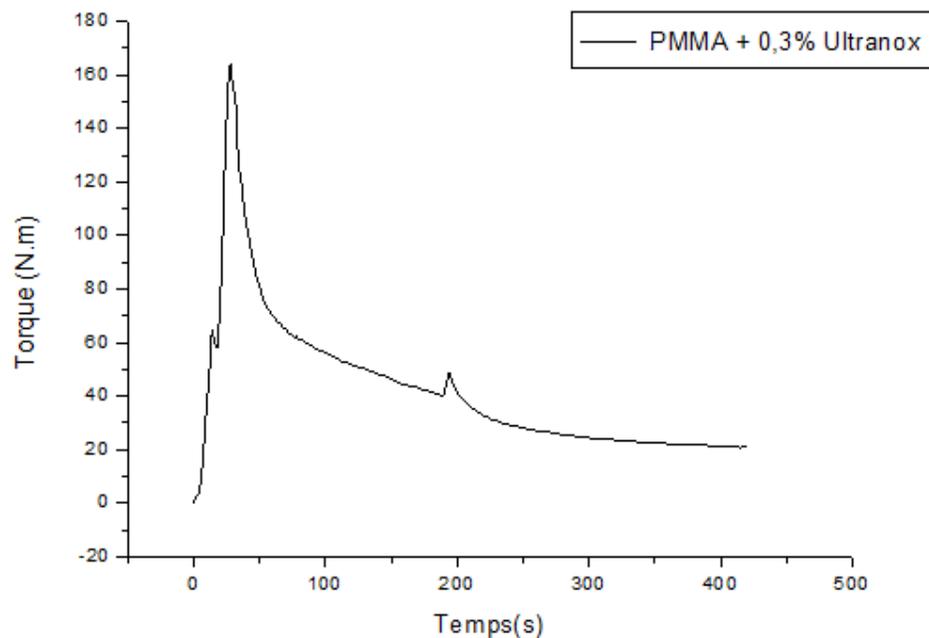


Figure III.5. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) du PMMA avec 0.3 % d'Ultranox.

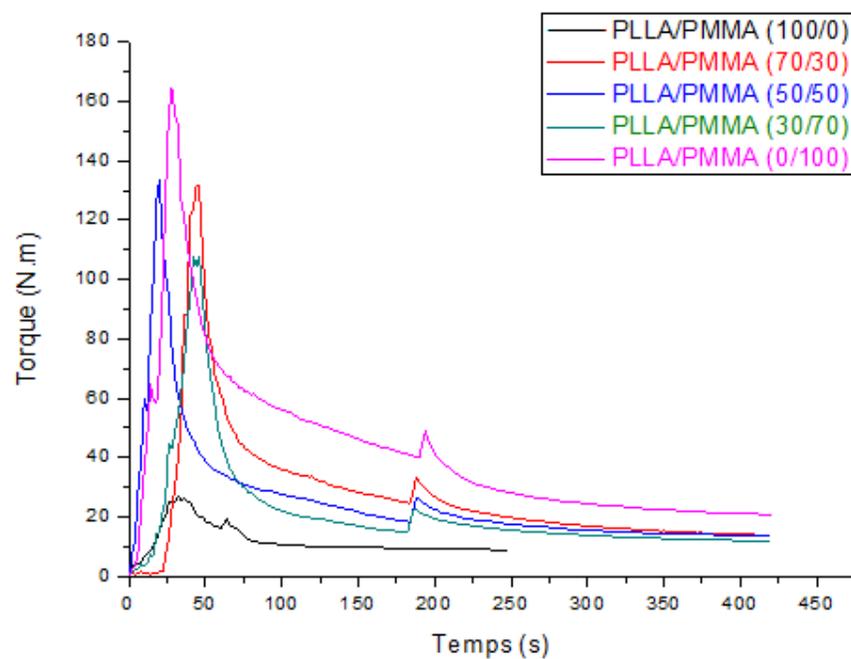


Figure III.6. Variation du torque en fonction du temps (210°C, 70 tr/min) des différentes formulations avec 0.3 % d'Ultranox.

Suite à la comparaison des couples obtenus du PLLA pur, PMMA pur et des différentes formulations des mélanges, il a été constaté une diminution de la dégradation des matériaux tout en ajoutant le stabilisant.

2. Analyse spectrale

2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IR-TF)

La méthode de l'infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF) a été choisi pour caractériser les différents groupes fonctionnels de PLLA pur, PMMA pur et les différentes formules du mélange PLLA/PMMA d'une part, d'une autre part pour étudier l'existence des interactions entre le PLLA et PMMA

Les spectres IR-TF du PLLA et PMMA avec et sans stabilisant sont montrés dans les Figures (III.7, III.8, III.9, III.10) et les spectres des différentes formules préparés sont présentées dans les figures (III.11, III.12, III.13).

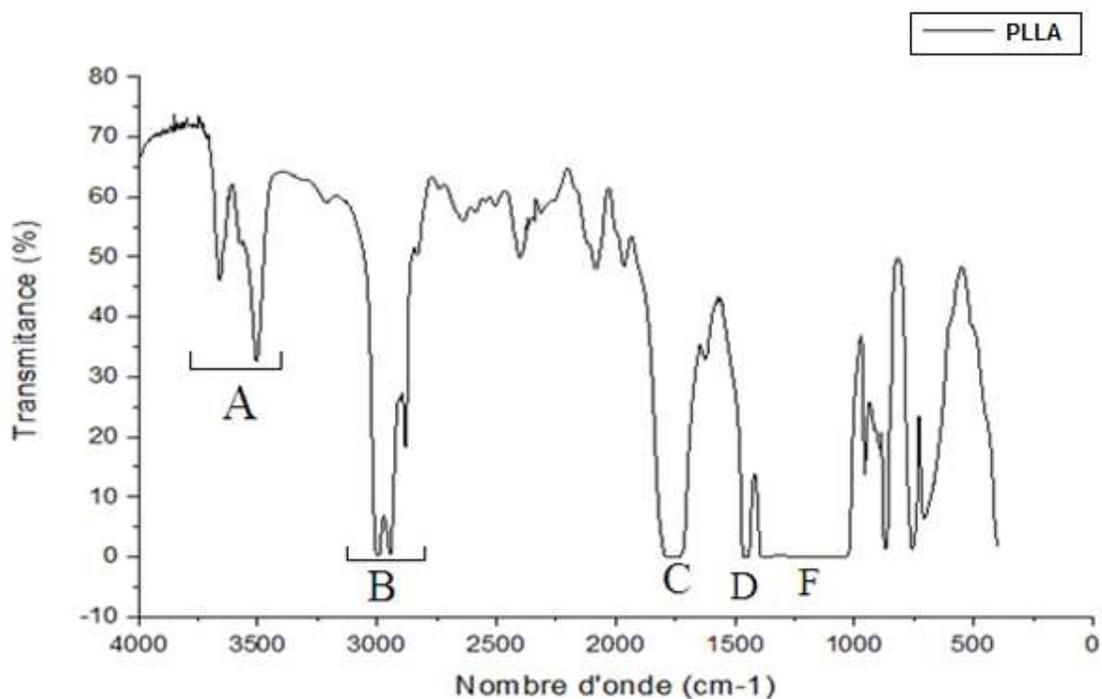


Figure III.7. Spectre infrarouge du PLLA pur.

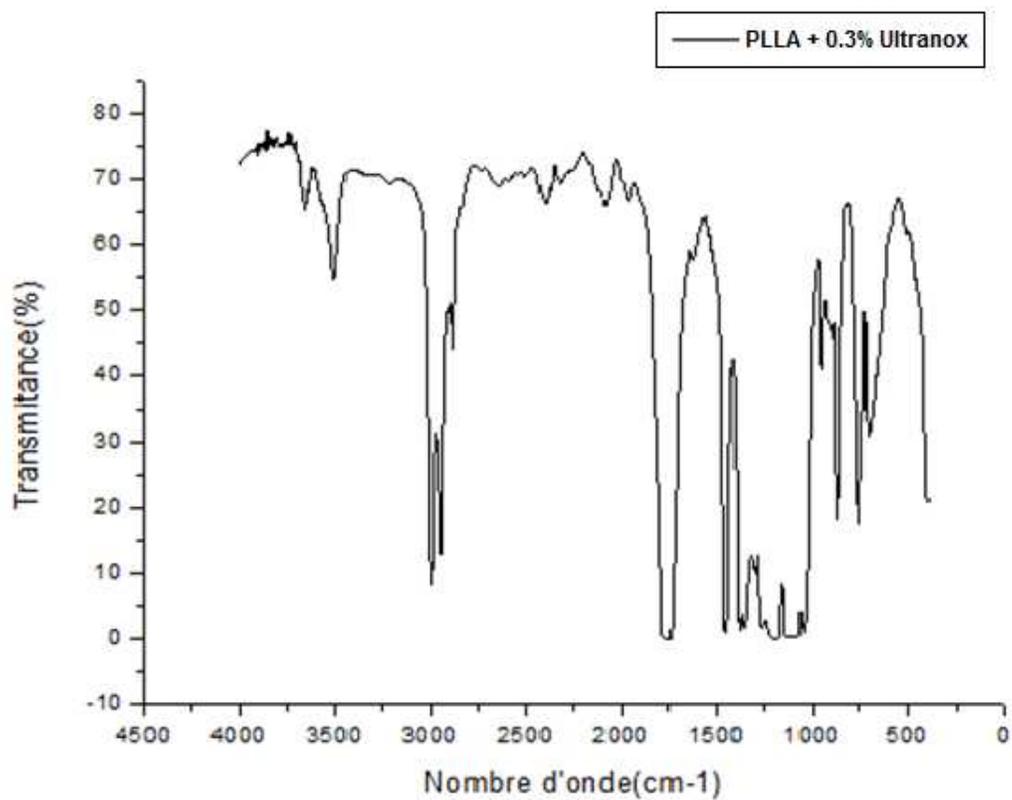


Figure III.8. Spectre infrarouge du PLLA +0.3%Ultrinox

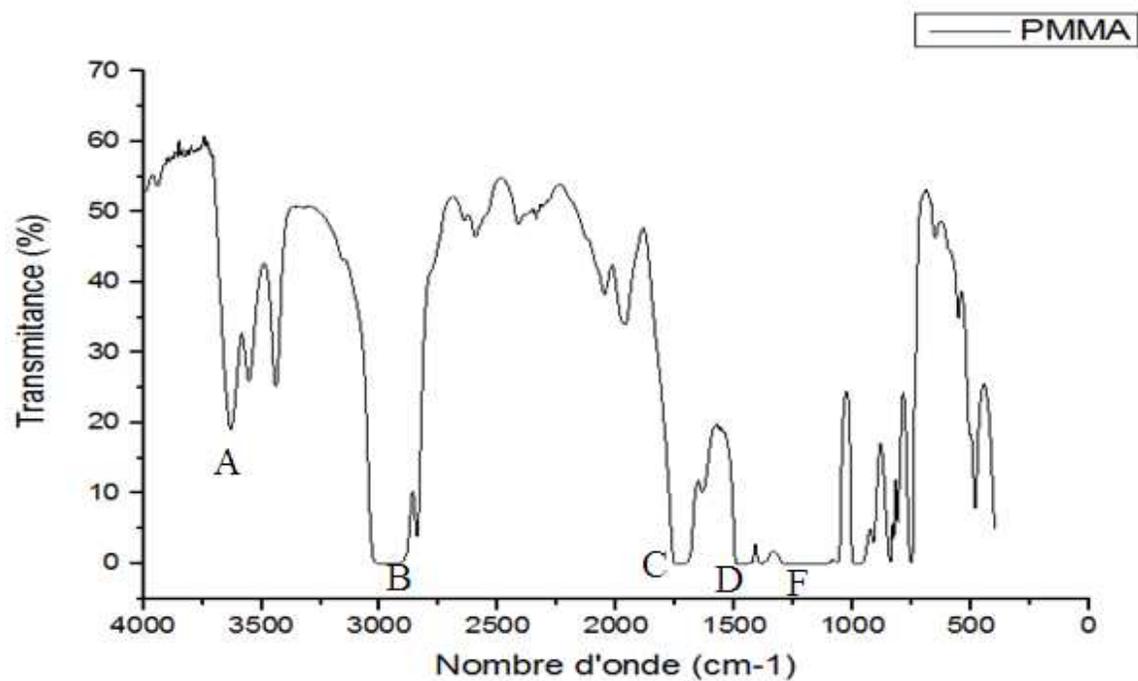


Figure III.9. Spectre infrarouge du PMMA.

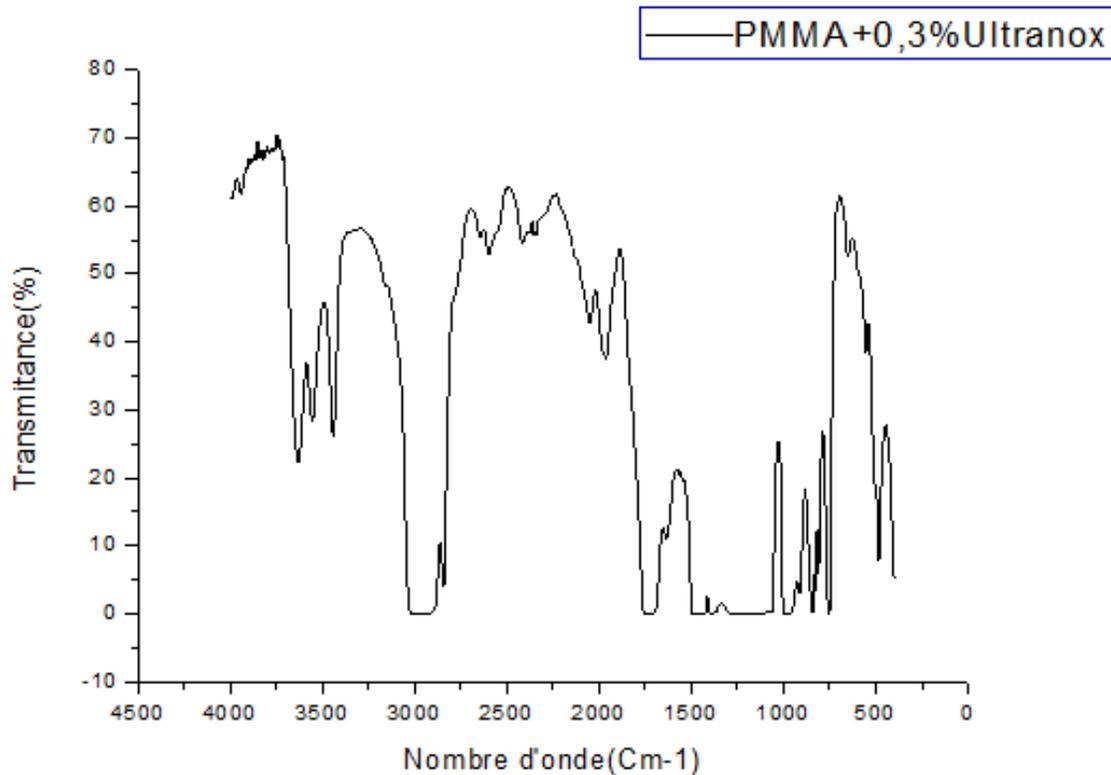


Figure III.10. Spectre infrarouge du PMMA avec 0.3%Ultranox

Les spectres infrarouges du PLLA pur présente des différentes bandes :

A : une bande vers 3655 cm^{-1} due à la présence d'une liaison -OH intermoléculaire ; et une bande vers 3501 cm^{-1} d'élongation -OH terminal. L'apparition de ce pic peut être utilisée comme une indication des polymères de faibles masses moléculaires [1,2].

B : Bandes situées à 3001 cm^{-1} et 2953 cm^{-1} qui sont dues à la vibration d'élongation de la liaison C-H du groupe CH_3 .

C : Bande large à 1760 cm^{-1} qui est due à la vibration d'élongation de la liaison du groupe carbonyle ester C=O

D : Déformation (C-H) vers 1446 cm^{-1} .

F : Bandes observées dans la région $1300\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-O du groupe ester (la bande la plus caractéristique dans ce cas est celle qui apparait à 1200 cm^{-1})

Les spectres infrarouges du PMMA pur présente des différentes bandes :

A : une bande vers 3638 cm^{-1} , 3552 cm^{-1} et 3440 cm^{-1} due à la présence d'une liaison $-\text{OH}$ intermoléculaire.

B : Elongation (C-H, CH_3) vers 2945 cm^{-1} et 2843 cm^{-1} .

C : Elongation (C=O) vers 1760 cm^{-1} .

D : Déformation (C-H) vers 1446 cm^{-1} .

F : Elongation (C-O) vers 1200 cm^{-1} .

✚ Pour le Spectre du PLA 30/PMMA 70 :

Les mêmes bandes du Spectre PLLA apparaissent à nouveau dans le spectre du mélange des deux polymères.

✚ Pour le Spectre du PLLA 50/PMMA 50 :

Les mêmes bandes du Spectre PLLA apparaissent à nouveau dans le spectre du mélange des deux polymères PLLA 50/PMMA 50 et on remarque une augmentation de l'intensité des bandes de la zone A due à la diminution de la concentration des groupements correspondants dans le mélange.

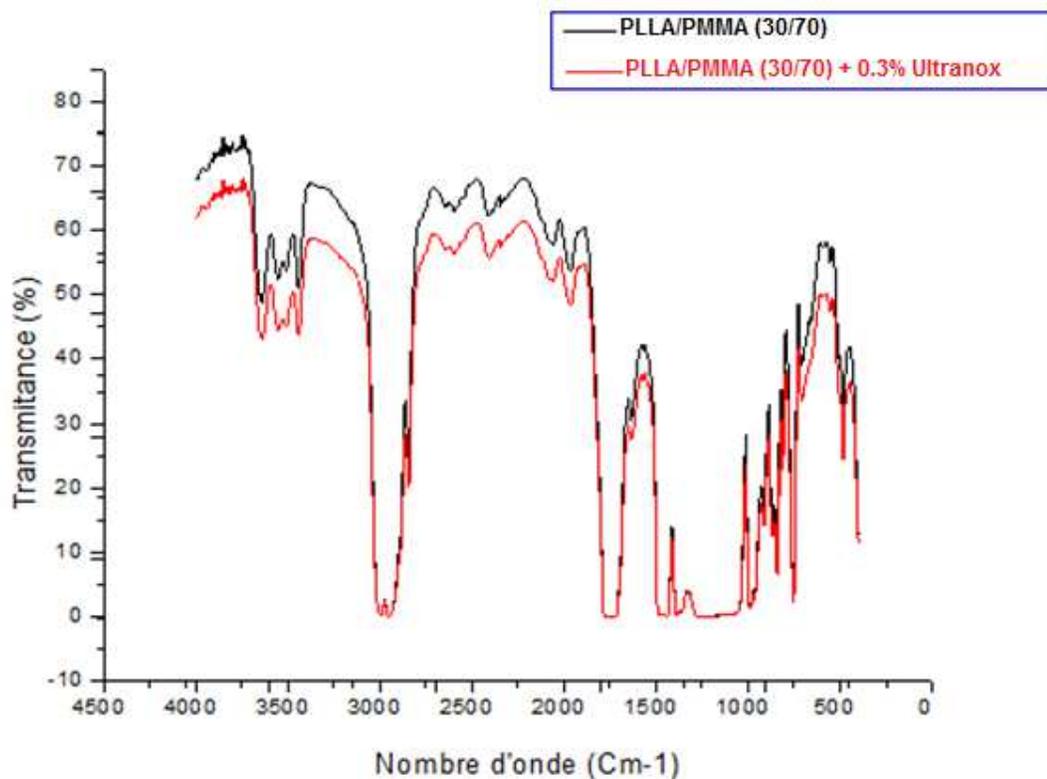


Figure III.11. Spectre infrarouge du PLLA30/PMMA70 avec et sans 0.3% Ultrinox.

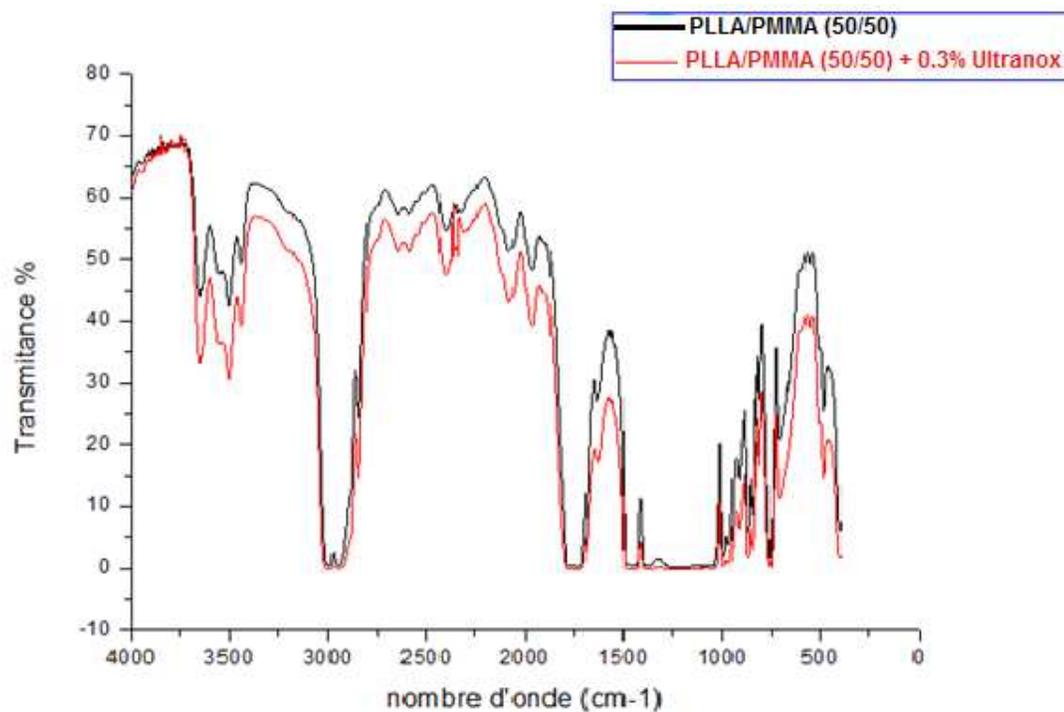


Figure III.12. Spectre infrarouge du PLLA50/PMMA50 + 0.3% Ultrinox.

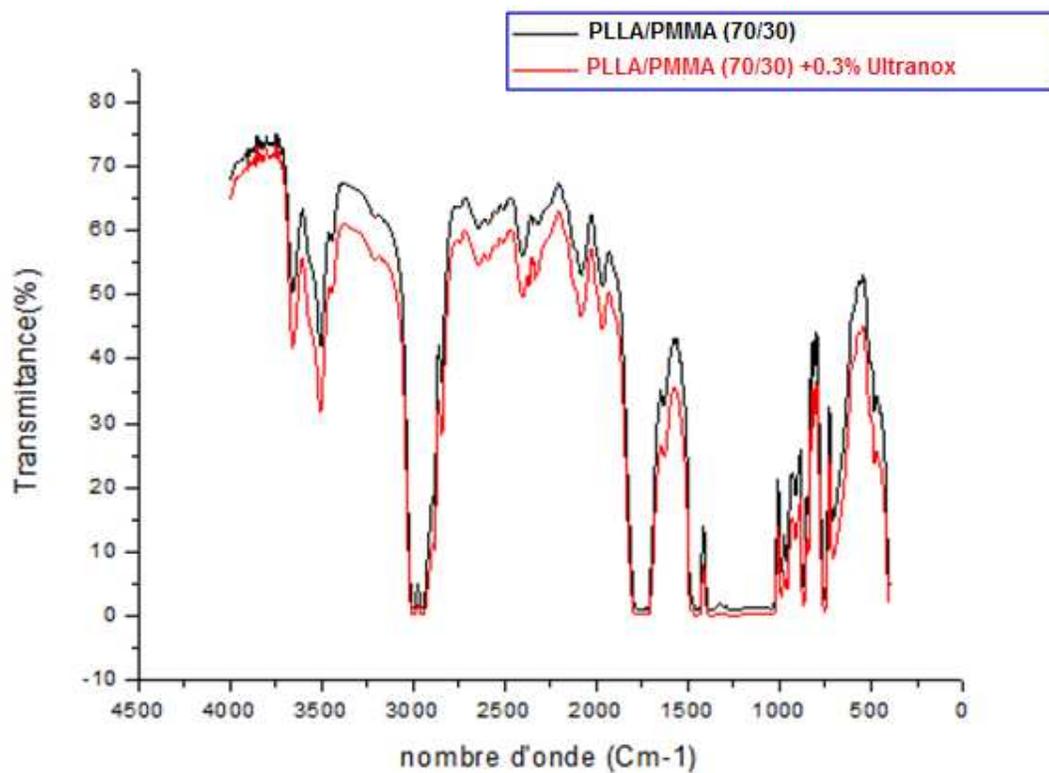


Figure III.13. Spectre infrarouge du PLLA70/PMMA30 avec et sans 0.3% Ultrinox.

L'effet du stabilisant :

Pour mettre en évidence l'effet du stabilisant on a superposé les spectres des mélanges PLLA 70/ PMMA 30, PLLA 50/ PMMA 50 et PLLA 30/ PMMA 70 avec et sans stabilisant.

Du point de vue infrarouge l'ajout du stabilisant a un effet mineur sur la structure du polymère ; on remarque :

- Une diminution de l'intensité de la bande attribuée à la liaison OH intermoléculaire qui peut être due à la diminution de la concentration du groupement après l'ajout du stabilisant dans le mélange PLLA70/PMMA 30.
- Une augmentation de l'intensité des bandes de la zone A attribuées à la liaison –OH intermoléculaire qui peut être due à la présence du stabilisant dans le mélange PLLA 50/PMMA 50.

2.2. La diffraction des rayons X

L'étude de la cristallinité du mélange PLLA/PMMA a été effectuée par la méthode de diffraction des rayons X (DRX). La diffraction des rayons X est une méthode très utilisée pour déterminer si un couple de cristaux d'un principe actif donné est polymorphe. En général pour deux formes de cristaux, lorsque les positions des pics sont identiques, on dit que les deux cristaux possèdent la même structure interne ; si les positions des pics sont différentes, on dit que les deux cristaux ont des structures différentes et sont polymorphes [3].

La figure III.14 montre les spectres DRX des échantillons PLLA pur, PMMA pur et les différents mélanges (PLLA70/PMMA30, PLLA50/PMMA50, PLLA30/PMMA70).

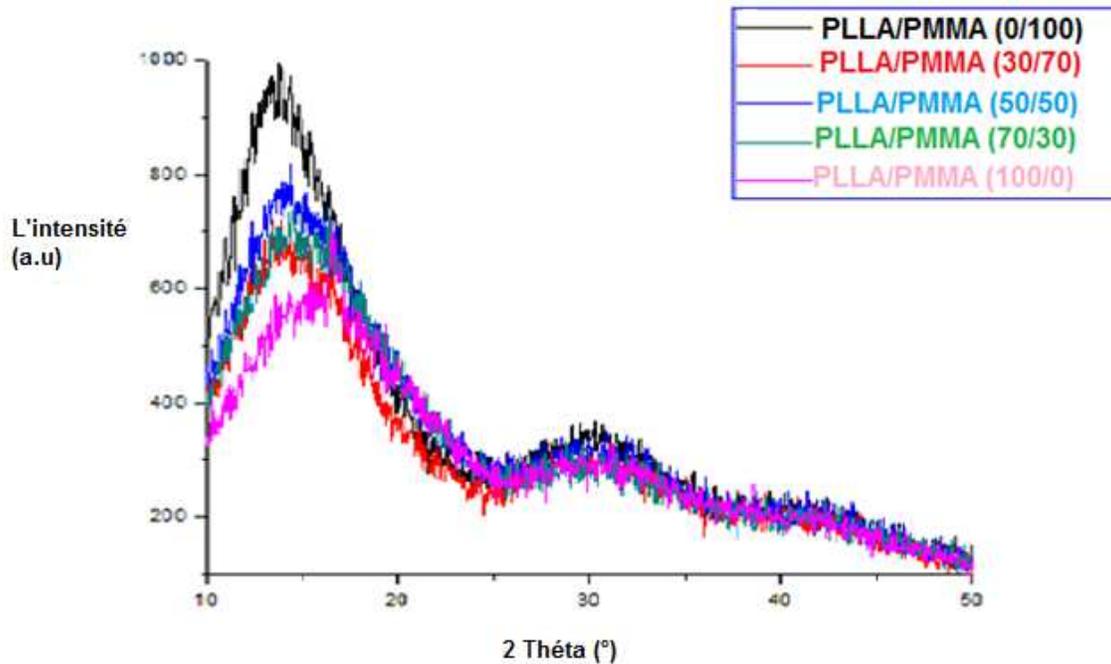


Figure III.14. Les spectres DRX du PLLA/PMMA (0/100), PLLA/PMMA (30/70), PLLA/PMMA (50/50), PLLA/PMMA (70/30), PLLA/PMMA (100/0).

D'après cette figure il est clair que les pics caractéristiques du spectre DRX de PLLA pur à 10-50° (2θ) sont visibles dans les spectres DRX des différents mélanges, ce qui indique la présence du PLLA sous sa forme cristalline [4].

Dans les mélanges PLLA/PMMA, les structures cristallines des deux composés restent intactes et toutes les formulations ont montré des spectres DRX avec approximativement les mêmes positions (2θ) des pics. Cependant, nous avons constaté une légère variation dans les intensités et largeurs des pics de différentes formulations.

2.3. Microscopie électronique à balayage MEB

La figure III.16 montre la morphologie externe des échantillons de (A) PLLA pur et de deux mélanges (B) PLLA70/PMMA30 et (C) PLLA30/PMMA70.

D'après ces images MEB, le PLLA pur montre une surface homogène et lisse et les différents mélanges de PLLA70/PMMA30 et PLLA30/PMMA70 présentent également une morphologie homogène par rapport à la miscibilité obtenue dans ces mélanges.

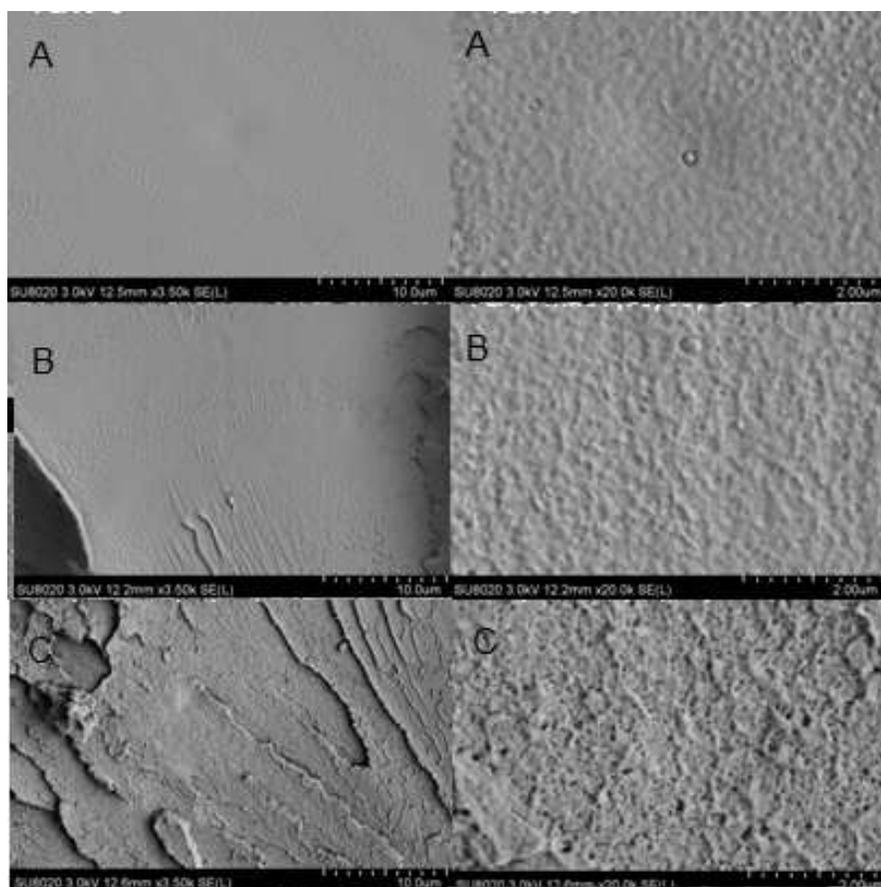


Figure III.15. Microscopie électronique à balayage de la surface des matériaux (A) PLLA pur (B) PLLA70/PMMA30 (C) PLLA30/PMMA70.

3. Analyse chromatographique

3.1. La modification des paramètres moléculaires

Une chromatographie sur gel de perméation a été effectuée afin de déterminer la masse (M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)) et la dispersité (D). Les courbes d'éluion obtenue par GPC des mélanges PLLA/PMMA est présenté sur la Figure III.15.

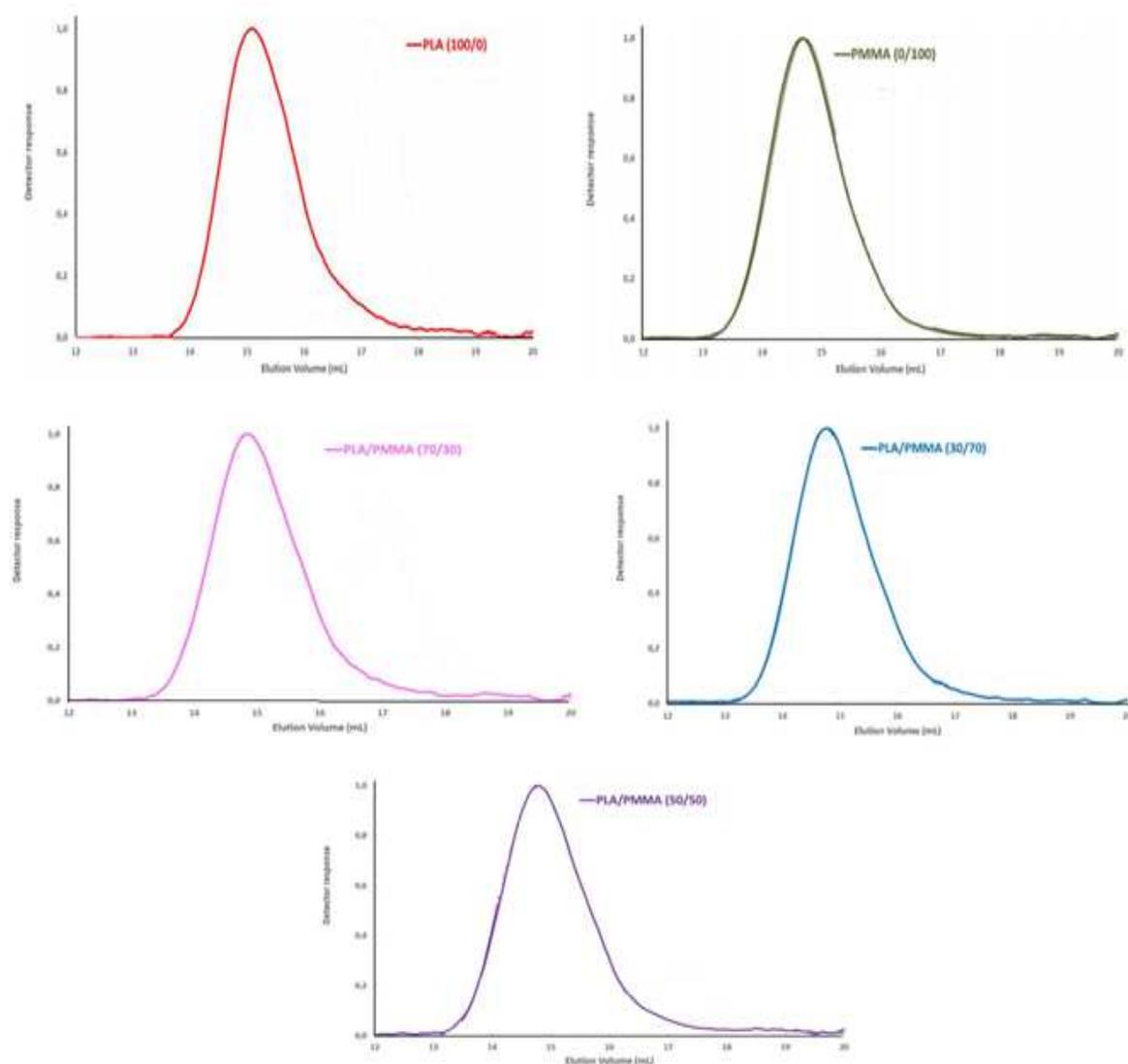


Figure III.16. Les courbes de SEC des mélanges PLLA/PMMA.

A partir de ces résultats et dans les conditions d'analyse similaire, le PLLA pur, le PMMA pur et les mélanges PLLA/PMMA montrent des courbes d'éluion relativement monomodales et étroites, ce qui suggère que, les deux polymères présentent des volumes hydrodynamiques similaires.

Tableau III.1. Paramètres SEC des mélanges PLLA/PMMA.

Formulation	Maximum du pic	Dispersité (D)	Forme de la courbe
PLLA100/PMMA0	50100	2.28	Monomodale
PLLA70/PMMA30	69500	2.22	Monomodale
PLLA50/PMMA50	78800	2.28	Monomodale
PLLA30/PMMA70	75600	2.19	Monomodale
PLLA0/PMMA100	85300	1.88	Monomodale

4. Analyse thermique

Les thermogrammes obtenus pour le PLLA, PMMA et les différents mélanges PLLA/PMMA sont présentés sur la figure III.17 et les résultats obtenus à partir de ces courbes sont montrés dans le tableau III.2.

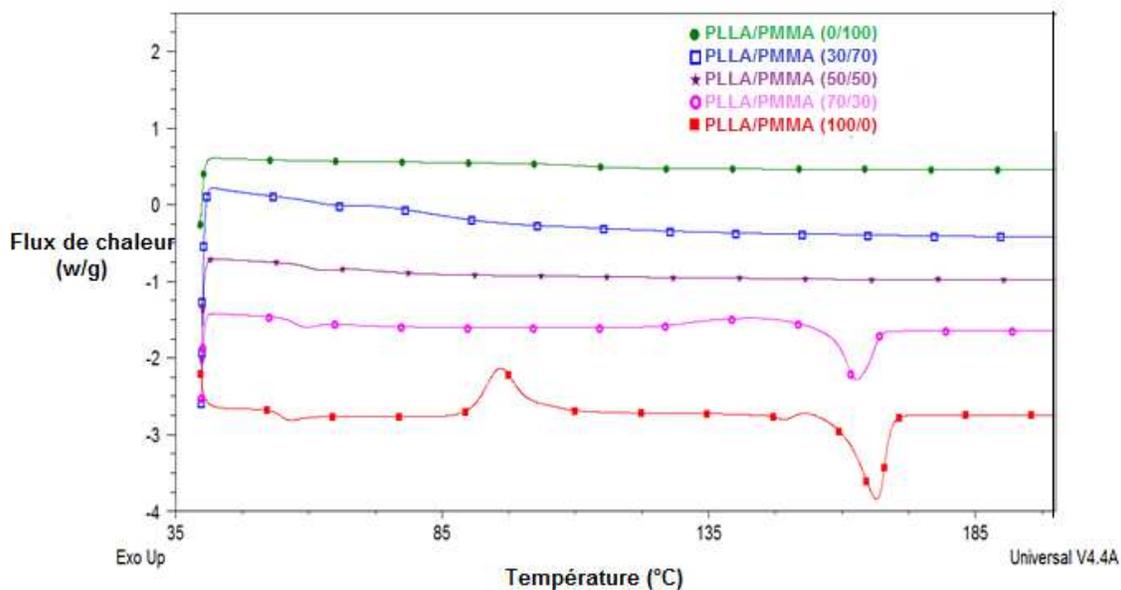


Figure III.17: Les courbes DSC du (●) PLLA/PMMA (0/100); (□) PLLA/PMMA (30/70); (*) PLLA/PMMA (50/50); (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0). (Premier passage 10°C/min)

Tableau III.2. Propriétés thermiques et cristallinité des mélanges PLLA / PMMA

Mélanges PLLA/PMMA	T _g (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
0/100	112	-	-	-	-	-
30/70	82	-	-	-	-	-
50/50	68	-	-	-	-	-
70/30	58	144	163	12.5	15.5	3.3
100/0	59	96	167	32	43.3	12.1

Après analyse de ces résultats, il ressort :

- ✚ Le PLLA pur présente une température de transition vitreuse $T_g = 59 \text{ °C}$, une température de fusion $T_f = 167 \text{ °C}$, température de cristallisation à froid $T_c = 96 \text{ °C}$ et un taux de cristallinité égale à 12.1 %.
- ✚ Le PMMA pur présente une température de transition vitreuse $T_g = 112 \text{ °C}$.
- ✚ Les mélanges PLLA30/PMMA70, PLLA50/PMMA50 et PLLA70/PMMA30 présentent une température de transition vitreuse 82°C, 68 et 58 respectivement. Seul le PLLA70/PMMA30 à une température de fusion $T_f = 163 \text{ °C}$, température de cristallisation à froid $T_c = 144 \text{ °C}$ et un taux de cristallinité égale à 3.3 %.
- ✚ L'ajout du PMMA dans la matrice PLLA, augmente la température de transition vitreuse T_g du mélange à partir de 60 °C à 82 °C, lorsque le pourcentage du PMMA passe de 30% à 70%. Cela indique que l'ajout du PMMA améliore la température de transition vitreuse T_g .
- ✚ Le mélange PLLA/PMMA présente seulement une unique région de transition vitreuse, ce qui indique que ce système est miscible.
- ✚ Le système PLLA/PMMA obéit à l'équation Gordon-Taylor.
- ✚ La DSC est une méthode qui permet de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les effets de la chaleur sur les différents échantillons.
- ✚ La DSC permet aussi d'évaluer le taux de cristallinité et les températures de transition tels que : la T_g , T_c et T_f .

Conclusion

Dans ce chapitre les formulations préparés ont été étudiés. Ces échantillons ont été caractérisées par IRTF, DRX, MEB, GPC et la DSC.

Les résultats d'analyses des différents composés des mélanges PLA/PMMA confirment bien les transformations thermiques de ces matériaux :

La cristallisation et la fusion sont mises en évidence par les pics endothermiques et exothermiques.

La morphologie homogène des matériaux est confirmée par les photos MEB ce qui indique que ces matériaux sont miscible.

Références bibliographiques

- [1] **Z. Zhong-cheng, Ruan Jian-ming, Huang Bai-yun, Li Ya-jun, Zou Jian-peng, Zhang Hai-bo.** Preparation and characterization of poly(D,L-lactide) and its porous biomaterials. J. Cent. South Univ. Technol. 12 (1) 1-4. (2005)
- [2] **X. Kaitian, A. Kozloca, E.B. Denkbaz, E. Piskin.** Poly(D,L-lactic acid) homopolymers: Synthesis and characterization. Tr. J. of Chemistry 20 43-53. (1996).
- [3] **A. T. Karunanithi, C. Acquah, L. E. K. Achenie, S. Sithambaram, S. L. Suib, R. Gani.** An experimental verification of morphology of ibuprofen crystals from CAMD designed solvent. Chemical Engineering Science 62 3276 – 3281. (2007).
- [4] **A. L'hachemi,** Étude des interactions de mélanges (polymères biodégradables/principe actif) obtenus par différentes méthodes de préparations, thèse de doctorat, Université de Bejaïa. (2011).

CHAPITRE IV

Etude de la dégradation hydrolytique

Introduction

Dans le cadre de l'étude concernant la dégradation hydrolytique des mélanges polymères, plusieurs mélanges de matériaux sont testés dont l'objectif principal de ce travail est d'étudier le comportement de dégradation hydrolytique des mélanges PLLA / PMMA dans une solution tampon de pH neutre (7.24). Le processus de dégradation a été suivi en utilisant la GPC, DSC et la microscopie électronique à balayage (MEB).

1. Etude de la dégradation hydrolytique**1.1. Préparation des films**

Avant chaque préparation des films, du PLLA pur, du PMMA pur et du mélange PLLA/PMMA ont été séchés pendant une nuit à 60 °C sous pression réduite pour minimiser la teneur en eau dans chaque composant et éviter toute dégradation excessive lors du traitement.

Cinq formulations ont été préparées (100% de PLLA, 70% de PLLA / 30% de PMMA, 50% de PLLA / 50% de PMMA, 30% de PLLA / 70% de PMMA et 100% de PMMA) dans des conditions similaires. Ces différentes formulations ont été thermocomprimées entre deux feuilles de téflon. Ces feuilles sont ensuite placées entre deux plaques métalliques qui sont elles-mêmes disposées entre les deux plateaux d'une presse hydraulique manuelle de type CARVER.

Ces plateaux ont préalablement été chauffés à une température suffisamment supérieure à la température de fusion de chaque échantillon avec la procédure suivante : préchauffage à 210 °C pendant 4 min, cycle basse pression pendant 2 minutes à 4 bars, haute pression cycle pendant 2 minutes à 9 bar, refroidissement à 25 °C. Les films d'environ 150 µm d'épaisseur ont ensuite été trempés à température ambiante.

1.2. Les essais d'hydrolyse

Pratiquement, avant de commencer les essais d'hydrolyse, chaque film a été découpé en éprouvettes de 1 x 1 cm (à partir du milieu du rouleau de film) en considérant trois répétitions par échantillon. Chaque échantillon a ensuite été plongé dans des flacons de laboratoire contenant une solution tampon à pH 7,24.

Les flacons ont été immergés dans un bain d'eau agité à 60 °C. A des périodes prédéterminées, les spécimens ont été prélevés de la solution tamponnée et rincés plusieurs fois avec de l'eau distillée. Finalement, l'eau résiduelle a été essuyée de la surface de l'échantillon avant d'être séchée en utilisant du papier puis elle a été placée dans un dessiccateur jusqu'à 3 jours.



Figure IV.1. Un dessiccateur.

2. Caractérisation

2.1. Chromatographie sur gel perméable (GPC)

Les poids moléculaires des échantillons, avant et après hydrolyse, ont été mesurés par des chromatogrammes de perméation de gel (GPC) dans CHCl_3 à 30 °C en utilisant un chromatographe liquide Agilent équipé d'un dégazeur Agilent, une pompe HPLC isocratique (débit=1mL/min), un auto-échantillonneur Agilent (volume de boucle=200 μL , concentration de solution = 2,5 mg / mL), un détecteur d'indice de réfraction Agilent-DRI et trois colonnes: une colonne de garde PL gel de 10 μm et deux colonnes PL gel Mixed-D colonnes pour la séparation de $M_{W(\text{PMMA})}$ allant de 500 à 106 g / mol). Les étalons de polystyrène ont été utilisés pour l'étalonnage.

2.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les propriétés thermiques des échantillons séchés ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en utilisant un DSC Q2000 de TA Instruments sous flux

d'azote. Les échantillons (poids d'environ 5 à 7 mg) ont été placés dans des récipients d'aluminium fermés dans le four à échantillon, tandis qu'un récipient vide a été placé dans le four de référence. Le mode opératoire était le suivant : un balayage de chauffage à $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ de 0 à $210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Les événements d'intérêt, à savoir la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation à froid (T_{cc}) et la température de fusion (T_m), ainsi que leurs enthalpies de cristallisation froide (ΔH_{cc}) et de fusion (ΔH_m) ont été calculées de ce premier balayage de chauffage. La cristallinité (χ_c) a été calculée par la formule suivante (1)

$$\chi_c = \left[\frac{\Delta H_{m(t)} - \Delta H_{c(t)}}{\Delta H_m^0} \right] \times 100 \quad \text{IV.1}$$

Où $\Delta H_{m(t)}$ et $\Delta H_{c(t)}$ sont les enthalpies de fusion et de cristallisation à froid de l'échantillon d'essai au moment t de la dégradation, ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin (93 J.g^{-1}) [1].

2.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des mélanges purs PLLA et PLLA / PMMA à différents temps de dégradation a été observée à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (SEM Hitachi SU8020), avec un canon à émission de champ avec énergie d'atterrissage à 3 kV et SE (UL).

3. Résultats et discussions

3.1. Modification de l'aspect lors de l'hydrolyse

Les modifications de l'aspect général des échantillons lors des essais d'hydrolyse ont d'abord été évaluées à l'oeil nu. Comme le montre la figure 2, un changement significatif de l'opacité de l'échantillon a été observé pour les mélanges purs de PLLA et de PLLA / PMMA, après seulement 7 jours d'immersion dans une solution tamponnée.

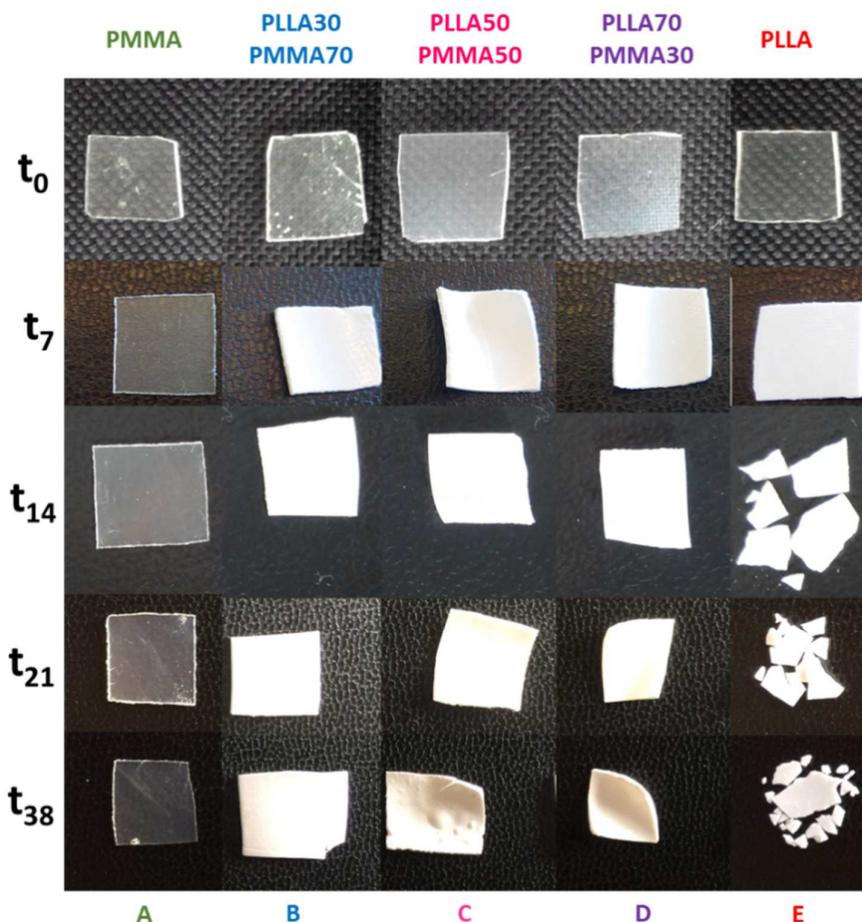


Figure IV.2. Changements de l'aspect visuel des échantillons à différents moments d'hydrolyse pour les mélanges purs de PLLA, de PMMA pur et de PLLA / PMMA.

Il convient de noter que le PMMA est resté transparent. Plus précisément, les mélanges purs de PLLA et de PLLA / PMMA sont devenus complètement blancs après 7 jours, quelle que soit la teneur en PMMA. La modification de l'opacité des échantillons a déjà été discutée dans des articles précédents [2–7] et pourrait être attribuée à divers phénomènes tels que (1) les produits de dégradation créés pendant l'hydrolyse, (2) la diffusion de la lumière de l'eau absorbée; (3) formation de trous dans la masse de l'échantillon pendant la dégradation [6,8], (4) évolution de la cristallinité de la matrice polymère [9-13].

En effet, en considérant le rôle-clé du degré de cristallinité, il est important de rappeler que la dégradation hydrolytique des chaînes de polyester se déroule d'abord dans la phase amorphe de la matrice conduisant à l'augmentation de la cristallinité [6,8] (v) changement de phase des mélanges [14].

L'observation la plus importante concerne l'échantillon de PLLA pur ; il est devenu extrêmement fragile juste après 14 jours. En outre, il a été récupéré en petits morceaux après l'étape de séchage, qui a suivi l'enlèvement de l'échantillon de la solution de tampon (Fig IV.2 à t14, échantillon E).

En ce qui concerne les mélanges de PLLA / PMMA, tous les mélanges sont restés en une seule pièce quel que soit le contenu en PMMA. Cependant, un mélange contenant plus de 50% de pds de PLLA est fortement déformé après 21 jours (figure IV.2 à t21 pour les échantillons C et D).

En ce qui concerne les échantillons de PMMA purs, non seulement tous les spécimens conservent le même aspect transparent, comme cela a déjà été noté auparavant, mais chacun d'eux est resté en une seule pièce pendant l'essai de dégradation hydrolytique totale.

Pour comprendre ces observations visuelles, des mesures SEC, des analyses DSC et des images SEM ont été réalisées.

3.2. Modification des paramètres moléculaires des matériaux hydrolysés

Pour le PMMA pur (Figure IV.3.A), aucun changement du profil d'élution et de la dispersité n'est enregistré pour toute la période. De manière intéressante, les mélanges PLLA / PMMA avant hydrolyse présentent des courbes d'élution relativement étroites et monomodales, suggérant que, dans les conditions d'analyse, les deux polymères présentent des volumes hydrodynamiques similaires.

Cependant, à mesure que le temps d'hydrolyse augmente, le mélange PLLA30 / PMMA70 présente clairement une traînée vers des volumes d'élution plus élevés (masses molaires inférieures) lors de l'augmentation du temps d'hydrolyse (figure IV.3.B).

Il convient de noter qu'aucun changement du maximum de crête n'est observé. Le tailing devient plus évident lors de l'augmentation de la teneur en PLLA (figure IV.3.C) et se transforme en une distribution multimodale à PLLA70 / PMMA30 (figure IV.3.D, tableau 1).

De plus, un décalage du premier maximum de pic vers des masses molaires inférieures accompagné d'une augmentation des valeurs de dispersité (Đ) est également enregistré. Les observations suggèrent la formation de fractions de masse molaire inférieure lors de l'hydrolyse qui pourraient raisonnablement être attribuées à la dégradation du PLLA (considérant que le PMMA n'est pas hydrolysé [15]).

Cette hypothèse est soutenue par les courbes d'élution de GPC pour les échantillons de PLLA purs pendant l'hydrolyse (figure IV.3.E) où la bimodalité et un déplacement drastique vers des masses molaires faibles sont enregistrés. En effet, après 38 jours, le déplacement du premier pic principal du PLLA pur est observé depuis $M_{p1} = 50300$ à t_0 jusqu'à $M_{p1} = 3600$ à t_{38} alors que ce premier pic principal des mélanges PLLA / PMMA = 70/30, 50 / 50 et 30/70 (poids / poids) est déplacé vers la valeur de la masse molaire du PMMA (c'est-à-dire une valeur plus élevée) (tableau 1).

Sur la base des données obtenues et en accord avec la littérature [1, 16, 17], les multiples pics pourraient être attribués à une dégradation hydrolytique PLLA sélective (par rapport au PMMA). En même temps, pour tous les mélanges, l'épaule et / ou le deuxième pic apparaît autant que la teneur en PLLA augmente (Tableau IV.1).

Fait intéressant, pour tous les mélanges, le pic d'élution le plus élevé, qui pourrait raisonnablement être attribué à la partie dégradée du PLLA, reste quantitativement moins important que le pic d'élution inférieur, y compris la masse molaire de PLLA supérieure, même lorsque le PLLA est la matrice principale des mélanges (Figure IV.3.D PLLA70 / PMMA30 à 38 jours).

Ces observations suggèrent que la présence de PMMA ralentit la dégradation hydrolytique du PLLA dans les mélanges PLLA / PMMA. Dans une première hypothèse, une étude des propriétés thermiques par DSC au cours de la dégradation hydrolytique pourrait aider à comprendre si ces résultats sont liés au rapport pondéral du PLLA amorphe et PLLA cristalline.

Cependant, une telle conclusion doit être soigneusement prise, car l'influence de la charge PLLA sur son élugramme GPC pourrait ne pas être négligée.

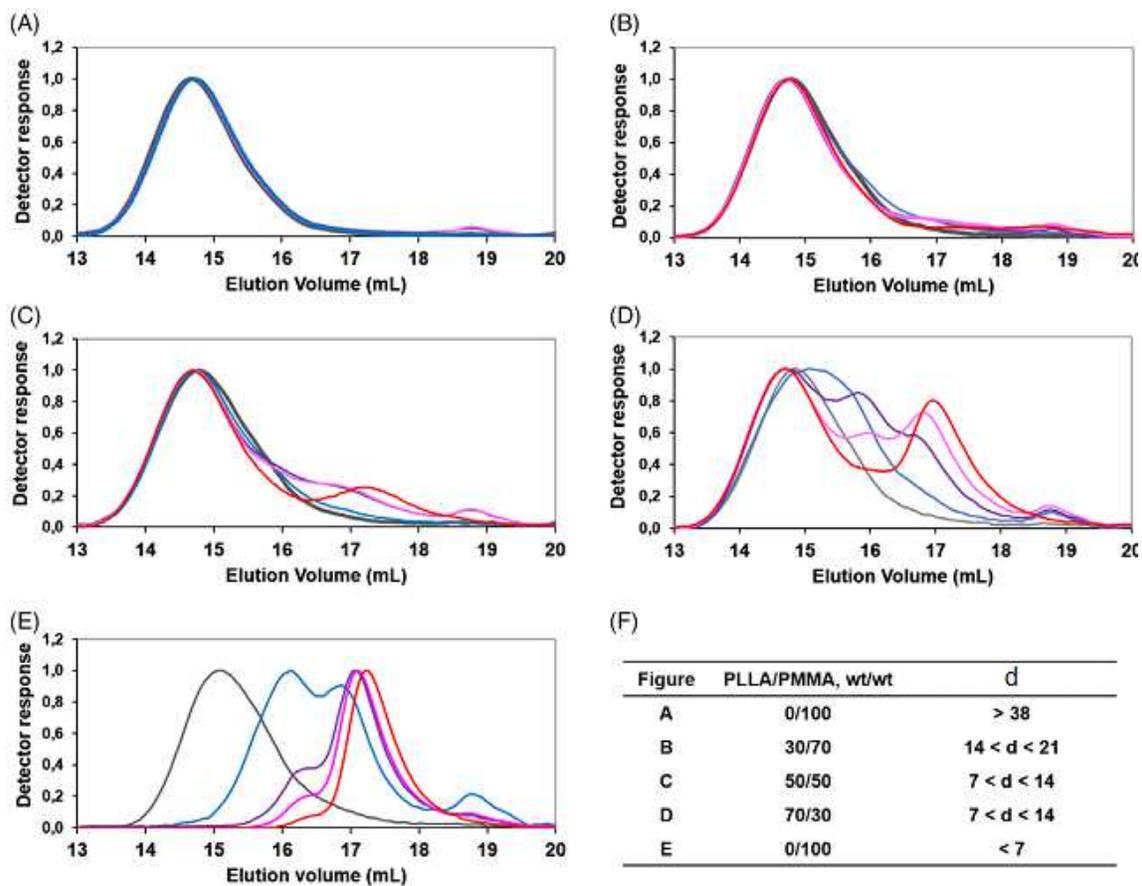


Figure IV.3. Courbes SEC des mélanges de PLLA / PMMA pendant la dégradation hydrolytique à un moment prédéterminé.

Tableau IV.1 : Paramètres SEC des mélanges PLLA / PMMA pendant la dégradation hydrolytique

Formulation	Temps d'hydrolyse (Jours)	Maximum du premier pic Mp1	D	Forme de la trace SEC	Maximum du deuxième pic Mp1	
PLLA/PMMA (0/100)	0	85300	1.88	Monomodal	n.c	
	7	84800		Monomodal	n.c	
	14	83600		Monomodal	n.c	
	21	83800		Monomodal	n.c	
	38	83900		Monomodal	n.c	
PLLA/PMMA (30/70)	0	75600	2.19	Monomodal	n.c	
	7	78400		Monomodal with tailing to lower molar masses.	18300	
	14	84400		Bimodal	20300	
	21	83600		Bimodal	16600	
	38	78400		Bimodal	n.c	
PLLA/PMMA (50/50)	0	74800	2.28	Monomodal	n.c	
	7	78700		Bimodal	22400	
	14	82900		Bimodal	7300	
	21	84000		Bimodal	6100	
	38	83600		Bimodal	3600	
PLLA/PMMA (70/30)	0	69500	2.22	Monomodal	n.c	
	7	52500		3.29	Monomodal	n.c
	14	82500			Trimodal	6000
	21	79800			Trimodal	5100
	38	81700			Trimodal	4900
PLLA/PMMA (100/0)	0	50100	2.22		Monomodal	n.c
	7	13500		Trimodal	5500	
	14	10400		Trimodal	4400	
	21	10800		Trimodal	4150	
	38	3600		Multinomodal	n.c	

*n.c : Non concerné

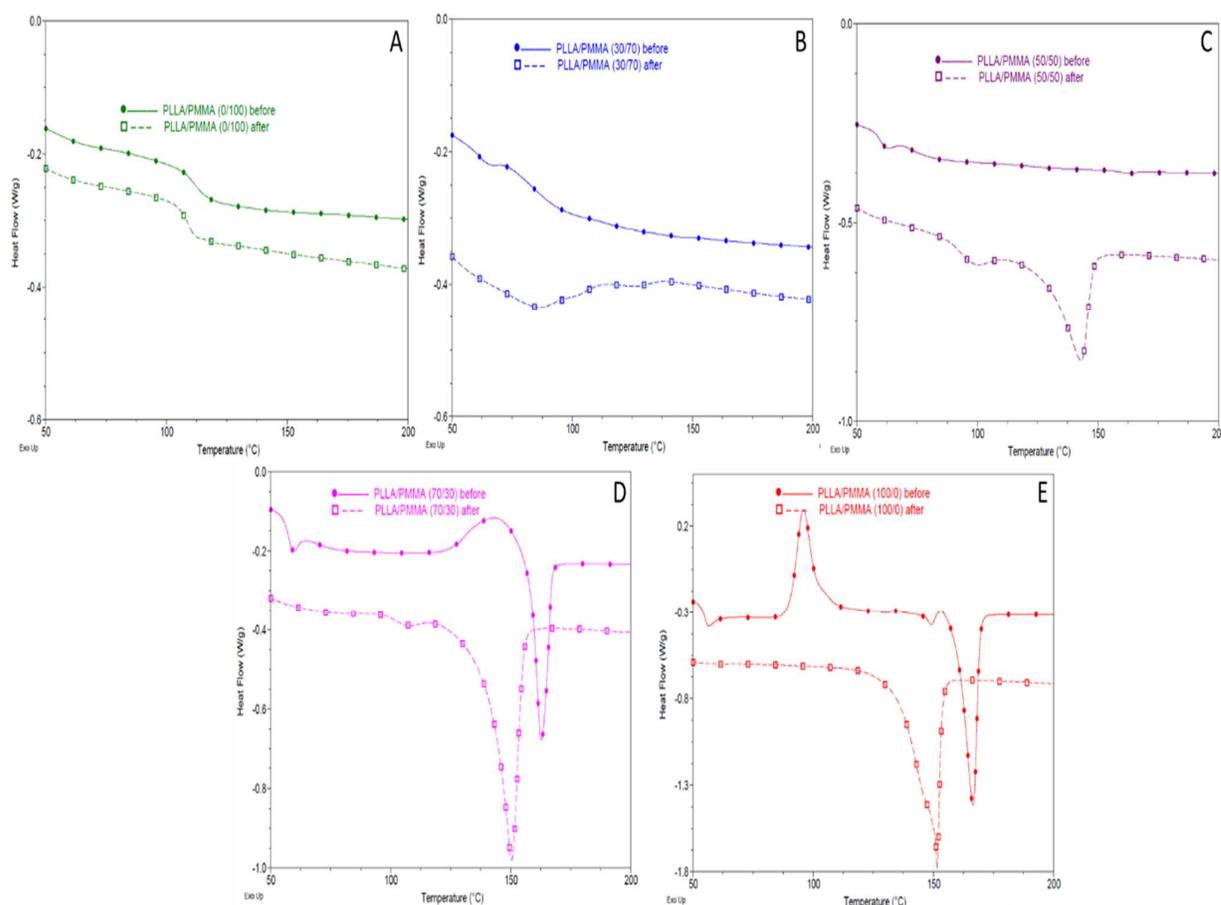


Figure IV.4. Analyses DSC de (A) PLLA / PMMA (0/100); (B) PLLA / PMMA (30/70); (C) PLLA / PMMA (50/50); (D) PLLA / PMMA (70/30); (E) PLLA / PMMA (100/0) avant (trait plein) et après (trait pointillé court) la dégradation hydrolytique. (Premier passage : 10 °C/min)

3.3. Caractérisation thermique des échantillons dégradés

Les premiers thermogrammes de chauffage du PLLA, du PMMA et de tous les mélanges avant et après la dégradation hydrolytique sont présentés sur la figure 4 et les principaux résultats obtenus à partir de la mesure DSC sont résumés dans le tableau 2.

La fraction pondérale du PLLA change au cours de la dégradation, car le PLLA est hydrolysé contrairement au PMMA. Ainsi, l'hydrolyse du PLLA ne permet pas d'obtenir une analyse quantitative de la cristallinité au cours de la dégradation et le tableau 2 propose une approche qualitative de ces mesures DSC.

Avant la dégradation hydrolytique (figure IV.5), tous les échantillons présentent seulement une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 59 et 115 °C, située entre celles du PLLA pur (environ 60 °C) et du PMMA pur (environ 115 °C) et se déplaçant vers des valeurs plus élevées avec la teneur en PMMA comme indiqué dans la littérature [18].

Des tendances similaires ont été rapportées par Zhang et al. [19] montrant que l'évolution d'une seule T_g pour des mélanges P (D, LLA) / PMMA amorphes miscibles obtenus par une solution / précipitation à différentes compositions est dans une plage comprise entre la T_g respective des composants individuels.

L'emplacement de la T_g du mélange semble être plus ou moins proportionnel à la composition du mélange, ce qui est une indication claire de la miscibilité des mélanges PLLA / PMMA traités à l'état fondu. Dans notre travail, de telles observations confirment également la miscibilité entre le PLLA et le PMMA dans les formulations binaires et les résultats obtenus à partir du mélange concordent avec la tendance prédite à partir de l'équation de Fox. Cette équation a été exprimée comme suit :

$$1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} \quad \text{IV.2}$$

Où T_{g1} et T_{g2} sont des températures de transition vitreuse et W_1 et W_2 sont des fractions massiques correspondantes pour PLLA et PMMA, respectivement.

En ce qui concerne l'organisation des chaînes PLLA, avant la dégradation hydrolytique, seuls les PLLA / PMMA 70/30 et PLLA / PMMA 100/0 présentent un pic de fusion à 163 °C et 167 °C, respectivement. En dessous de 70% de PLLA, la présence de chaînes PMMA amorphes ainsi miscibles dans les chaînes de phase PLLA entrave l'organisation de la cristallisation des chaînes PLLA.

Après la dégradation hydrolytique (Figure IV.5 et Tableau IV.2), le comportement thermique des mélanges de polymères est modifié. Seul le PMMA pur conserve le même comportement thermique avec une transition vitreuse à 112 °C. Avec 70% de PMMA, aucun pic de transition vitreuse ou de fusion ne peut être identifié.

Ce résultat a été confirmé en dupliquant l'analyse deux fois. En ce qui concerne les mélanges avec 50% et 30% de PMMA, une double T_g (c'est-à-dire 61 °C et 96 °C avec 50% de PLLA et 60 °C et 102°C avec 70% de PLLA) est clairement identifiée. En se concentrant sur la phase cristalline PLLA, avec 50% de PMMA, l'apparition d'un pic de fusion à 143 °C suggère que la phase cristalline PLLA n'est pas complètement « consommée » par l'hydrolyse.

L'échantillon PLLA / PMMA (70/30) met en évidence un pic de cristallisation à froid avant la dégradation, qui a disparu après 38 jours de test de dégradation hydrolytique. Le pic de fusion est toujours visible, mais il est passé à une température plus basse (de 163 °C à 150°C) suggérant une phase cristalline moins stable.

L'échantillon de PLLA pur présente un léger décalage de la transition vitreuse de 55°C, avant la dégradation, à une très légère inflexion à 63 °C après 38 jours de dégradation hydrolytique.

De plus, le pic de cristallisation à froid visible à 96°C avant la dégradation est absent après 38 jours et le pic de fusion est décalé de 167 °C à 151 °C. Clairement, la fraction amorphe de la phase PLLA est d'abord « consommée » par hydrolyse et après 38 jours, seuls des cristaux sont présents dans l'échantillon et aucun nouveau cristal ne peut être formé avec une augmentation de température dans des conditions DSC (10 °C / min).

Tableau IV.2. Propriétés thermiques et cristallinité des mélanges PLLA / PMMA avant la dégradation hydrolytique.

Mélange PLLA/PMMA	T _g (°C)	T _{g2} (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	Pic de cristallisation à froid	Pic de fusion
0/100 avant	112	Non visible	n.c*	n.c	n.c	n.c
0/100 après	110	Non visible	n.c	n.c	n.c	n.c
30/70 avant	82	Non visible	n.i	n.i	n.i	n.i
30/70 après	n.i**	n.i	n.i	n.i	n.i	n.i
50/50 avant	68	Non visible	n.c	n.c	Non visible	Non visible
50/50 après	61	96	n.c	143	Non visible	Visible
70/30 avant	58	Non visible	144	163	Visible	Visible
70/30 après	60	102	n.c	150	Non visible	Visible
100/0 avant	59	Non visible	96	167	Visible	Visible
100/0 après	63	n.i	n.c	151	Non Visible	Visible

*n.c : Non concerné ** n.i : Nonidentifiable

Une meilleure compréhension de l'évolution des transitions vitreuses selon le rapport PLLA est illustrée à la Fig. 5. Les propriétés thermiques du PMMA pur sont préservées lors du test d'hydrolyse avec une T_g unique d'environ 112 °C. Avec 70% de PMMA, une T_g visible diminue de 82 °C à 75 °C, après 14 jours. Après 21 jours, deux T_g sont observées à 66 °C et 105 °C, ce qui peut être attribué aux phases amorphes PLLA et PMMA, respectivement.

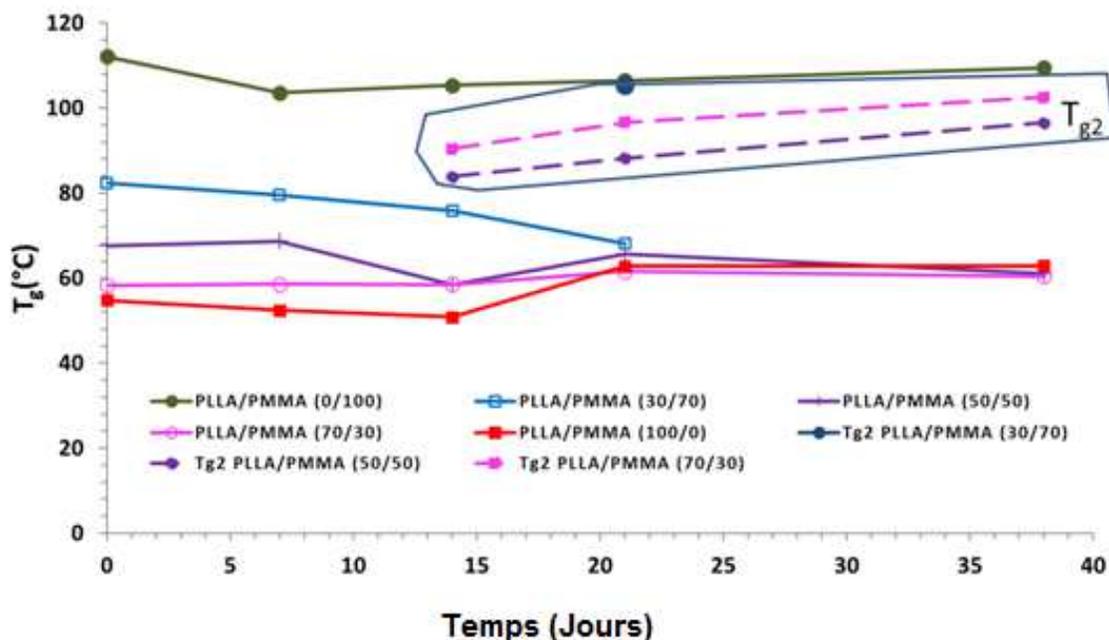


Figure IV.5. Évolution de T_g en fonction du temps d'hydrolyse pour le PLLA pur (rouge) et les mélanges PLLA / PMMA 0/100 (vert), 30/70 (bleu), 50/50 (violet), 70/30 (rose) (premier passage: 10 °C / min).

A 38 jours, la forme des traces de DSC ne permet pas de déterminer la transition thermique principale même après avoir changé la vitesse de chauffe. En même temps, une très petite cristallinité du mélange est indiquée après 14 jours. Concernant le PLLA / PMMA 50/50 et le PLLA / PMMA 70/30, cette deuxième T_g est observée à partir du 14^{ème} jour alors que la première T_g reste relativement constante autour de 61 °C.

La T_g du PLLA pur reste constante à environ 60 °C. Une cristallinité PLLA élevée (de 12% à 73% après 14 jours et reste constante autour de 72%) est observée en fonction de l'opacité du film [4]. Ces résultats doivent être analysés à la lumière des deux paramètres - c'est-à-dire, sa cristallinité et sa morphologie [15].

Pour le PLLA semi-cristallin, la dégradation hydrolytique se déroule préférentiellement dans la phase amorphe, en raison de la bonne perméabilité à l'eau dans cette région. Ceci conduit à l'élimination des chaînes PLLA dans les régions amorphes et conduit donc à une augmentation de la cristallinité [20].

En outre, en raison de l'amélioration de la mobilité des segments PLLA due aux produits de dégradation et à l'eau, la recristallisation entraîne également une augmentation de la cristallinité [21]. D'autre part, pour les épaisseurs de matériaux inférieures à 0,5 mm, la dégradation hydrolytique du PLLA a été rapportée principalement dans la masse du matériau plutôt que sur sa surface (mécanisme de dégradation en masse) [1].

Ainsi, la T_g observée par DSC autour de 60 °C peut raisonnablement être attribuée aux chaînes amorphes de la phase PLLA localisée à la surface des échantillons et non totalement dégradée. La deuxième T_g attribuée aux chaînes amorphes de PMMA indique qu'une séparation de phases, entre le PLLA et le PMMA [Cedric], se produit pendant la dégradation hydrolytique du PLLA dans la masse du matériau. Pour une meilleure compréhension, des observations MEB ont été effectuées.

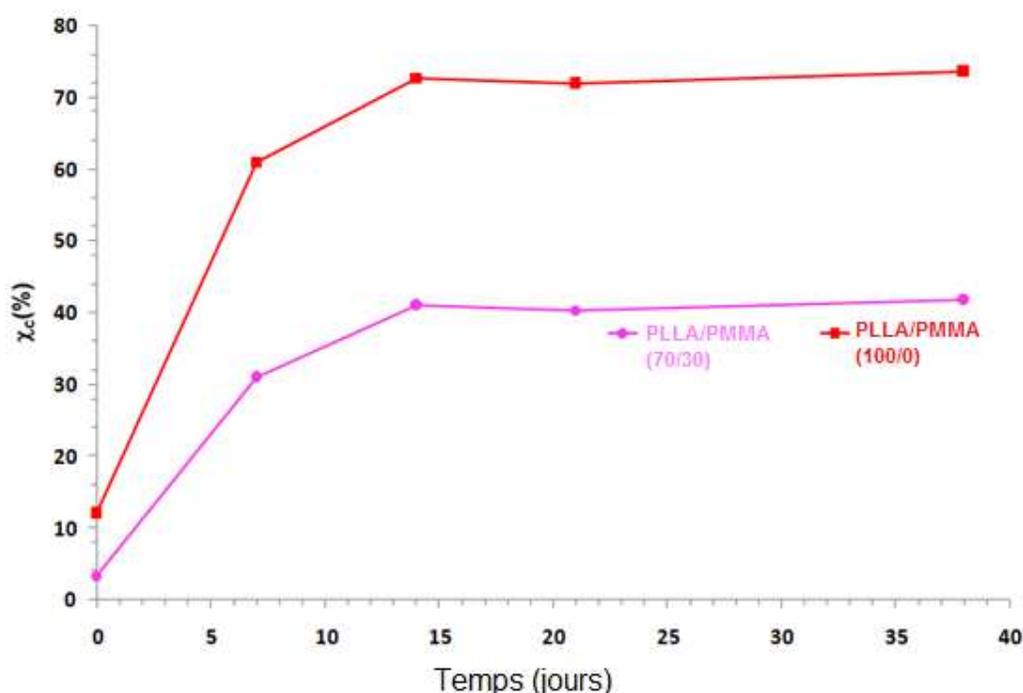


Figure IV.6. Cristallinité des échantillons en fonction du temps hydrolytique (premier passage 10 °C / min).

3.4. Observations morphologiques

La figure IV.7 permet la comparaison de la morphologie du PLLA pur, du PLLA70 / PMMA30 et du PLLA30 / PMMA70 avant et après la dégradation hydrolytique. Le spécimen de PLLA pur présente une surface lisse et homogène avant dégradation hydrolytique et les micrographies SEM de PLLA70 / PMMA30 et PLLA30 / PMMA70 montrent également une morphologie homogène en fonction de la miscibilité obtenue dans ces mélanges. Ces observations sont en accord avec les résultats rapportés par Bouzouita et al. [22].

Après 38 jours de dégradation hydrolytique, la morphologie du PLLA pur est modifiée. Des petits, moyens et grands trous sont observés sur l'échantillon complet, la surface est inhomogène. Cependant, l'échantillon n'est pas complètement dégradé et certains cristaux de PLLA sont toujours présents et sont responsables du blanchiment de l'échantillon. En ce qui concerne le PLLA70 / PMMA30, de petits trous sont également visibles, mais l'échantillon semble contenir plus de polymère que de volume vide.

Ainsi, une partie de la matrice PLLA aurait pu résister à l'hydrolyse et il est raisonnable de conclure que le PLLA présent après la dégradation est principalement PLLA en phase cristalline. Avec une teneur élevée en PLLA, les chaînes de polyester peuvent s'organiser en une phase cristalline conduisant à un échantillon blanc et incurvé (voir figure IV.2D). L'analyse morphologique du PLLA30 / PMMA70 met en évidence une morphologie complètement différente.

Ce mélange avec une teneur croissante en PMMA est à nouveau poreux mais la taille moyenne des trous semble plus grande, et l'échantillon est principalement vide. Ces trous sont probablement l'indication de la voie des molécules d'eau dans la matrice PLLA. Les molécules d'eau pénètrent plus facilement dans la phase amorphe. Avec une majorité de PMMA, les PLLA sont gênés pour s'organiser en phase cristalline donc plus résistante à l'hydrolyse. Ainsi, l'échantillon blanc et non déformé obtenu (figure IV.2.B) est dû à l'apparition de trous le long du test d'hydrolyse.

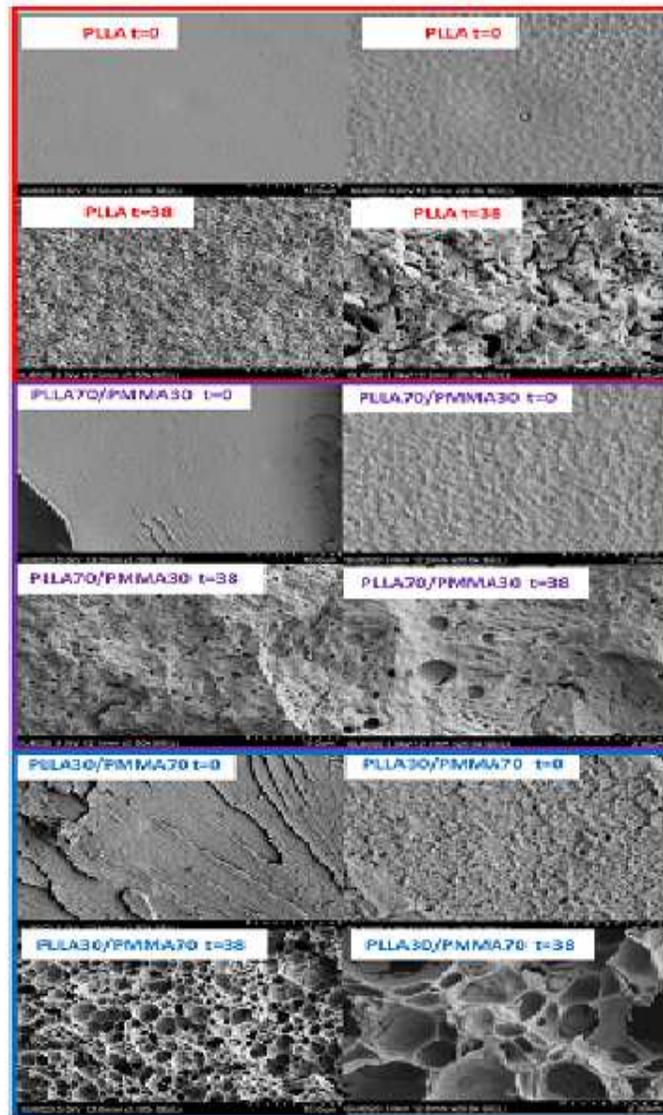


Figure IV.7. Micrographies MEB de PLLA pur, PLLA70 / PMMA30, PLLA30 / PMMA70.

4. Conclusion

La dégradation hydrolytique a été étudiée dans une solution tampon (pH = 7,24) à 60°C pendant 38 jours. Cette étude confirme que, comme avec la solution alcaline [15], la vitesse de dégradation hydrolytique du mélange PLLA / PMMA peut être largement ajustée par la teneur en PMMA dans une solution neutre. La morphologie montre que la dégradation hydrolytique conduit à des échantillons poreux avec un taux de PMMA plus élevée et une faible influence sur le taux de dégradation du PLLA et l'inverse.

Références bibliographiques

- [1] **S. Benali, S. Aouadi, A-L. Dechief, IM. Murariu, P. Dubois.** Key-factors for tuning the hydrolytic degradation of polylactide/Zinc oxide nanocomposites. *Nanocomposites*. (2014)
- [2] **S. Benali, S. Aouadi, A-L Dechief, IM. Murariu, P. Dubois.** Key factors for tuning hydrolytic degradation of polylactide/zinc oxide nanocomposites. *Nanocomposites*;1(1):51–61. (2015)
- [3] **H. Tsuji, K. Shimizu, Y. Sato.** Hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid): Combined effects of UV treatment and crystallization. *J Appl Polym Sci*; 125(3):2394–2406. (2012)
- [4] **S. Li, S. McCarthy.** Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*; 20(1):35–44. (1999)
- [5] **M. Hakkarainen.** Aliphatic polyesters: abiotic and biotic degradation and degradation products. *Adv Polym Sci*; 157:113–138. (2001)
- [6] **K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, JM. Kenny, G. Camino.** Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polym Degrad Stab*; 96(12):2120–2129. (2011)
- [7] **R. Cairncross, J. Becker, S. Ramaswamy, R. O'Connor.** Moisture sorption, transport, and hydrolytic degradation in polylactide. *Appl Biochem Biotechnol*; 131(1–3):774–785. (2006)
- [8] **MA. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, P. Dubois.** Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation. *Polym Degrad Stab*; 87(3):535–542. (2005)
- [9] **SJ. De Jong, ER. Arias, DTS. Rijkers, CF. Van Nostrum, JJ. Kettenes-Van Den Bosch, WE. Hennink.** New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): Participation of the alcohol terminus. *Polymer (Guildf)*; 42(7):2795–2802. (2001)
- [10] **GL. Siparsky, KJ. Voorhees, F. Miao.** Hydrolysis of Polylactic Acid (PLA) and Polycaprolactone (PCL) in Aqueous Acetonitrile Solutions: Autocatalysis. *J Environ Polym Degrad*; 6(1):31–41. (1998)

- [11] **T. Heya, H. Okada, Y. Ogawa, H. Toguchi.** In vitro and in vivo evaluation of thyrotrophin releasing hormone release from copoly (dl-lactic/glycolic acid) microspheres. *J Pharm Sci*; 83(5):636–640. (1994)
- [12] **S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda.** New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer (Guildf)*; 44(3):857–866. (2002)
- [13] **Y. Aso, S. Yoshioka, ALW. Po, T. Terao.** Effect of temperature on mechanisms of drug release and matrix degradation of poly (D, L-lactide) microspheres. *J Control release*; 31(1):33–39. (1994)
- [14] **H. Younes, D. Cohn.** Phase separation in poly(ethylene glycol)/poly(lactic acid) blends. *Eur Polym J*; 24(8):765–773. (1988)
- [15] **T. Shirahase, Y. Komatsu, Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita.** Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(l-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer (Guildf)*; 47(13):4839–4844. (2006)
- [16] **H. Tsuji, T. Tsuruno.** Accelerated hydrolytic degradation of Poly(l-lactide)/Poly(d-lactide) stereocomplex up to late stage. *Polym Degrad Stab*; 95(4):477–484. (2010)
- [17] **Y p. Wang, X. Wei, J. Duan, J hui. Yang, N. Zhang, T. Huang, et al.** Greatly enhanced hydrolytic degradation ability of poly(L-lactide) achieved by adding poly(ethylene glycol). *Chinese J Polym Sci (English Ed)*; 35(3):386–399. (2017)
- [18] **JH. Wu, MS. Yen, CW. Chen, MC. Kuo.** Mechanical Properties and Isothermal Crystallization Behaviour of Poly(lactide)/Poly(methyl methacrylate)/ α -Cellulose Composites. *J Polym Environ*; 24(4):318–327. (2016)
- [19] **G. Zhang, J. Zhang, X. Zhou, D. Shen.** Miscibility and phase structure of binary blends of polylactide and poly(vinylpyrrolidone). *J Appl Polym Sci*; 88(4):973–979.(2003)
- [20] **SR. Andersson, M. Hakkarainen, S. Inkinen, A. Södergård, AC. Albertsson.** Polylactide Stereocomplexation Leads to Higher Hydrolytic Stability but More Acidic Hydrolysis Product Pattern. *Biomacromolecules*; 11(4):1067–1073. (2010)
- [21] **YB. Luo, XL. Wang, YZ. Wang.** Effect of TiO₂nanoparticles on the long-term

hydrolytic degradation behavior of PLA. *Polym Degrad Stab*; 97(5):721–728. (2012)

- [22] **A. Bouzouita, C. Samuel, D. Notta-Cuvier, J. Odent, F. Lauro, P. Dubois, et al.** Design of highly tough poly(l -lactide)-based ternary blends for automotive applications. *J Appl Polym Sci*; 133(19):1–9. (2016)

Conclusion générale

Conclusion générale

D'après la synthèse bibliographique nous avons mis en place les notions nécessaires du poly(acide lactique), poly(méthacrylate de méthyle) et le mélange de polymère afin d'étudier la dégradation hydrolytique du mélange PLLA/PMMA.

Ce travail de thèse repose principalement sur l'étude de la dégradation hydrolytique des mélanges PLLA/PMMA tels qu'ils sont produits par mélange à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse de type Brabender. Cette dégradation hydrolytique a été étudiée dans une solution tampon (pH = 7,24) à 60 °C pendant 38 jours. Cette étude a été caractérisée par diverses techniques expérimentales permettant la mesure chromatographique (GPC), thermique (DSC) et structurale (MEB).

En premier lieu nous avons élaboré les mélanges polymères à base du poly (l-acide lactique) et poly (méthacrylate de méthyle) à différentes formulations par un malaxeur de type Brabender.

Le deuxième objectif a caractérisé les différentes formulations de ce mélange PLLA/PMMA afin d'étudier l'hydrolyse. Dans ce cas nous avons utilisé cinq techniques expérimentales.

Afin de mieux comprendre les interactions existantes entre les molécules du PLLA et PMMA, nous avons fait appel la spectroscopie infrarouge (IFTR), et la morphologie des matériaux a été caractérisé par la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage (MEB). D'après ces analyses on a constaté que le mélange PLLA/PMMA a été miscible grâce à sa morphologie homogène et lisse.

Enfin, pour l'étude de la dégradation hydrolytique du mélange PLLA/PMMA dans une solution neutre on a constaté que, comme la solution alcaline, la vitesse de dégradation hydrolytique du mélange PLLA / PMMA a été largement ajustée par la teneur en PMMA dans une solution neutre. Cependant, ici, les études de morphologie permettent de préciser que la dégradation hydrolytique avec une teneur en PMMA plus élevée au-dessus de 50% (PLLA30/PMMA70) conduit à des échantillons poreux caractérisés par de grands trous avec une faible influence sur le taux de dégradation du PLLA; avec cette teneur, on a remarqué aussi la visibilité du deuxième Tg qui diminue de 82 °C à 75 °C après le 14^{ème} jours et après 21 jours la présence d'une deuxième Tg à 66 °C et 105 °C ce qui attribué aux phases amorphes du PLLA et PMMA. A des teneurs plus faibles en PMMA (PLLA70/PMMA30), la

crystallisation du PLLA pendant la dégradation hydrolytique est favorisée (χ_c de 3.3% à 40% après le 14^{ème} jours et reste constante autour de 42%), ce qui conduit au ralentissement de la dégradation hydrolytique du PLLA en les mélanges PLLA / PMMA.

Ces résultats offrent des conclusions intéressantes pour de futures études de l'impact de la biodégradation des mélanges de PLLA / PMMA sur la flore et la faune dans l'environnement marin ou d'eau douce.

Perspectives

Les perspectives de ce travail sont multiples. À partir de ce travail, d'autres axes d'études peuvent être proposés afin de mieux comprendre la dégradation hydrolytique du poly(acide lactique).

Cette étude de dégradation hydrolytique du PLLA/PMMA a été présentée comme une première étude du devenir, en milieu aquatique, des matériaux à base de PLLA conçue pour des applications durables.

On peut justifier l'étude en milieu tampon. L'océan est un milieu légèrement alcalin (pH~8.2) mais c'est surtout un milieu tampon. En eau douce, le pH varie de 6,3 à 8,3 mais reste un milieu localement tampon. On pourrait ainsi conclure que dans la mesure où le PMMA influence la manière dont les échantillons à base de PLLA vont se dégrader (on met plus de temps à arriver aux formes de microplastiques qui inquiètent les biochimistes) il serait intéressant d'en étudier le comportement en milieu aquatique (en présence de bactérie et/ou d'animaux marins).

On peut ainsi faire une étude de dégradation en milieu tampon mais à une température ambiante pour faire une étude comparative.

Enfin, on peut également faire cette étude avec ce mélange en ajoutant des nanoparticules.

Annexes

Annexes

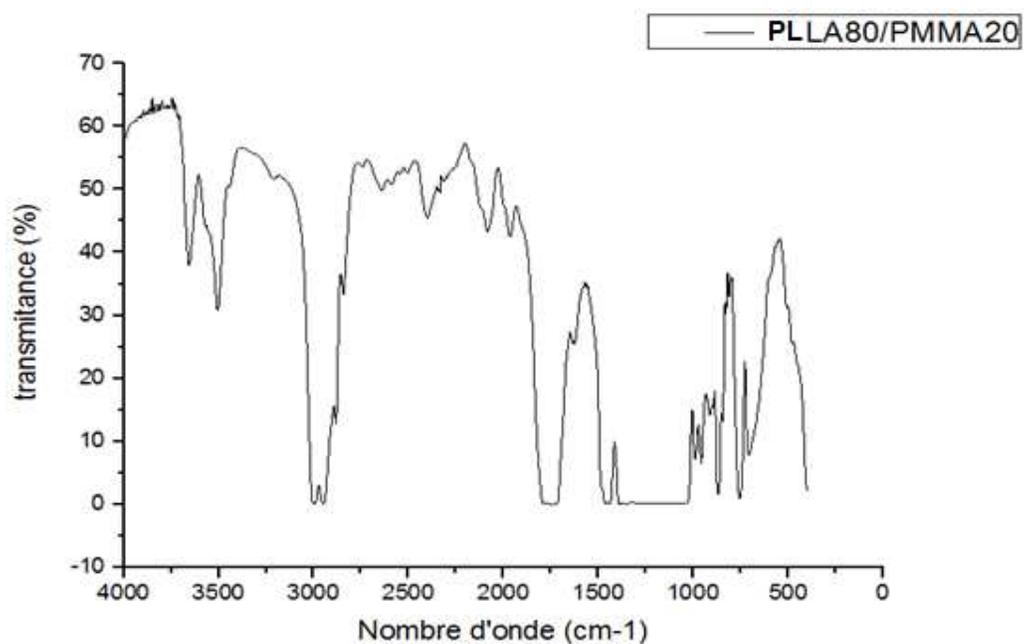


Figure 1: Spectre infrarouge du PLLA80/PMMA20.

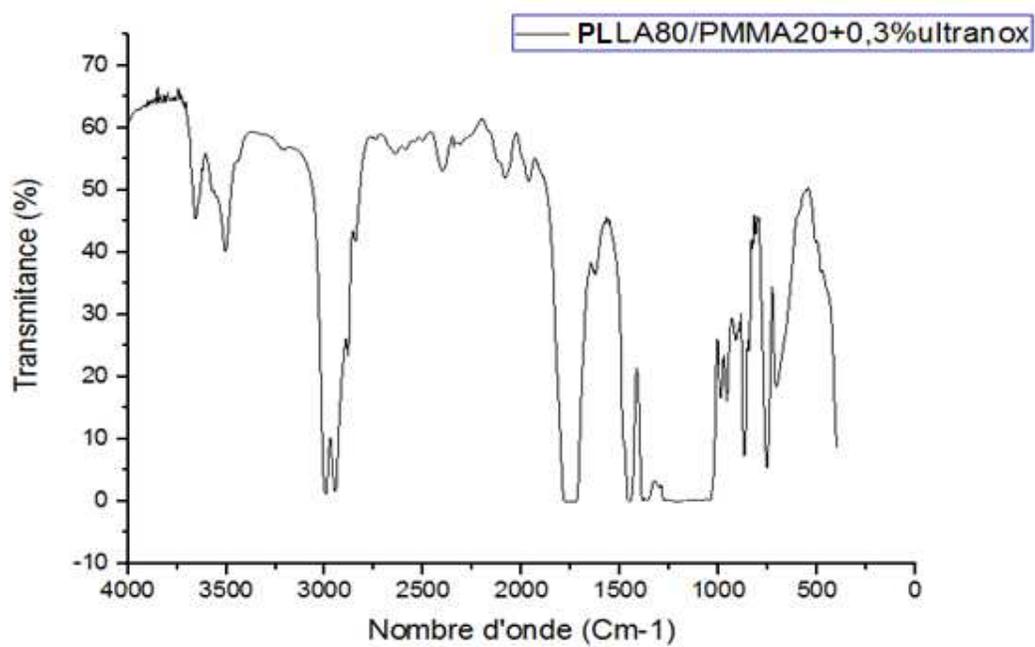


Figure 2: Spectre infrarouge du PLLA80/PMMA20 + 0.3% Ultrinox.

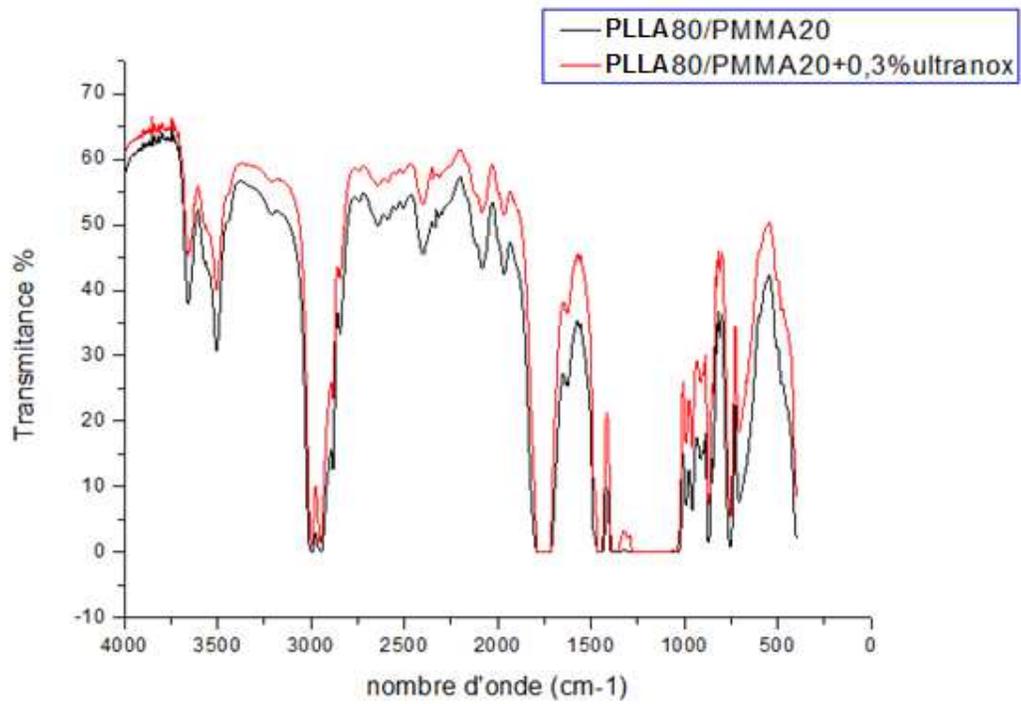


Figure 3: Spectre infrarouge du PLLA80/PMMA20.

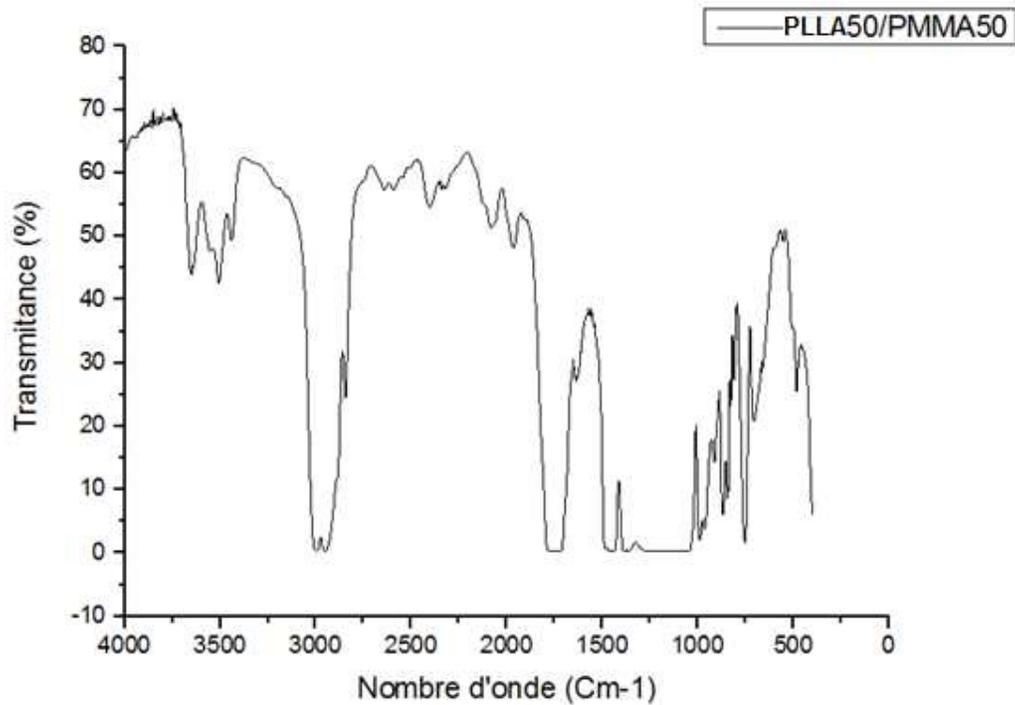


Figure 4: Spectre infrarouge du PLLA50/PMMA50.

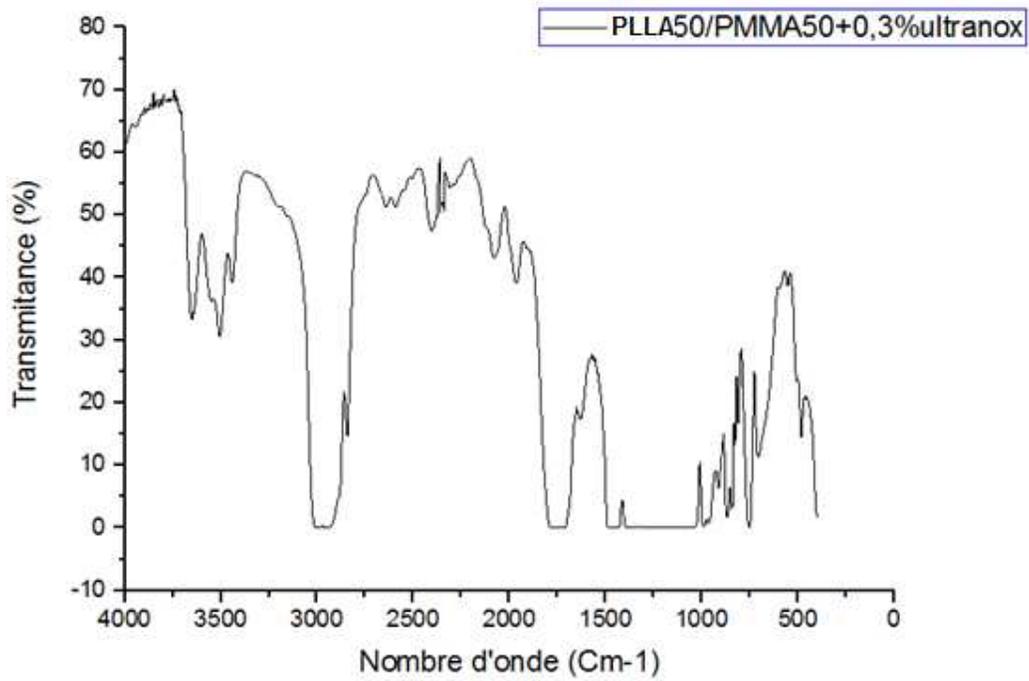


Figure 5: Spectre infrarouge du PLLA50/PMMA50 + 0.3% Ultrinox.

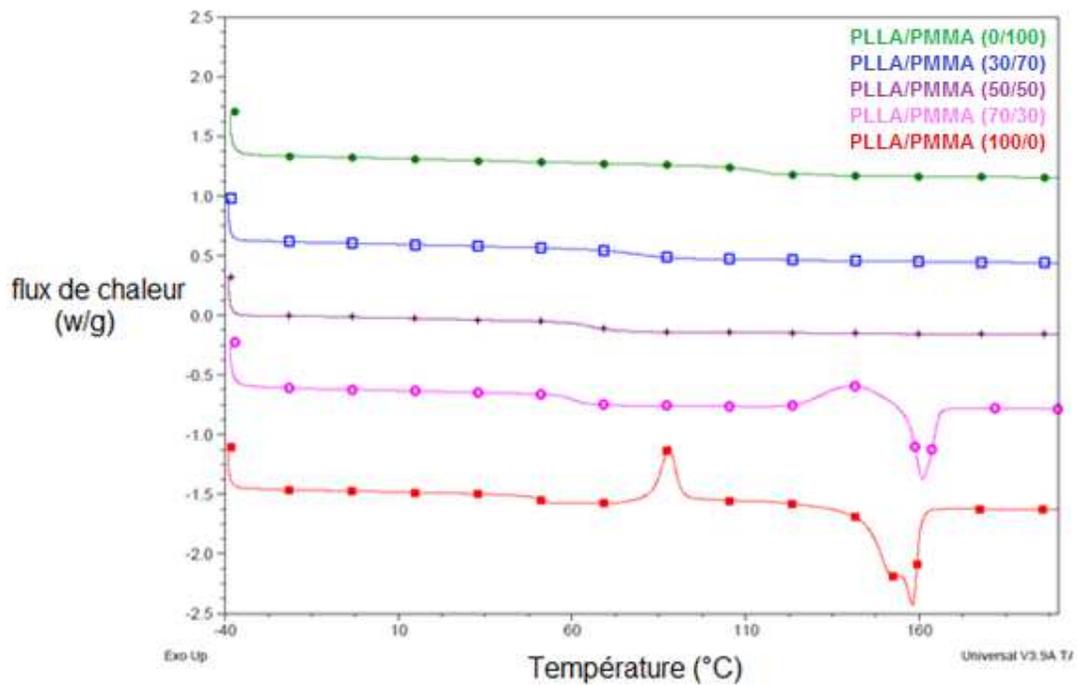


Figure 6: courbe DSC à t_7 du (●) PLLA/PMMA (0/100); (□) PLLA/PMMA (30/70); (+) PLLA/PMMA (50/50); (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0).
(2^{ème} passage 10°C/min)

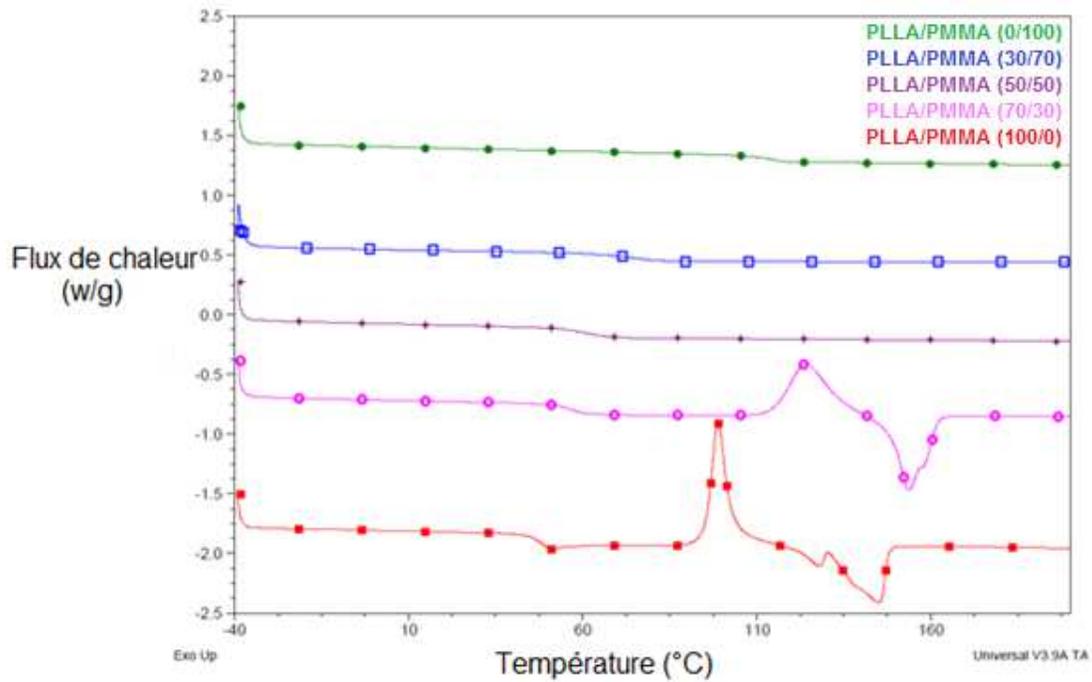


Figure 7: Les courbes DSC à t_{14} du (•) PLLA/PMMA (0/100); (□) PLLA/PMMA (30/70); (+) PLLA/PMMA (50/50); (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0). (2^{ème} passage 10°C/min)

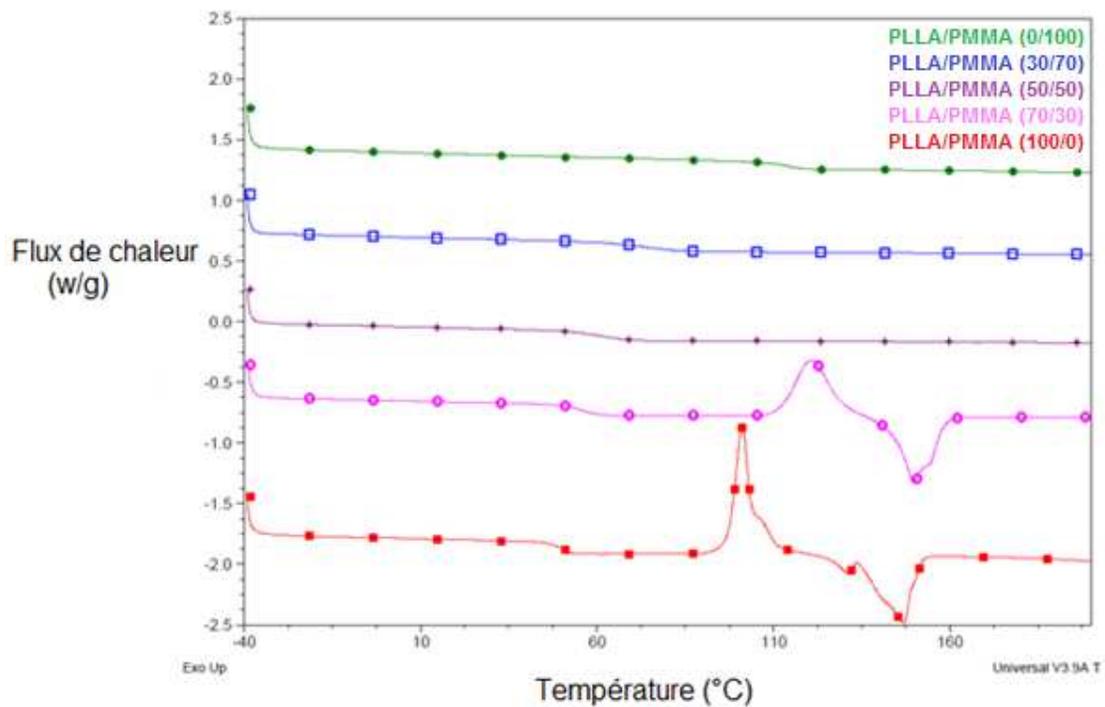


Figure 8: Les courbes DSC analysis à t_{21} du (•) PLLA/PMMA (0/100); (□) PLLA/PMMA (30/70); (+) PLLA/PMMA (50/50); (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0). (2^{ème} passage 10°C/min)

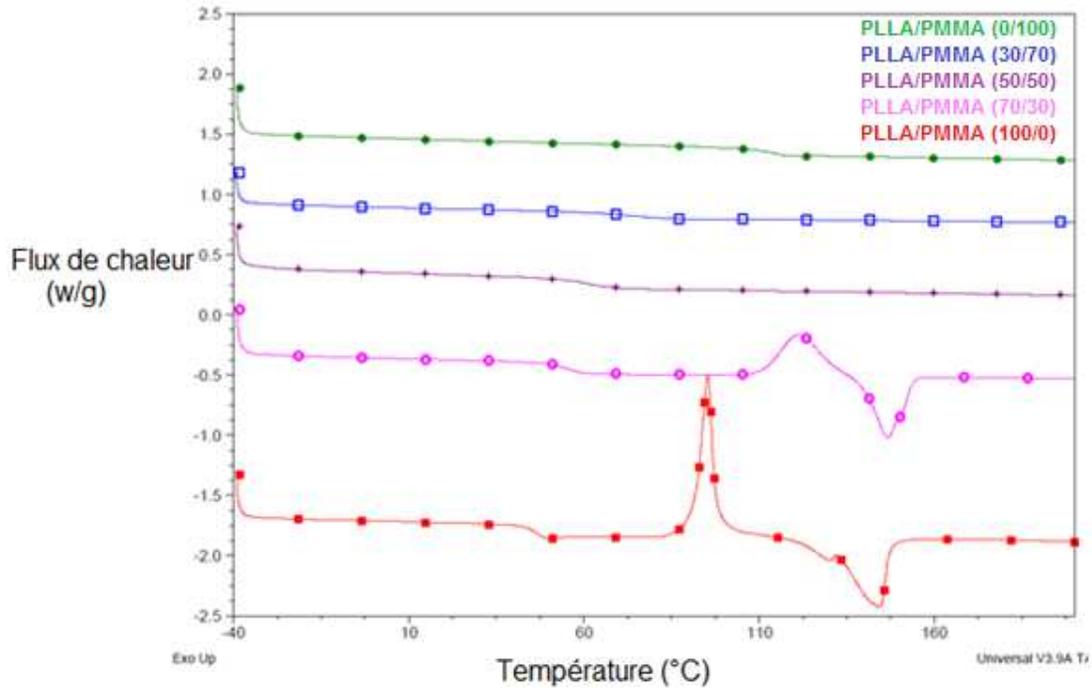


Figure 9: Les courbes DSC à t_{38} du (•) PLLA/PMMA (0/100); (□) PLLA/PMMA (30/70); (+) PLLA/PMMA (50/50); (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0). (2^{ème} passage 10°C/min)

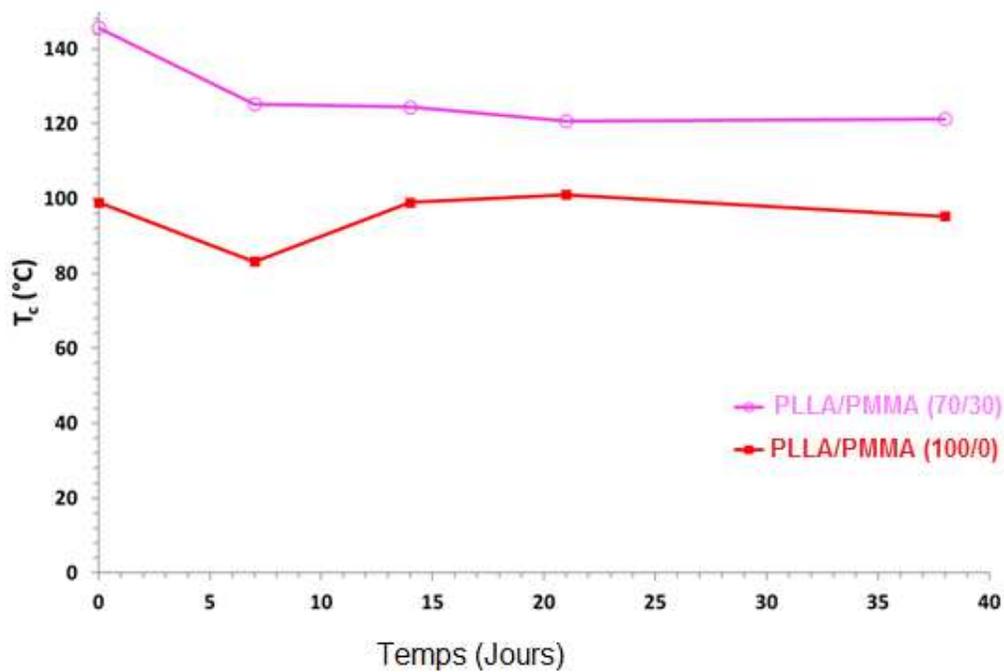


Figure 10: L'évolution du T_c du (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0). (2^{ème} passage 10°C/min)

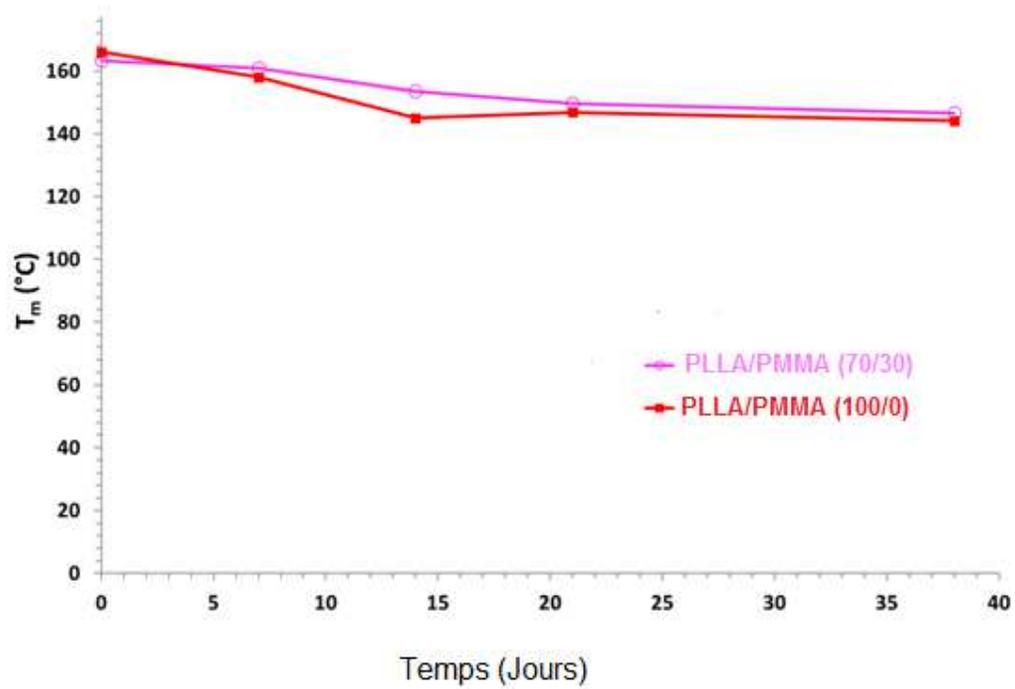


Figure 11: L'évolution du T_m du (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0).
(2^{ème} passage 10°C/min)

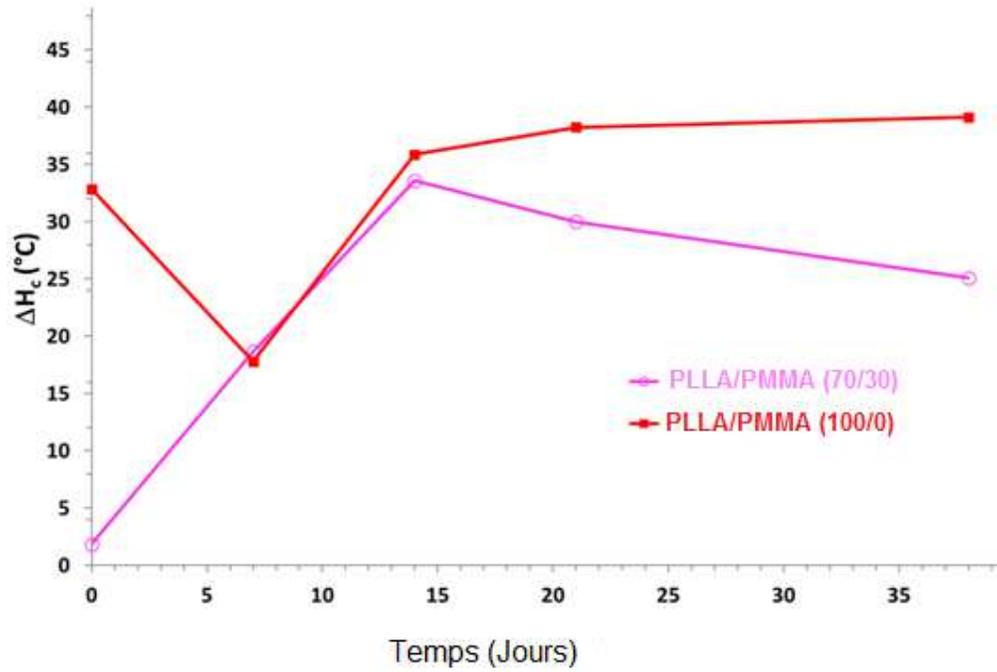


Figure 12: L'évolution de ΔH_c du (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0).
(2^{ème} passage 10°C/min)

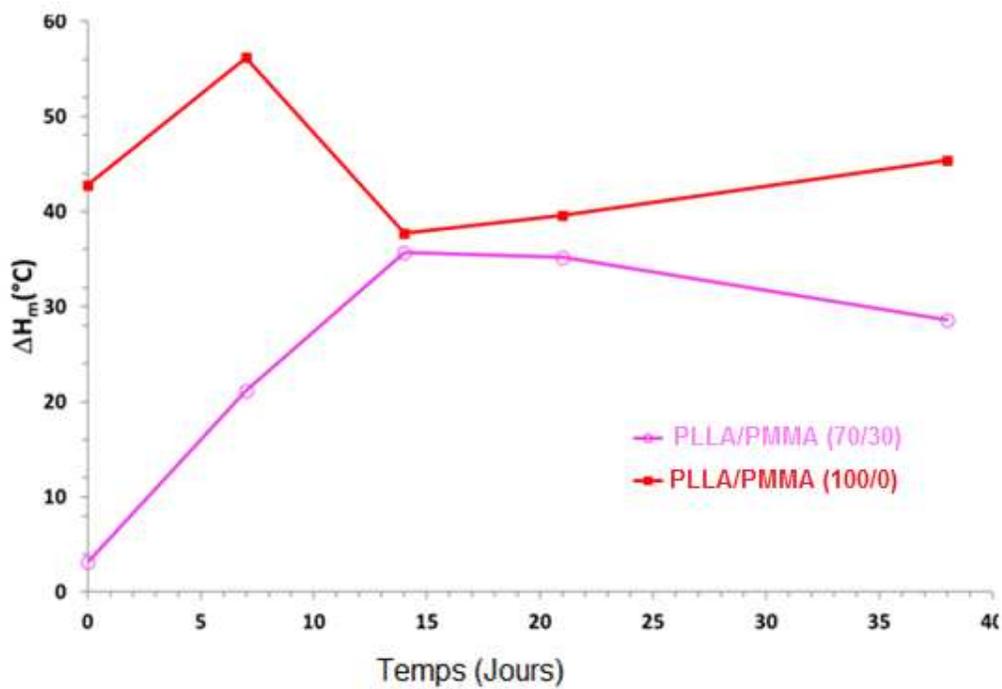


Figure 13: L'évolution de ΔH_m du (○) PLLA/PMMA (70/30); (■) PLLA/PMMA (100/0).
(2^{ème} passage 10°C/min)

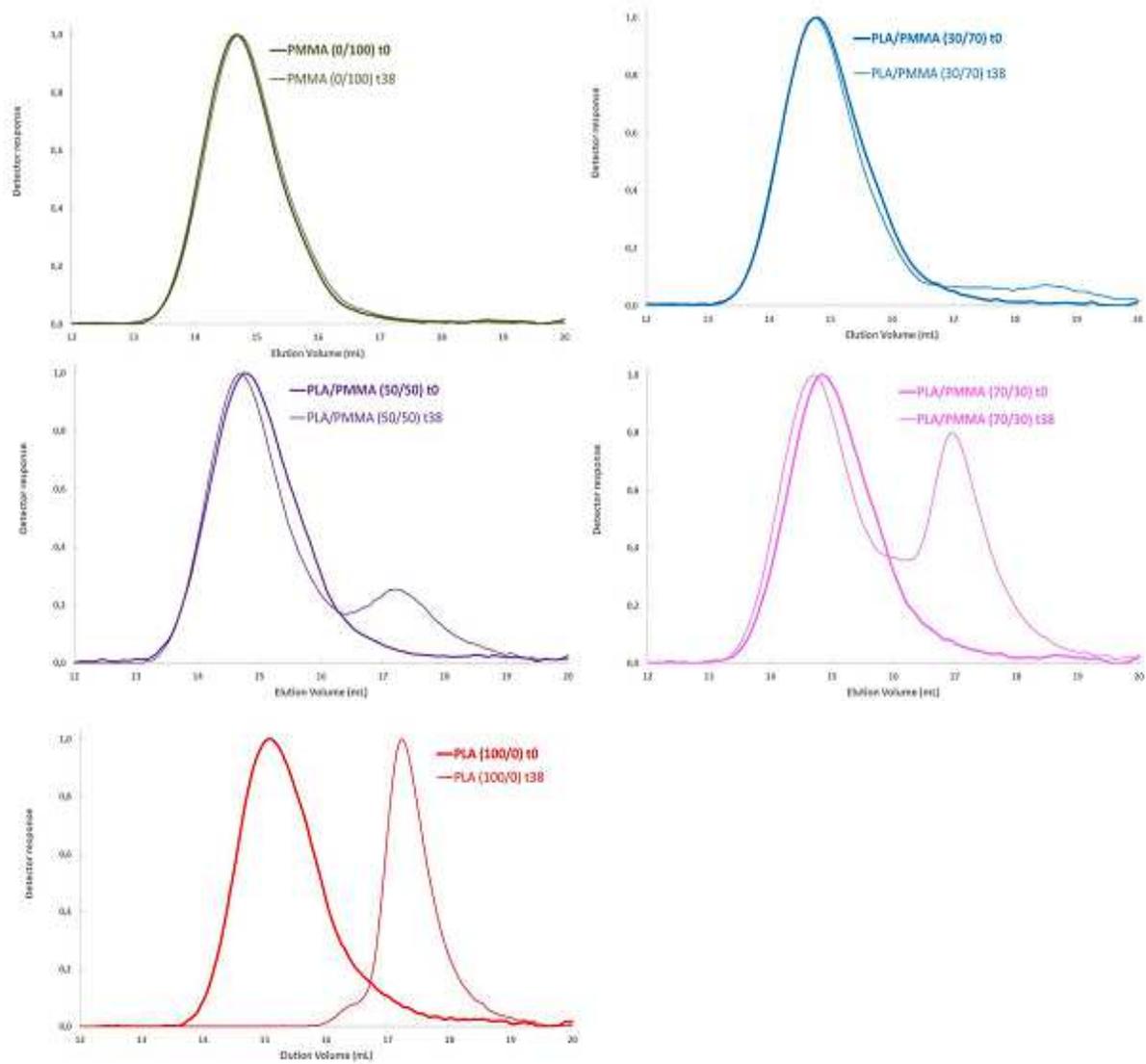


Figure 14: Courbes SEC des mélanges de PLLA / PMMA avant et après la dégradation hydrolytique.

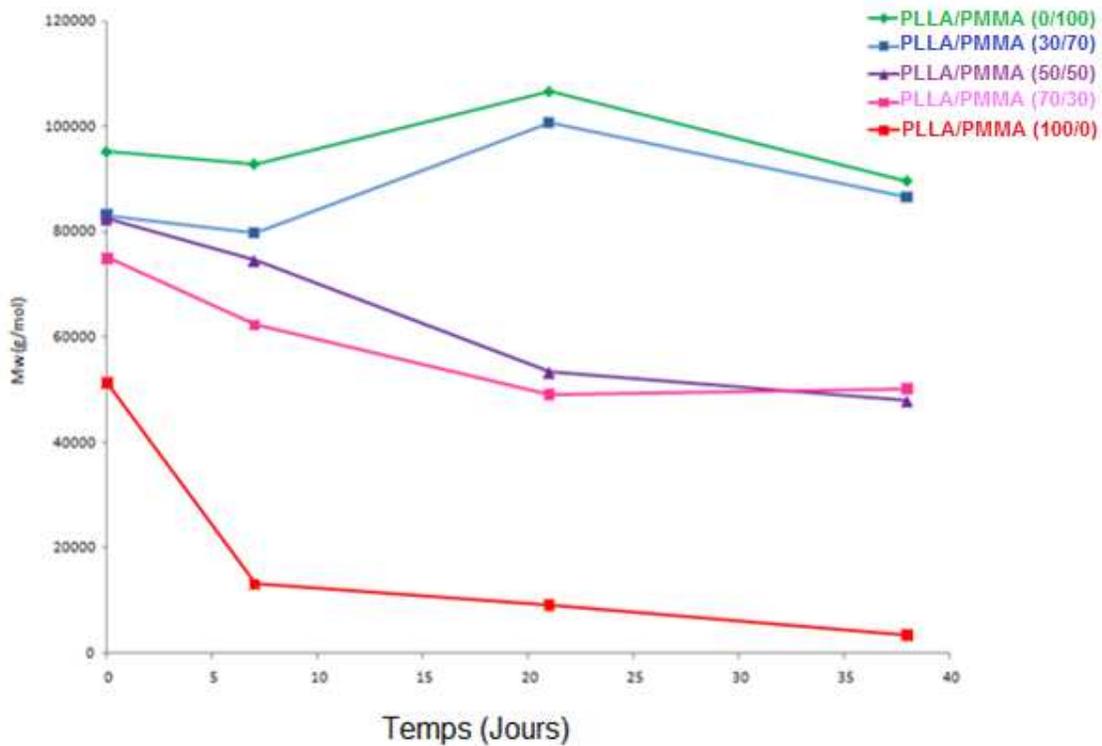


Figure 15: L'évolution du M_w en fonction du temps d'hydrolyse du PLLA pur et des mélanges PLLA / PMMA 0/100, 30/70, 50/50, 70/30.

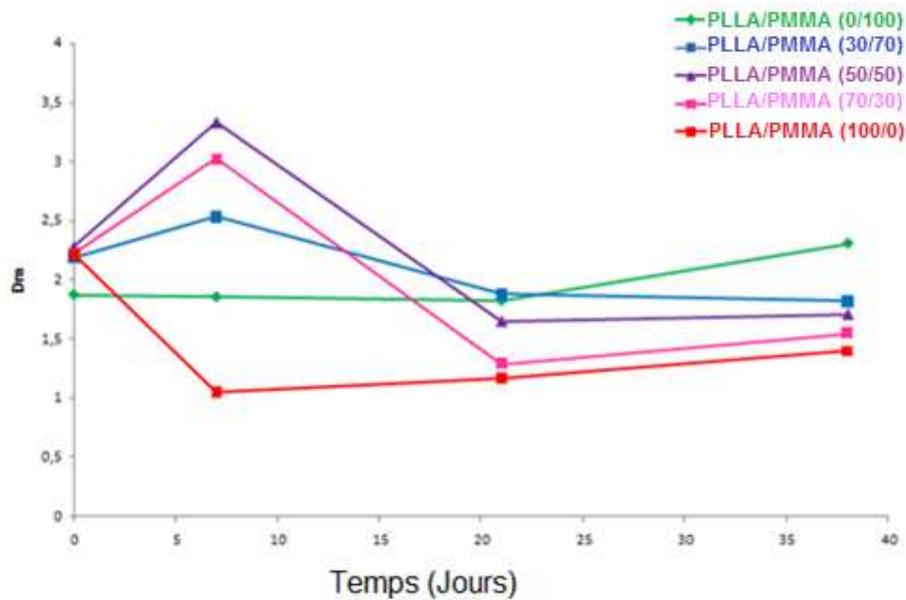


Figure 16: L'Evolution de \overline{M}_w en fonction du temps d'hydrolyse de PLLA purs et des mélanges de PLLA / PMMA 0/100, 30/70, 50/50, 70/30.

Profil du produit :

PLEXIGLAS® 8N est un granulé amorphe thermoplastique (PMMA).

Les propriétés typiques des granulés PLEXIGLAS® sont:

- bonne fluidité,
- résistance mécanique, dureté de surface et résistance à la rayure élevées,
- haute transmission lumineuse,
- très bonne tenue au vieillissement extérieur,
- coloration à volonté grâce à l'absence totale de couleur propre.

PLEXIGLAS® 8N se distingue par

- ✚ les meilleures propriétés mécaniques,
- ✚ la stabilité dimensionnelle à chaud la plus élevée,
- ✚ une bonne fluidité / viscosité à chaud,
- ✚ son référencement à l'AMECA.

Application :

Convient au moulage par injection de pièces optiques et techniques.

Exemples :

Conducteurs de lumière, vasques de luminaires, feux d'automobile, vitres de tableau de bord, lentilles optiques, affichages, etc.

Mise en œuvre :

La mise en œuvre de PLEXIGLAS® 8N peut s'effectuer sur presses à injection à vis standard à 3 zones pour thermoplastiques techniques.

Présentation / Conditionnement :

Les granulés PLEXIGLAS® sont livrés sous forme de granulé régulier en sacs polyéthylène de 25 kg ou en cartons de 500 kg doublés PE, autres conditionnements sur demande.

Résumé

La dégradation hydrolytique des mélanges poly (acide L-lactique) / poly (méthacrylate de méthyle) (PLLA / PMMA) a été réalisée par immersion de couches minces dans des solutions tampons (pH = 7,24) dans un bain d'eau agitée à la température de 60 °C pendant 38 jours. Les mélanges PLLA / PMMA (0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0) ont été obtenus par mélange à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne Brabender et les mélanges séchés résultants ont été façonnés en films minces d'environ 150 µm d'épaisseur.

Considérant que le PMMA ne subit pas de dégradation hydrolytique, l'évolution du poids moléculaire du PLLA ainsi que les paramètres thermiques et l'étude morphologique ont été enregistrés respectivement par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie électronique à balayage (SEM).

Après 38 jours, les mélanges PLLA / PMMA ont révélé une voie de dégradation complète différente en fonction du rapport PMMA. Avec une teneur plus élevée en PMMA, le PLLA ne peut pas cristalliser pendant la dégradation et les chaînes amorphes de polyester sont plus sensibles à l'hydrolyse tandis qu'avec une teneur plus élevée en PLLA, la cristallisation est favorisée pendant la dégradation conduisant à une hydrolyse plus résistante.

En d'autres termes, et de manière tout à fait inattendue, augmenter la teneur en PLLA sensible à l'eau dans le mélange PLLA / PMMA ne signifie pas de facto une dégradation hydrolytique plus rapide des matériaux résultants.

Mots-clés : poly (acide L-lactique), poly (méthacrylate de méthyle), dégradation hydrolytique, cristallisation.

Abstract

The hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid)/poly(methyl methacrylate) (PLLA/PMMA) blends was carried out by the immersion of thin films in buffer solutions (pH=7.24) in a shaking water bath at the temperature of 60 °C for 38 days. The PLLA/PMMA blends (0/100, 30/70, 50/50, 70/30, 100/0) were obtained by melt blending using a Brabender internal mixer and the resulting dried blends were shaped into thin films of about 150 µm thickness.

Considering that PMMA does not undergo hydrolytic degradation, the evolution of PLLA molecular weight, as well as thermal parameters and morphology study, were recorded by size exclusion chromatography (SEC), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM), respectively.

After 38 days, the PLLA/PMMA blends revealed a complete different degradation pathway depending on the PMMA ratio. With higher PMMA content, the PLLA cannot get crystallized during the degradation and polyester amorphous chains are more sensitive to hydrolysis while with higher PLLA content, the crystallization is favoured during the degradation leading to more resistant sample to hydrolysis.

In other words, and quite unexpectedly, increasing the content of water-sensitive PLLA in the PLLA/PMMA blend does not mean *de facto* faster hydrolytic degradation of the resulting materials.

Keywords: poly(L-lactic acid), poly(methyl methacrylate), hydrolytic degradation, crystallization.

الملخص

من خلال هذا العمل قمنا بإجراء التحلل المائي لپولي أسيد لاكتيك/پولي ميثيل ميثاكريلات (PLLA / PMMA) من خلال غمر الأغشية الرقيقة في المحاليل العازلة (الرقم الهيدروجيني $\text{pH} = 7.24$) في حمام مائي مهتز عند درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 38 يومًا. تم الحصول على توليفات / PLLA (0/100) PMMA (70/30, 50/50, 30/70) عن طريق مزج الخليط باستخدام خلاط داخلي من نوع Brabender وتم تشكيل الخليط المجفف الناتج في شكل أغشية رقيقة ذات سمك حوالي 150 ميكرومتر. مع الأخذ بعين الاعتبار أن PMMA لا يخضع لعملية تحلل، فإن تطور الوزن الجزيئي لـ PLLA ، وكذلك المعلومات الحرارية ودراسة التشكل ، تم تسجيلها بواسطة كروماتوغرافيا استبعاد الحجم (SEC) ، وقياس المسح الحراري التفاضلي الكالوري (DSC) والمجهر الإلكتروني (SEM) على التوالي . بعد مرور 38 يومًا، كشفت خلطات PLLA / PMMA عن مسار تدهور مختلف تمامًا اعتمادًا على نسبة PMMA. مع ارتفاع محتوى PMMA ، لا يمكن أن يتبلور PLLA خلال التدهور ، وتكون سلاسل غير متبلورة من البوليستر أكثر حساسية للتحلل مع محتوى PLLA أعلى ، ويفضل التبلور أثناء التحلل مما يؤدي إلى عينة أكثر مقاومة للتحلل المائي. بعبارة أخرى، وبشكل غير متوقع، فإن زيادة محتوى PLLA الحساس للماء في مزيج / PLLA PMMA لا يعني في الواقع تدهورًا هيدروليكيًا أسرع للمواد الناتجة.

الكلمات المفتاحية : پولي أسيد لاكتيك، پولي ميثيل ميثاكريلات، التحلل المائي ، التبلور.