

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés – Matériaux et
traitements de surfaces

Présenté par :
Djalleb Hacene
Menasria Mohamed

**Etude des propriétés structurales et thermiques des mélanges
Polyacide lactique (PLA) et Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)**

Sous la Direction de :

Pr. Satha H.

Juin 2017

Dédicace

C'est grâce à Dieu, le Clément, le Miséricordieux, que je termine
mon projet de fin d'étude

Je dédie cet humble travail:

A ma très chère mère pour ses prières et ses sacrifices.

A mon père.

A mes chers frères *Walid, Adel et Abd Elhakim*

Que Dieu les protège.

Sans oublier mon binôme *Hacene* et toute sa famille.

A tous mes amis.

A tous mes collègues sortants 2017,
en particulier de l'année préparatoire.

Mohamed

Dédicace

Je dédie ce modeste travail:

A mon père.

A ma très chère mère qui a toujours cru en moi et m'a encouragé.

A mes chers frères, et mes chères sœurs.

A mes amis *halim, kiki, mohamed.*

Que Dieu les protège.

A mon binôme *M. O. H. A. M. E. D.* et toute sa famille.

A tous mes amis.

A tous mes collègues sortants 2017,
en particulier de l'année préparatoire.

HACENE

Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicaces.....	ii
Sommaire.....	iv
Liste des tableaux.....	viii
Liste des figures.....	ix
Nomenclature.....	xi
A) Introduction générale.....	1

B) PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Généralités sur l'acide polylactique (PLA)

I.1 Introduction.....	3
I.2 Acide poly lactique (PLA).....	3
I.2.1 Monomère.....	3
I.2.2 Acide polylactique.....	5
I.3 Structure de PLA.....	5
I.4 La polymérisation.....	6
I.4.1 La polycondensation directe de l'acide lactique.....	6
I.4.2 La polymérisation par ouverture du cycle du lactide.....	7
I.5 Propriétés du PLA.....	8
I.5.1 Propriétés mécaniques.....	9
I.5.2 Propriétés thermiques.....	9
I.5.3 Propriétés physiques et chimiques.....	10
I.6 Voies de synthèse chimique.....	11
I.7 Applications.....	12
I.7.1 Applications médicales et pharmaceutiques.....	12
I.7.2 Applications comme films.....	13
I.8 Prix de PLA.....	14
I.9 Conclusion.....	14

Chapitre II: Généralités sur le poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

II.1 Introduction.....	15
II.2 Description générale.....	15
II.3 Synthèse.....	16

II.4 Structure de PMMA	17
II.5 Principales propriétés et limites d'emploi	17
II.6 Caractérisation du PMMA	18
II.7 Combustion du PMMA	18
II.7.1 Dégradation thermique du PMMA	19
II.7.1.1 Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte.....	19
II.7.1.2 Dégradation thermique du PMMA sous air	19
II.8 Propriétés du polyméthacrylate de méthyle	20
II.8.1 Propriétés thermiques	20
II.8-2- Propriétés chimiques.....	20
II.8.3 Propriétés physiques.....	20
II.8.4 Propriétés mécaniques	21
II.8.5 Propriétés électriques.....	21
II.9 Le thermoplastique: PMMA	21
II.9.1 PMMA commercial de grande masse molaire	21
II.9.2 PMMA de faible masse molaire	22
II.10 Utilisations	22
II.11 Recyclage	23
II.12 Conclusion.....	23

Chapitre III: Les mélanges des polymères

III.1 Introduction.....	24
III.2 Définitions	24
III.2.1 Mélange de polymères	24
III.2.2 Alliage de polymères.....	24
III.2-3-Compatibilisation.....	24
III.2.3.1 Mécanisme de compatibilisation	25
III.3 Thermodynamique des mélanges.....	25
III.4 Importance des mélanges de polymères	26
III.5 Développement des mélanges.....	27
III.6 Miscibilité des mélanges de polymères	27
III.7 Comment concevoir un mélange de polymères?	27
III.8 Compatibilisation des mélanges de polymères.....	28
III.9 Classification des mélanges	28
III.9.1 Mélange de polymères totalement incompatibles.....	28

III.9. 2 Mélange de polymère miscible	29
III.9.3 Mélange de polymères partiellement miscibles	29
III.9. 4 Mélange de polymères compatibles	29
III.10 Méthode de préparation des mélanges.....	29
III.10.1 Mélange mécanique.....	29
III.10.2Mélange en solution	29
III.10.3 Mélange du latex	30
III.11 Morphologie des mélanges de polymères.....	30
III.12 Cristallisation des mélanges des polymères.....	31
III.12.1 Définition	31
III.13 Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères	31
III.13. 1 L'extrudeuse.....	31
III.13.2 Extrudeuse à double vis.....	32
III.13.3 Plastographe Brabender.....	32
III.14 Conclusion	33

C) PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre IV: Matériau étudié et techniques de caractérisation

IV 1 Introduction	34
IV.2. Méthodes d'analyse thermique.....	34
IV.2.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	34
IV.2.1.1 Principe.....	34
IV.2.1.2 Explication de la courbe de DSC.....	35
IV.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	37
IV.2.2.1 Principe.....	38
IV.2.2.2 Appareillage	38
IV.2.3 Analyse thermique différentielle (ATD).....	39
IV.2.3.1 Principe.....	39
IV.2.3.2 Description de l'appareillage.....	40
IV.2.3.3 Avantages et inconvénients	40
IV.3 Spectrométrie de l'Infrarouge.....	41
IV.3.1 Principe de base	41
IV.3.2 Modes de vibration:	42
IV.3.2.1 Elongation:	42

IV.3.2.2 Déformation dans et hors du plan:	42
IV.3.3 Nombre de bandes d'absorption:	42
IV.3.4 Appareillage :	42
IV.3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	43
IV.3.6 Applications	43
IV.3.7 Avantages et inconvénients.....	44
IV.4- Matières utilisées.....	45
IV.5- Protocole expérimentale.....	45
Chapitre V: Résultats et discussion	
V.1 Spectres infrarouges.....	47
V.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	50
V.2.1 Conditions opératoires.....	50
V.2.2 Résultats obtenus.....	50
D) Conclusion générale.....	57
Bibliographie.....	58

Liste des tableaux

Tableau III.1: Propriétés ciblées par le mélange des polymères.....	26
Tableau IV.1 : Onze formulations ont été sélectionnées pour la caractérisation.....	45
Tableau IV.2. Groupes caractéristiques du PLA en infrarouge.....	47
Tableau V.1: Groupes caractéristiques du PMMA en infrarouge.....	48
Tableau V.2: Les propriétés thermiques des mélanges du PLA-PMMA.....	54

Liste des figures

Figure I.1 : le PLA.....	3
Figure I.2 : structure de l'acide L-lactique	3
Figure I.3: Méthode de l'obtention de l'acide lactique à partir d'amidon	5
Figure I.4: structure chimique du poly-lactide (PLA).....	5
Figure I.5: Equilibre lors de la polycondensation de l'acide lactique: PLA-Eau et PLA-Lactide..	7
Figure I.6: Stéréo-isomères de l'acide lactique	8
Figure I.7 : Les trois formes isomériques du lactide	8
Figure I.8: (a) Réaction de polycondensation d'acide lactique en poly-acide lactique.....	12
(b) Réaction secondaire lors de la polycondensation de l'acidelactique	
Figure II.1: Structure du PMMA: $(C_5O_2H_8)_n$	15
Figure II.2: Synthèse de PMMA	16
Figure II.3: Méthacrylate de méthyle	17
Figure III.1: Interrelations dans la nomenclature des mélanges des polymères	24
Figure III.2 : Représentation schématique de la compatibilisation des polymères A et B	25
Figure III.3: Représentations schématique de l'action de compatibilisation	25
Figure III.4: Évolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre	31
Figure IV.1: Schéma de principe du DSC	35
Figure IV.2: Température de transition vitreuse (T_g)	35
Figure IV.3: Température de fusion (T_f)	36
Figure IV.4: Thermogramme de DSC	36
Figure IV.5: Flux de chaleur en fonction de la température	37
Figure IV.6: Courbe de perte de masse (TG) et sa dérivée (DTG)	39
Figure IV.7: Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD	40

Figure IV.8 : Shimadzu IRAffinity 1S	41
Figure IV.9: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	44
Figure V.1: Spectre infrarouge du PLA Sebai	47
Figure V.2: Spectre infrarouge du PLA.....	47
Figure V.3 : PLA.....	48
Figure V.4 : Spectre infrarouge du PMMA.....	48
Figure V.5 : PMMA.....	48
Figure V.6 : Spectres infrarouge des mélanges PLA-PMMA.....	49
Figure V.7 : Spectres infrarouge des mélanges PLA-PMMA.....	49
Figure V.8 : NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®.....	30
Figure V.9: Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PLA.....	51
Figure V.10: Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PMMA.....	51
Figure V.11: Thermogrammes DSC des mélanges du PLA, PMMA.....	53
Figure V.12: Thermogrammes DSC dans le balayage de chauffage des mélanges PLA / PMMA.....	54
Figure V.13: l'aire de pic du PLA Pur.....	54
Figure V.14: l'aire de pic du PLA- PMMA 90%-10%.....	55

Nomenclature

PLA : L'acide polylactique,

PVC : Poly chlorure de vinyle,

MAM : Méthacrylate de méthyle,

PMMA : Poly méthacrylate de méthyle,

FTIR : Spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier,

DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage,

ATG : Analyse thermogravimétrique,

DTG : Analyse thermogravimétrique dérivée,

AID : Analyse différentielle thermique,

α, β : Différentes phases cristallines,

T_g : Température de transition vitreuse,

T_f : Température de fusion,

ATP : Adénosine triphosphate,

x_c : Taux de cristallinité.

A) Introduction générale

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leur grande résistance à la biodégradation.

Le PLA devrait normalement remplacer les polymères de synthèse traditionnels mais sa fragilité rend cette substitution impossible. De nombreuses tentatives ont été faites pour renforcer ce polymère en le mélangeant avec d'autres polymères. Parmi ces polymères, les acryliques et plus particulièrement le poly méthacrylate de méthyle ou le PMMA ; c'est un thermoplastique amorphe, transparent et sans couleur qui est dur et rigide.

Ses applications comprennent les baignoires, systèmes d'affichage, signes, vitrages, lentilles et protection d'éclairage.

Les études sur les mélanges polyacide lactique / poly méthacrylate de méthyle sont peu citées dans la littérature. Ainsi, une étude approfondie sur ce mélange sera intéressante du fait que chaque constituant peut contribuer par ses propriétés à rendre l'autre constituant de plus en plus intéressant.

Le polyacide lactique pourra intervenir dans l'amélioration de la biodégradabilité du poly méthacrylate de méthyle alors que le poly méthacrylate de méthyle pourra jouer un rôle considérable dans le renforcement du poly acide lactique vu ses propriétés thermique, alors on a essayé d'améliorer le PLA en agissant sur ce dernier par procédé de mélangeage avec poly méthacrylate de méthyle.

Le travail présenté dans ce mémoire est organisé comme suit :

- Une introduction générale
- Une première partie relative à la bibliographie qui est structurée en trois chapitres:
 - Dans le premier chapitre a porté sur la présentation de l'acide polylactique PLA.
 - Dans le deuxième chapitre: généralités sur poly méthacrylate de méthyle PMMA.
 - Le troisième chapitre: est consacré à la présentation des mélanges des polymères, leur intérêt et la thermodynamique, les procédés de leur obtention.
- Une deuxième partie expérimentale est structurée en deux chapitres :
 - Le quatrième chapitre concerne la méthodologie expérimentale des différentes méthodes utilisées pour l'analyse thermique des mélanges PLA-PMMA (DSC et IR).
 - Le cinquième chapitre est une discussion et interprétation des résultats obtenus.

Enfin une conclusion générale termine le manuscrit sur le travail entrepris.

B) PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉS SUR L'ACIDE
POLYLACTIQUE (PLA)

I.1 Introduction

Avec l'extraordinaire développement des bio polymères, les polyesters biodégradables tels les PLA ; qui se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie. L'acide polylactique (PLA) ou poly (lactic acid), est le plus prometteur de tous. C'est un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [1].



Figure I.1 : le PLA

I.2 Acide poly lactique (PLA)

I.2.1 Monomère

L'acide lactique, le monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule ($C_3H_6O_3$). L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères (molécules isomères images l'une de l'autre dans un miroir, mais non-superposables):

- ✚ D(-)-acide lactique ou (R)-acide lactique (R pour « Rectus », droit);
- ✚ L(+)-acide lactique ou (S)-acide lactique (S pour « Sinister », gauche);

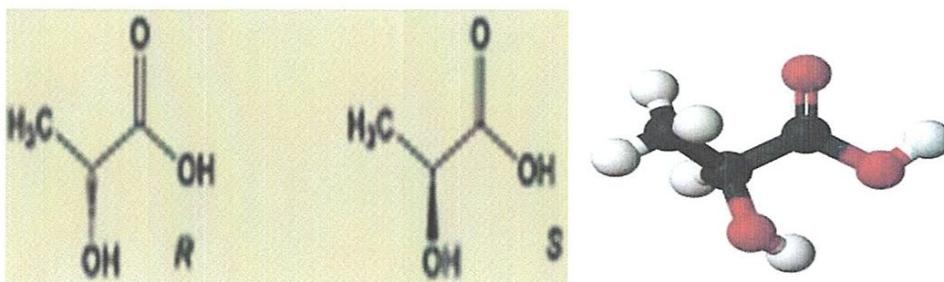


Figure I.2 : structure de l'acide L-lactique [2]

Selon la **figure I.2**, la structure de l'acide L-lactique est présentée comme :

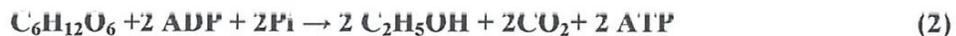
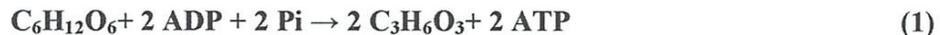
- À gauche: un triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan),
- Au centre: un triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan.
- À droite: une structure tridimensionnelle de l'acide L - lactique

Les monomères nécessaires à la synthèse du PLA peuvent être obtenus selon deux voies.

D'une part, on a l'acide lactique racémique optiquement inactif (un mélange 50/50 des formes optiquement actives, les énantiomères L- et D-) qui est obtenu par voie pétrochimique à partir de ressources non renouvelables.

D'autre part, on a la voie fermentaire à partir de ressources renouvelables, telles que l'amidon et les sucres simples .

La fermentation lactique, qui partant de glucose et produit de l'acide lactique (1), ne génère pas d'émissions de CO₂, contrairement à la fermentation éthylique, qui partant aussi de glucose produit de l'éthanol (2):



Quand une molécule de glucose entre dans la cellule pour y fournir de l'énergie, elle subit une série de réactions appelées glycolyse. Le procédé, qui ne nécessite pas d'oxygène, consiste à diviser la molécule de glucose en deux molécules de pyruvate (CH₃-CO-COO⁻) en générant aussi deux molécules d'ATP et 2 molécules de NADH (3):



La fermentation lactique est le type le plus simple de fermentation. Essentiellement ,c'est une réaction redox. Le NADH issu de la glycolyse donne ses électrons supplémentaires aux molécules de pyruvate formées en régénérant le NAD⁺, qui est à nouveau disponible pour la glycolyse. La réduction du pyruvate donne l'acide lactique . Dans la fermentation lactique, le pyruvate sert comme accepteur d'électron final pour former l'acide lactique. Cette fermentation est réalisée par de nombreuses bactéries. La voie fermentaire conduit à 99,5 % d'acide L-lactique et 0,5 % d'acide D-lactique [2].

I.2.2 Acide polylactique

Le PLA est un polyester aliphatique et peut être obtenu à partir de diverses ressources renouvelables telles que le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique, puis en acide lactique par fermentation. L'acide lactique obtenu sert de monomère à la polymérisation qui conduit au PLA.

L'un des arguments du PLA, en plus de sa bio-sourçabilité, est sa biodégradabilité qui, en conditions de compostage industrielles (65 °C et fort taux d'humidité relative) conduit en fin à du dioxyde de carbone et de l'eau. Le PLA est l'un des rares bio-polyesters aliphatiques disponible en quantités importantes. Ses propriétés mécaniques et thermiques ainsi que sa faible perméabilité aux gaz lui permettent de répondre aux cahiers des charges de diverses applications principalement dans le domaine du biomédical. Plus récemment, le PLA a été utilisé sur d'autres marchés tels que celui des emballages et du textile, qui représentent des tonnages annuels importants. Cependant, il existe quelques limitations actuelles, telles que sa tenue à l'eau ou sa résilience qui restent améliorables afin d'assurer un plus large domaine d'application à ce polymère [3].



Figure I.3: Méthode de l'obtention de l'acide lactique à partir d'amidon [4].

I.3 Structure de PLA

Les PLA's se présentent généralement sous forme de macromolécules linéaires dont l'architecture est déterminée selon la composition stéréochimique. L'unité répétitive du PLA de masse moléculaire, (72 g.mol^{-1}) contient un centre de symétrie dont la configuration spatiale peut être L(S) ou D(R) ; avec une abondance naturelle en L(S).

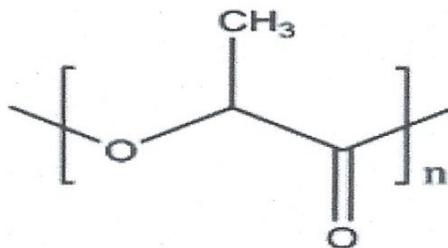


Figure I.4: structure chimique du poly-lactide (PLA)

Selon la dimérisation (condensation de deux unités monomères), trois configurations différentes peuvent être observées : LL (L-lactide), DD (D-lactide) ou LD (méso) qui est sans activité optique.

Il est bien de noter que la forme méso n'est pas à confondre avec le mélange racémique, qui est un mélange équimolaire des deux formes L et D. Les polymères issus d'un L-acide lactique de pureté supérieure à 93 % sont automatiquement semi-cristallins, tandis que ceux dérivant d'un L-lactide de pureté comprise entre 50 % - 93 % sont amorphes. De ce fait les polymères synthétisés à partir des formes méso et du D-lactide, sont amorphes.

La réactivité des lactides est quasi identique, avec un léger avantage pour le méso lactide qui a une plus grande aptitude à l'hydrolyse et à la polymérisation. Cette légère différence est probablement due à la différence de configuration. L'isomère méso est donc plus stable que les formes L et D lactide. Witzke a étudié l'architecture moléculaire des différents lactides et trouve que, les poly (L-lactides) sont syndiotactiques tandis que les poly (mésolactide) présentent une configuration structurale d'unités répétitives (RS)-(SR)-(RS)-(SR), dont les dimères sont non seulement syndiotactiques, mais aussi isotactiques (RS)-(RS)-(RS)- (RS) [1]

I.4 La polymérisation

La polymérisation du produit chimique peut être utilisée pour produire des quantités à grande échelle de mélange l'acide lactique racémique mais elle est économiquement non viable. En conséquence, la production d'acide L-lactique par fermentation de saccharide a été progressivement universellement adoptée. Il ya deux voies d'obtention du PLA.

- La polycondensation directe de l'acide lactique.
- La polymérisation par ouverture de cycle du lactide.

I.4. La polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la première synthèse de l'acide polylactique [1]. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires.

Cette méthode possède plusieurs inconvénients. Non seulement elle est très onéreuse, mais aussi elle ne permet que de produire des polymères à faible masse moléculaire ($104\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). De

plus, il est difficile de se débarrasser de l'eau et des impuretés générées lors de cette réaction d'estérification.

Il est possible d'améliorer le rendement de cette réaction en jouant sur l'équilibre entre l'acide lactique, le polymère et l'eau en utilisant soit un solvant organique, ou en utilisant un des monomères difonctionnels (diols ou diacides) donnant lieu à des polymères téléchéliques (Polymères aux extrémités desquels des groupements hydrophobes ont été greffés chimiquement). Le mécanisme de polycondensation directe de l'acide lactique a récemment été retravaillé par Feerzet Achmad et al. Qui ont pu opérer sans catalyseur, ni solvant et encore moins d'initiateur, diminuant ainsi les coûts de production [1].

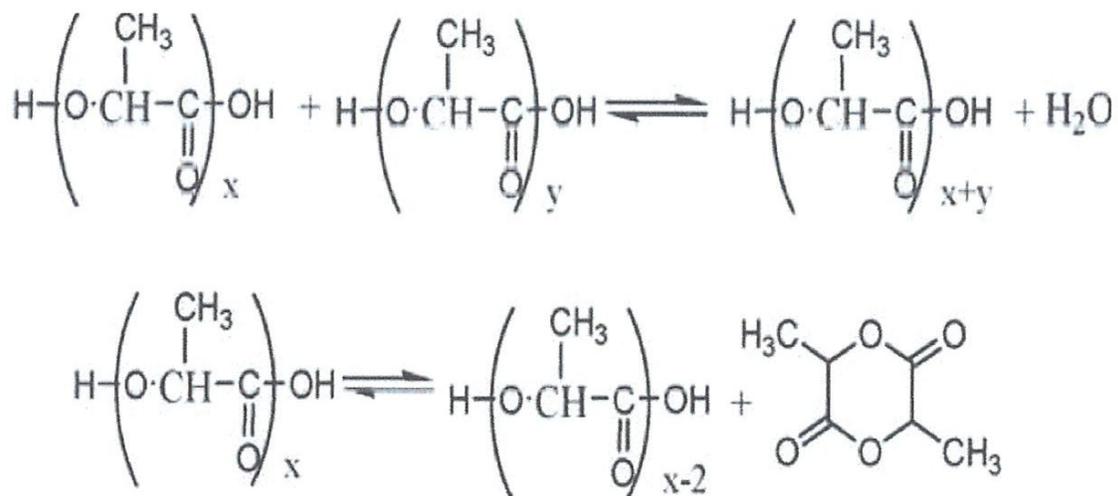


Figure I.5: Equilibre lors de la polycondensation de l'acide lactique: PLA-Eau et PLA-Lactide.

I.4.2 La polymérisation par ouverture du cycle du lactide

La polymérisation par ouverture du cycle est la plus utilisée par les grands producteurs de PLA tel Nature Works LLC, Shimadzu et Dupont. Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées, à moindre coût. Elle commence par la fermentation du sucre issu des pommes, betteraves ou du maïs, en acide lactique ; ce dernier pouvant se présenter sous deux formes isomériques : L-acide lactique ou le D-acide lactique.

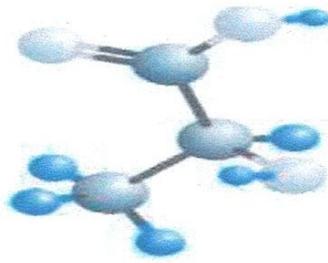


Figure I.6: Stéréo-isomères de l'acide lactique [1].

Rappelons que la synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement du L-acide lactique à 99.5 % et seulement 0.5 % de l'isomère D-acide lactique .

L'acide lactique obtenu est par la suite pré polymérisé pour donner un intermédiaire (un acide polylactique) de faible masse moléculaire, qui par la suite, sous faible pression et en présence d'un catalyseur est transformé en un mélange de lactide par dépolymérisation

Le dimère cyclique est formé par la condensation de deux unités d'acide lactique contenues dans le prépolymère (**Figure I.7**).

- D-lactide (Association de deux molécules de D-acide lactique)
- L-lactide (Association de deux molécules de L-acide lactique)
- Méso-lactide (Association d'une molécule de L-acide lactique et d'une molécule de D'acide lactique) [1].

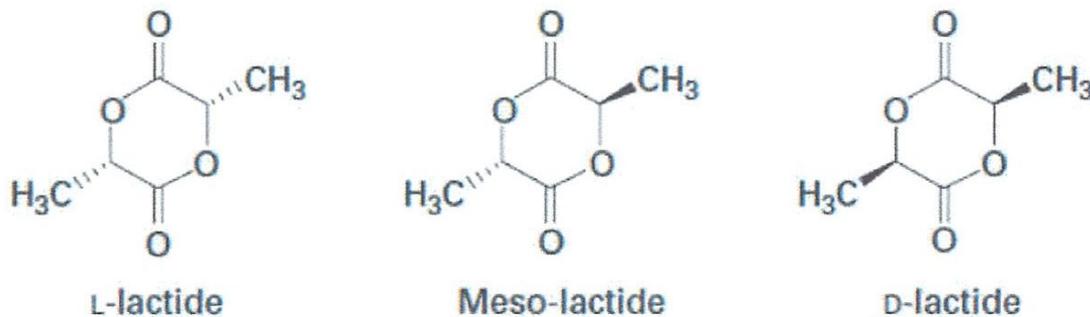


Figure I.7 : Les trois formes isomériques du lactide [1].

I.5 Propriétés du PLA

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité. Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie .

Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation .

Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- Une rigidité importante,
- De très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance,
- De bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ,
- Un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer,
- Des propriétés de barrière aux gaz (O_2 , CO_2) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion,
- Une tension superficielle permettant une impression facile [2].

1.5.1 Propriétés mécaniques

Les PLA sont des polymères ductiles clairs et incolores, qui peuvent donc être étirés en films ou fibres fines. De par leur structure aliphatique, c'est-à-dire une chaîne moléculaire linéaire avec des atomes de carbone saturés, ils ont un point de fusion (près de 160 °C) et une température de transition vitreuse de 60 °C. Cette valeur de transition vitreuse confère aux PLA un grand module d'élasticité et un faible allongement à la rupture (près de 4 %), à température ambiante, mais limite leur utilisation avec les procédés thermiques. Cependant les PLA sont sensibles à la température et restent trop fragiles pour être choisis comme substitut des plastiques utilisés pour les produits de consommation. Les dégradations thermiques qui se produisent lors des procédés de transformation industriels vont altérer la structure des PLA, et donc leur poids moléculaire, leur rhéologie et leurs propriétés mécaniques. Il est possible de transformer les PLA selon plusieurs procédés industriels: séchage et extrusion, moules à injection, moulage par soufflage (injection, extrusion), extrusion de films à plat, thermoformage, tressage de fibres ou formation d'ultrafines par électrospinning [5].

1.5.2 Propriétés thermiques

Plusieurs formes cristallines existent pour le PLA (*Carthier, 2000*). Par ailleurs, sa cinétique de cristallisation, a été largement étudiée. Cette dernière est relativement lente. Cette limitation est particulièrement contraignante pour les applications de moulage par injection. En revanche, il

est possible de bien contrôler la cristallinité du PLA lors de sa mise en œuvre, ce qui peut permettre d'obtenir des propriétés mécaniques précises, adaptées en particulier à certaines applications médicales.

Comme tout polymère thermoplastique, le poly (acide lactique) présente une température de transition vitreuse ($T_g = 60 \text{ °C}$) relativement élevée. À des températures supérieures à T_g , le PLA est caoutchouteux, et dans le cas contraire (i.e. $T < T_g$) il devient vitreux et cassant. Comparé aux autres polymères thermoplastiques cristallins et semi-cristallins, le PLA présente une température de fusion relativement faible. Chacune des températures T_g et T_f est fonction de la masse moléculaire et de la pureté optique. La température de transition vitreuse augmente avec la masse moléculaire et avec la cristallinité du PLA. En effet, le PLA constitué d'une grande quantité d'isomère L-lactide possède une température de transition vitreuse supérieure à celle de PLA riche en isomère D-lactide. Pour un PLA stéréochimiquement pur (soit D ou L), la température de fusion est pratiquement aux environs de 180 °C et une enthalpie de 40-50 J/g. La présence de lactide (mésó) dans la structure de PLA peut faire diminuer T_f d'environ 50 °C . Cette diminution dépend de la quantité de D-lactide incorporée dans le polymère. Cette baisse de T_f présente plusieurs implications importantes, à savoir réduction de la dégradation thermique et hydrolytique et affaiblissement de la formation de lactide.

La dégradation du PLA a été étudiée dans différentes conditions en particulier à haute température. La dégradation du PLA étant comprise entre 240 et 260 °C (Tsuji, 2003-a) la fenêtre de processabilité est large, permettant d'envisager un grand nombre de techniques de mise en forme [3].

1.5.3 Propriétés physiques et chimiques

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, plusieurs formes distinctes de polylactide existent: la poly-L- lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation de L, L-lactide.

Le PLLA a une cristallinité d'environ 37%, une température de transition vitreuse comprise entre 60 à 65 °C , une température de fusion entre 173 à 178 °C et un module de traction entre $2,7$ à 16 GPa .

L'acide polylactique peut être traité comme la plupart des thermoplastiques en fibres et de films. La température de fusion du PLLA peut être augmentée de 40 à 50 °C et sa température de déformation à la chaleur peut être augmentée d'environ 60 °C et jusqu'à 190 °C en mélangeant

physiquement le polymère avec PDLA (poly-D-lactide). PDLA et PLLA forment un stéréo complexe très régulier avec cristallinité accrue.

I.6 Voies de synthèse chimique

Les premiers travaux réalisés sur la synthèse d'oligomères de PLA, réalisés par Pelouze, datent de 1845. Les premières macromolécules de PLA ont en revanche été obtenues vers 1932 (Carothers, 1932). Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement. La plus ancienne méthode, consiste en la polycondensation directe d'acide lactique. Les oligomères obtenus contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire). En revanche, la deuxième méthode disponible, la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, permet d'obtenir un PLA obtenu par fermentation, contenant un fort taux d'acide L lactique (99,5% en fraction molaire).

Ces deux méthodes sont pourtant limitées. La synthèse par polycondensation nécessite d'atteindre des taux de conversion élevés supérieurs à 99 % pour pouvoir avoir des macromolécules ayant des propriétés mécaniques intéressantes. De plus, la pureté du monomère est souvent problématique pour cette synthèse (acide lactique obtenu par fermentation, contenant de l'éthanol ou de l'acide acétique). Enfin, l'eau issue de la réaction de polycondensation entre une fonction acide et une fonction alcool, est susceptible de conduire à des réactions d'hydrolyse.

Un procédé mis au point par Dean et Starck permet pourtant d'extraire l'eau du milieu réactionnel afin de réduire son influence néfaste (Kim, 2002) afin d'extraire l'eau du milieu réactionnel. Cependant, ce procédé est limité pour les forts taux de conversion, par la viscosité du milieu et ne permet pas non plus d'atteindre de très hautes masses molaires. La société Mitsui Toatsu Chemicals a breveté un procédé de distillation azéotropique permettant d'enlever l'eau au cours de l'étape d'estérification, et ainsi d'atteindre de hautes masses molaires (Enomoto, 1994).

Quoi qu'il en soit, une réaction parasite reste possible, lors de la réaction de polycondensation, il s'agit d'une réaction secondaire de dépolymérisation (réaction inverse), où des groupements esters conduisent à des acides et des alcools. Cette réaction conduit à l'obtention d'un lactide (di-mère d'acide lactique) [3].

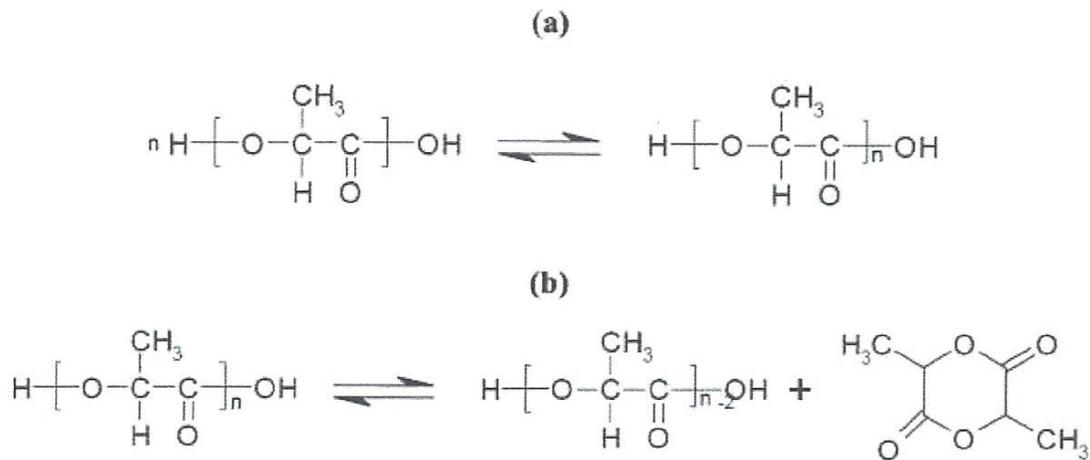


Figure I.8: (a) Réaction de polycondensation d'acide lactique en poly-acide lactique

(b) Réaction secondaire lors de la polycondensation de l'acidelactique [3]

I.7 Applications

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse.

I.7.1 Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal. Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement.

Ce type de polymères peut aussi être utilisé pour fabriquer des fils de suture résorbables. Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisés comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives. Les avantages de l'utilisation de ces polymères sont entre autres la disparition sans traces de la matrice polymère, la possibilité

d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques), l'incorporation de la substance active peut être obtenue à partir d'une solution à l'état fondu grâce aux propriétés thermoplastiques de ces polyesters ainsi que de sa structure polaire qui permet l'insertion de substances polaires et bioactives. Grâce à tous ces avantages, de petits réservoirs peuvent être fabriqués pour la délivrance contrôlée des principes actifs comme des gélules ou des capsules.

I.7.2 Applications comme films

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des plastiques. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

Il y a aussi des applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages. Dans ce cas, il est nécessaire d'ajouter un stabilisant comme du peroxyde qui réticule le polymère, améliore la stabilité à l'état fondu et diminue la fragilité. Un plastifiant peut aussi être ajouté de façon à diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à une valeur proche de la température ambiante; le film devient facilement collant. Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz.

Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastique comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage [6].

Les applications types du PLA (acide polylactique) sont les suivantes :

- Extrusion de fibres : sachets de thé, vêtements.
- Moulage par injection : coffrets à bijoux.
- Composés : avec bois, PMMA.
- Thermoformage : coquilles, plaques à cookies, gobelets, dosettes expresso.

- Moulage par soufflage : bouteilles d'eau (non carbonées), jus de fruits frais, flacons pour cosmétiques [7].

I.8 Prix de PLA

Les coûts de production élevés du PLA sont la raison principale pour laquelle sa viabilité commerciale a été limitée. Jusqu'à présent, la croissance du PLA a été bloquée par le prix élevé du polymère et la faible disponibilité des quantités requises pour le développement d'applications. Selon Ems Inventa Fisher GmbH & Co, les coûts des matières premières et de la production représentent 51 % de coût total. Les coûts des fonds fixes, des réparations et maintenance représentent le reste [8].

I.9 Conclusion

Les polymères de PLA deviennent une alternative rentable aux produits à base pétrochimiques. Bien que le PLA soit un polymère relativement nouveau, il est déjà possible de modifier ses propriétés physiques et mécaniques en modifiant sa composition chimique, et en faisant varier ses caractéristiques moléculaires. Il est également possible de mélanges de PLA avec d'autres polymères, ce qui en fait une bonne alternative pour l'emballage en plastiques biodégradables.

CHAPITRE II:
GÉNÉRALITÉS SUR LE POLY
MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE (PMMA)

II.1 Introduction

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle. Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique. Les poly (méthacrylates de méthyle) 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, (Williams 1991). Les œuvres en PMMA, sans être particulièrement fragiles ne sont pas à l'abri d'un accident qui pourrait entraîner une fissuration ou une cassure du matériau, (Willcocoaks 2002).

Le PMMA peut remplacer le polycarbonate (PC) dans des applications qui nécessitent davantage de transparence, de résistance aux UV et/ou de résistance aux rayures, et si les propriétés de haute résistance aux chocs ne sont pas indispensables pour l'application.

Le PMMA a été produit pour la première fois en 1933, par la société Rohm and Haas. Les plus grandes marques de PMMA sont Altuglas, Plexiglas et Diakon [9].

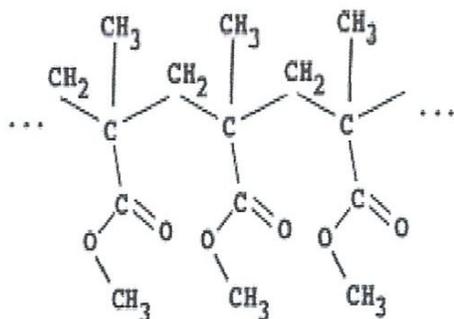


Figure II.1: Structure du PMMA: $(C_5O_2H_8)_n$ [9]

II.2 Description générale

Il est souvent nommé « acrylique » bien que ce terme recouvre en fait une grande famille de polymères chimiquement apparentés. Le PMMA est un thermoplastique amorphe, transparent et sans couleur qui est dur et rigide mais fragile et sensible à l'entaillage. Il a une bonne résistance à l'abrasion et aux UV, et une excellente transparence optique mais une résistance médiocre aux basses températures, à la fatigue et aux solvants. Bien que combustible, la quantité de fumée qu'il émet est faible.

Dans ses qualités courantes, le PMMA peut être fabriqué par extrusion ou par injection. On utilise également la coulée de monomères qui permet d'atteindre des masses moléculaires bien plus élevées avec des propriétés améliorées.

Ses applications comprennent les évier, baignoires, systèmes d'affichage, signes, lentilles et protection d'éclairage. Les feuilles moulées sont également utilisées pour la fabrication de gardes et autres objets semblables [10].

II.3 Synthèse

Il se polymérise à l'aide de radicaux qui amorcent une polymérisation radicalaire en chaîne. Également possible, la polymérisation anionique, au moyen d'amorceurs nucléophiles de type carbanion.

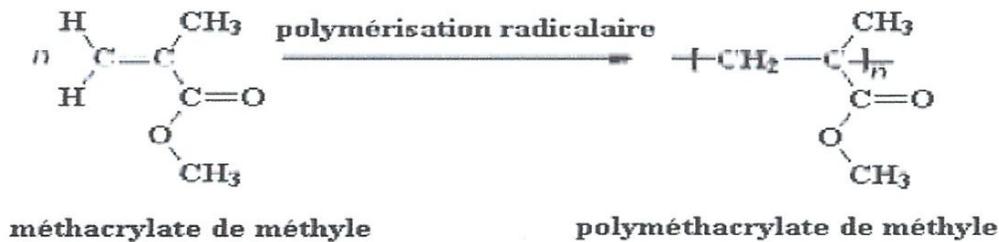


Figure II.2: Synthèse de PMMA [11]

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 construction continue à absorber des monomères jusqu'à épuisement du stock. 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. C'est aussi pour cette raison que la réaction se fait sous atmosphère inerte (argon, diazote).

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 [11].

II.4 Structure de PMMA

Le méthacrylate de méthyle est le monomère du polyméthacrylate de méthyle (Lucite, Plexiglas, Altuglas, Perspex). C'est un composé organique dont la formule semi-développée est $CH_2=C(CH_3)CO_2CH_3$. Cet ester méthylique de l'acide méthacrylique est un monomère qui se présente sous la forme d'un liquide incolore utilisé pour la fabrication de verres transparents et de plastiques en polyméthacrylate de méthyle [12].

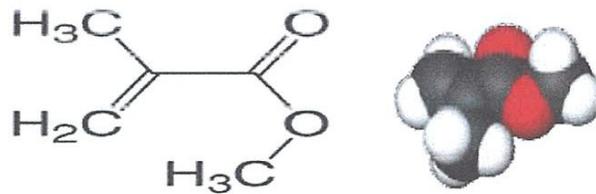


Figure II.3: Méthacrylate de méthyle [12]

II.5 Principales propriétés et limites d'emploi

Le PMMA est le plus transparent de tous les plastiques ; il est plus transparent que le verre ordinaire, même en forte épaisseur, laissant passer 92 % de la lumière en plaques de 3 mm. Ses qualités visuelles de coloration et de fini de surface, dur, lisse, brillant sont excellentes. Ses caractéristiques mécaniques, surtout la rigidité et la stabilité dimensionnelle sont bonnes. L'absorption d'eau est faible. La tenue aux UV et la résistance au vieillissement sont supérieures à celles de nombreux plastiques.

Les propriétés de conduction de la lumière le long de fil ou jonc sont exceptionnelles fibres optiques courtes. La densité est de 1,17 à 1,20, ce qui est beaucoup plus léger que le verre. Toutes les opérations ultérieures à froid ou à chaud, comme le cintrage, le pliage et le thermoformage, le coupage au laser, le collage aux cyanoacrylates, le soudage aux solvants type chlorométhane, sont facilitées.

Le PMMA peut prendre de nombreuses formes diverses, essentiellement feuilles, plaques, produits moulés, mais aussi tubes, films, mono filaments, tiges, etc. Les limites d'emploi sont:

- Fragilité,
- sensibilité à la rayure mais possibilité de repolir, sensibilité à l'entaillage,
- Inflammabilité.

II.6 Caractérisation du PMMA

Les plaques coulées, obtenues à partir d'un sirop de méthacrylate de méthyle coulé dans un moule et polymérisé par chauffage en présence de peroxyde de benzoyle.

Le PMMA coulé se présente comme un polymère de haute masse molaire, 1 à $4 \cdot 10^6$ g.mol⁻¹.

Les plaques extrudées s'obtiennent par l'extrusion à chaud du PMMA fondu au travers d'une filière spéciale et refroidi brutalement. Ce PMMA de masse molaire plus faible 2 à $10 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹ est caractérisé par une forte orientation de ses macromolécules et une importante concentration de contraintes, (Quis 1987). Ces deux produits se distinguent par des propriétés mécaniques différentes et une sensibilité à la microfissuration (crazing) moins prononcée pour le PMMA coulé [13].

Les principales caractéristiques du **PMMA** sont les suivantes :

- Propriétés optiques exceptionnelles.
- Transparence et brillant.
- Rigidité et stabilité dimensionnelle.
- Dureté et résistance aux rayures.
- Excellente résistance aux rayons solaires (rayonnement ultraviolet) et au vieillissement par les intempéries [9].

II.7 Combustion du PMMA

La combustion du PMMA se traite en général comme celle de n'importe quel autre thermoplastique. Il ne libérera son monomère sous forme gazeux que lorsqu'il sera soumis à un flux de chaleur qui provoquera sa dépolymérisation totale (en méthacrylate de méthyle) et sa dégradation thermique. L'étude de la combustion du PMMA se ramène alors à celle des conditions de la dégradation thermique (pyrolyse) du polymère et à celle de la décomposition du mélange gazeux combustible produit. La combustion du PMMA est une sorte de cycle fermé, dans lequel une flamme cause la dépolymérisation du polymère au niveau de la phase condensée, ce qui produit des gaz combustibles qui vont réagir avec l'oxygène au niveau de la phase vapeur. La combustion est alors réalisée par la production de chaleur et l'entretien de la flamme.

Et ainsi comme pour tous les plastiques, la combustion du PMMA comporte les phases suivantes:

- La pyrolyse du polymère en son monomère (méthacrylate de méthyle : MAM),
- L'inflammation du mélange MAM + O₂ et naissance de la flamme,
- La propagation de la flamme grâce au transfert thermique.

II.7.1 Dégradation thermique du PMMA

II.7.1.1 Dégradation thermique du PMMA sous gaz inerte

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MAM). Les études les plus récentes permettent une bonne interprétation des phénomènes observés Kashiwagi et coll [14]. 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.

II.7.1.2 Dégradation thermique du PMMA sous air

Malgré les nombreuses études effectuées sur la dégradation thermo-oxydante 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. Les radicaux ainsi formés réagiraient avec l'oxygène pour donner des radicaux peroxydes ROO. Qui captent un hydrogène conduisant à la formation de ROOH. Ensuite la disparition de ROOH conduirait à la formation de deux radicaux RO^o et ^oOH, très réactifs, qui pourraient donc réagir sur d'autres chaînes polymériques et accélérer la dégradation. 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 95,6% 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 [14].

II.8 Propriétés du polyméthacrylate de méthyle

Le PMMA est un matériau résistant et léger. Il a une densité de 1,17 à 1,20 g/cm³ 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. Toutefois, l'impact de la force de PMMA est encore nettement inférieure à celui polycarbonate et des polymères techniques. Il s'enflamme à 460 °C et des brûlures, en formant du dioxyde de carbone, l'eau, le monoxyde de carbone et de composés à faible poids moléculaire, y compris le formaldéhyde.

II.8.1 Propriétés thermiques

- Température d'utilisation en continu : 85 °C,
- Température de déformation sous charge de 1,85N/mm²: 105 °C,
- Température de transition vitreuse : de 110 à 135 °C,
- Conductivité thermique : 0.18 W/ °C,
- Point de fusion : 210 °C.

II.8-2- 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 [15].

II.8.3 Propriétés physiques

Sa température de transition vitreuse (T_g) est comprise entre 48 °C pour un PMMA syndiotactique (les groupes esters sont alternés autour de la chaîne) et 160 °C pour un PMMA isotactique (groupes alignés du même côté de la chaîne). La majorité des PMMA sur le marché actuellement est atactique, avec une T_g comprise entre 90 °C et 105 °C. La modification du groupe ester induit également un abaissement de T_g (ex: éthyle : 65°C, n-butyl : 20 °C). Le

PMMA peut également être modifié par copolymérisation avec d'autres monomères tels que des acrylates, des acrylonitriles, des styrènes et butadiènes [11].

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

- Il est léger et sa densité est de $1,19 \text{ g/cm}^3$, environ la moitié de celle du verre,
- Il ne se brise pas car il est doté d'une grande résistivité aux chocs,
- L'angle de réflexion de lumière est de 41° à 42° , ce qui permet la réalisation de fibre optique [15].

II.8.4 Propriétés mécaniques

- Le polyméthacrylate de méthyle est rigide à température ambiante. Il est dur et cassant (rupture au choc de 0,2 à 0,3 J/cm) avec un faible allongement à la rupture en traction de 4 à 10%.
- Son module d'élasticité en traction est de 314 daN/mm^2 ,
- 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/m^2 ,
- Le PMMA présente une excellente usinabilité. Il accepte les traitements mécaniques à froid et à chaud,
- Le PMMA présente une grande résistance au vieillissement.

II.8.5 Propriétés électriques

Les principales propriétés électriques du PMMA sont résumées ci-dessous.

- Rigidité diélectrique de 15 à 20 kV/mm,
- Résistance superficielle 10^{15} à $10^{16} \Omega$,
- Résistance transversale 10^{15} à $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$,
- Facteur de pertes diélectriques : Il est de l'ordre 10^{-2} pour une fréquence allant de 50 Hz,
- Permittivité relative pour une fréquence de 50 Hz [15].

II.9 Le thermoplastique: PMMA

Deux types de PMMA ont été utilisés principalement:

II.9.1 PMMA commercial de grande masse molaire

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un membre important de la famille des poly (ester acryliques).

Le PMMA possède des caractéristiques excellentes comme une exceptionnelle clarté optique, une excellente stabilité dimensionnelle et il présente un caractère polaire; cependant la faible résistance thermique est un inconvénient majeur.

Les nano composites fabriqués à partir de PMMA/MMT peuvent améliorer cette faiblesse.

II.9.2 PMMA de faible masse molaire

D'abord nous avons synthétisé le PMMA en utilisant la polymérisation radicalaire conventionnelle thermique. Dans un ballon tricol, on introduit le monomère (Méthacrylate de méthyle ou MMA), l'amorceur (azobisisobutyronitrile ou AIBN), l'agent de transfert (1-dodécane-thiol ou n-DDM) et le solvant (toluène). Auparavant, le MMA fut distillé et le toluène séché.

Les quantités introduites sont de 6.80g de MMA pour 0.21g d'AIBN, 1.63g de n-DDM et 15 mL de toluène, d'après le protocole de chez ARKEMA. On adapte un réfrigérant sur le col du milieu, on bouche le deuxième col et par l'intermédiaire d'un septum et d'une aiguille au niveau du troisième col, on fait barboter de l'azote pendant 15 min. Ensuite, on baisse le débit d'azote mais on garde l'ensemble sous cette atmosphère et on porte le tout à 80°C pendant 4 heures avec agitation mécanique forte. Puis on refroidit le ballon sous l'eau froide courante. Le produit obtenu est ensuite précipité directement dans l'heptane bien froid sous agitation mécanique forte puis filtré à l'aide d'un fritté de porosité 4 et enfin mis à sécher à l'étuve à 60°C.

Après les analyses nous pouvons voir que ce polymère a une masse molaire (M_n) de 1100 g/mol et un indice de poly molécularité de 1,97. Cependant, il ne faut pas oublier que la valeur de la masse molaire connaît une marge d'erreur assez importante de par le fait que l'on se trouve proche de la zone de perméation totale. L'analyse en DSC, quant à elle, nous donne une valeur de T_g égale à 23°C, valeur proche de celle attendue pour une masse molaire faible [17].

II.10 Utilisations

La principale utilisation du méthacrylate de méthyle est la production de matière plastique acrylique en poly méthacrylate de méthyle. Le méthacrylate de méthyle est aussi utilisé pour la production du copolymère du méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS), utilisé comme modificateur du polychlorure de vinyle (PVC).

Les polymères du méthacrylate de méthyle et les copolymères sont utilisés pour fabriquer des peintures à l'eau. Ils servent également à la formulation d'adhésifs.

Le méthacrylate de méthyle est également utilisé pour préserver de la corrosion les moulages anatomiques d'organes, comme le cœur et les artères coronaires. Il est également utilisé pour la formation d'ongles artificiels.

Ce composé organique est également présent dans certains médicaments, dans la liste des excipients. (Par exemple dans la RITALINE L.P. 20mg) [18].

II.11 Recyclage

Le PMMA peut être fondu puis remoulé, mais c'est surtout par dépolymérisation qu'il peut être recyclé facilement. Par chauffage, le PMMA redonne son monomère de départ, le MMA. Celui-ci peut alors être réutilisé pour une nouvelle polymérisation [11].

II.12 Conclusion

Les PMMA font partie des verres organiques. Ces polymères possèdent une transparence comparable au verre minéral. 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 météos.

CHAPITRE III:
LES MÉLANGES DES POLYMÈRES

III.1 Introduction

L'étude et l'application des mélanges de polymères représentent l'un des domaines qui se développent le plus rapidement dans la science des matériaux macromoléculaires. Les mélanges de polymères offrent la possibilité attrayante d'obtenir des matériaux présentant des propriétés intéressantes. Mélanger des polymères est relativement plus simple et moins coûteux que de synthétiser et produire de nouvelles molécules. La principale difficulté rencontrée dans la préparation de mélanges de qualité est l'immiscibilité des polymères et de structure chimique différente. Il est donc essentiel de cerner ce phénomène de démixtion d'un point de vue fondamental afin de l'éliminer dans certains cas, de le ralentir ou le maîtriser dans d'autres. La démixtion des polymères est très différente tant sur le plan statique que dynamique de la démixtion des mélanges des petites molécules ou même des solutions de polymères [19].

III.2 Définitions

III.2.1 Mélange de polymères

On appelle un mélange de polymère tout mélange d'au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles.

III.2.2 Alliage de polymères

On appelle un alliage de polymère tout mélange de polymères non miscibles ayant subi une compatibilisation par modification de l'interface et/ou de la morphologie.

III.2-3-Compatibilisation

C'est un processus de modification des propriétés d'interface d'un mélange de polymères non miscibles pour obtenir un alliage de polymères [20].

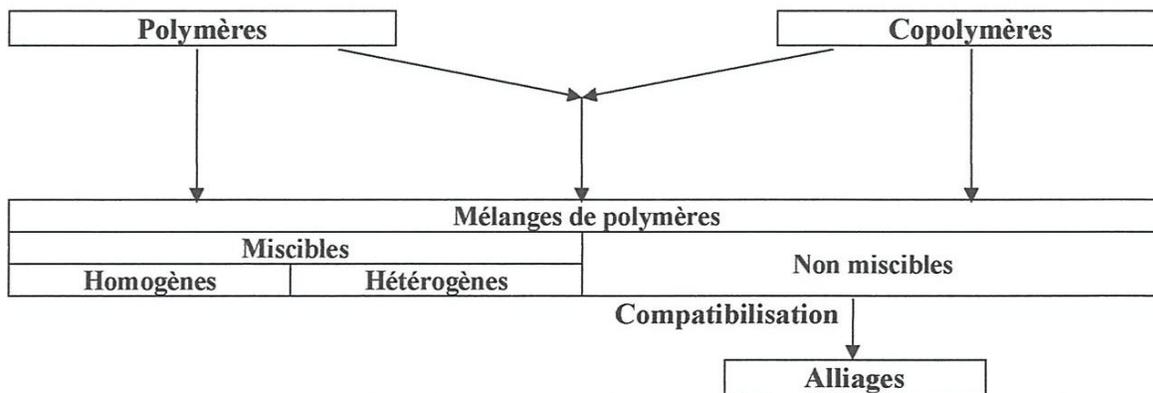


Figure III.1: Interrelations dans la nomenclature des mélanges des polymères [20]

III.2.3.1 Mécanisme de compatibilisation

L'utilisation des agents compatibilisants dans les mélanges de polymères date de 1960. Un compatibilisant pour deux polymères se compose de deux (02) parties, une partie réagit avec le premier polymère, et l'autre partie avec le deuxième. Il doit être concentré à l'interface entre les deux polymères comme illustré dans la **figure II.2**. Le résultat est une meilleure dispersion du mélange comme illustré dans la **figure III.3** [20].

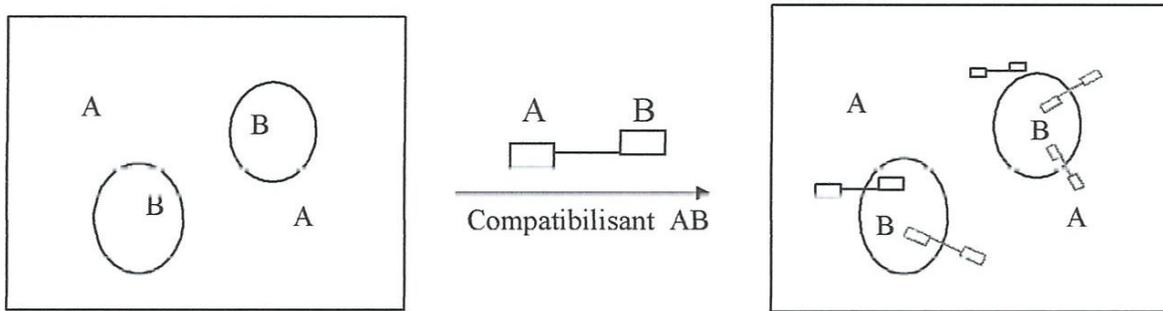


Figure III.2 : Représentation schématique de la compatibilisation des polymères A et B [20]

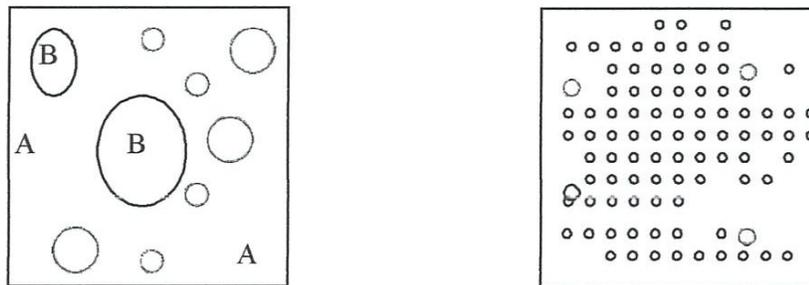


Figure III.3: Représentations schématique de l'action de compatibilisation [20]

III.3 Thermodynamique des mélanges

La synthèse de nouveaux matériaux polymères à partir de mélange de polymères continue de susciter un grand intérêt. Malheureusement, la plupart des polymères ne sont pas miscibles.

Comparer les mélanges de polymères avec des systèmes constitués de petites molécules permet de comprendre la tendance qu'ont les macromolécules à se séparer en phases distinctes. L'entropie de mélange est, par définition, proportionnelle au logarithme du nombre de complexions (c'est-à-dire d'arrangements possibles) des différents composants du système:

$$\Delta S = k \ln W$$

W étant le nombre de complexions et k la constante de Boltzmann.

L'entropie des mélanges est d'autant plus faible que les chaînes concernées sont longues et n'est généralement pas suffisante pour compenser les interactions répulsives qui se manifestent entre les unités de nature chimique différente. Ces interactions répulsives reflètent la nature endothermique du processus de mélange et se traduisent par une enthalpie de mélange positive,

ce qui est favorable à la démixtion des polymères, donc pour que 2 composés chimiques se mélangent spontanément il faut que : [21].

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}} < 0$$

Avec

$\Delta G_{\text{mél}}$: Energie libre de mélange

$\Delta H_{\text{mél}}$: Enthalpie de mélange

$\Delta S_{\text{mél}}$: Entropie de mélange

III.4 Importance des mélanges de polymères

Le mélange des polymères donne des matériaux exhibant des bonnes propriétés mécaniques électriques et thermiques. Il offre des bénéfices économiques. C'est une nécessité pour plusieurs polymères techniques, soit pour améliorer leur processabilité ou leur résistance au choc [20].

Economiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont :

- Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher,
- Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées,
- Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.

Tableau III.1: Propriétés ciblées par le mélange des polymères [20].

Propriété	Fréquence (%)
Résistance au choc	38
Processabilité	18
Résistance à la traction	11
Rigidité	08
Température de déflexion sous la chaleur (HDT)	08
Flamabilité	04
Stabilité thermique	03
Stabilité dimensionnelle	03
Autres	07

III.5 Développement des mélanges

L'idée originale d'obtenir d'extra performance de propriétés par la méthode de mélange des polymères revient à "Thomas Hancock", qui a mélangé le caoutchouc naturel avec le gutta percha pour obtenir un mélange qui a été facilement appliqué à "water proofing cloth" en 1846.

En 1942, le mélange PVC/ NBR (acrylonitrile) Rubber était le premier thermoplastique commercialisé. Dans la même année, le terme "alliage" fut utilisé pour la première fois par "Dow chemical.co" sur le thermoplastique "styralloy-22" (precursor of interpenetrating polymer network, IPN) du polystyrène et polybutadiène.

Le développement des mélanges s'est ensuite étendu pour d'autres polymères, citant ainsi les mélanges PP/EPDM en 1969; PET/PBT en 1976; ABS/PC en 1977 et ABS/PSO en 1980.

En 1982, Dupont a utilisé le polyamide amorphe modifié et compatibilisé comme additif pour les polyoléfines pour réduire la perméabilité.

Quant aux mélanges polypropylène/ polyamide (chargés et non chargé avec les fibres de verre), ils ont été développés plus tard [20].

III.6 Miscibilité des mélanges de polymères

Un mélange de polymère peut être soit miscible ou non miscible. Les mélanges miscibles se divisent entre les mélanges homogènes (du même polymère) et les mélanges hétérogènes (polymères différents). Un mélange de polymères miscibles est un mélange qui satisfait le critère thermodynamique pour un système de phase unique.

La miscibilité polymère/polymère est déterminée par un bilan de forces enthalpiques et entropiques délicat [20].

III.7 Comment concevoir un mélange de polymères?

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération:

Etape 1: Définir les propriétés physiques et chimiques que le mélange idéal doit avoir.

Etape 2: Sélectionner les polymères qui peuvent présenter ces propriétés.

Etape 3: Tabuler les avantages et inconvénients des polymères sélectionnés.

Etape 4: De la liste des polymères candidats, sélectionner ceux qui assurent le plus la complémentarité des propriétés.

Etape 5: Déterminer la miscibilité des polymères sélectionnés et/ou utiliser la méthode de les rendre compatibles.

Etape 6: Examiner l'aspect économique, le prix des polymères, le coût de compatibilisation de maintenance...etc. Si le coût est élevé, se retourner à l'étape 4 et sélectionner d'autres polymères.

Etape 7: Définir la morphologie idéale qui assure la performance optimale du produit fini.

Etape 8: Sélectionner les propriétés rhéologiques des composants du mélange, concentration des ingrédients, quantité du compatibilisant.

Etape 9: Déterminer la méthode de stabilisation de la morphologie, par exemple celle de cristallisation, réaction chimique, irradiation, ...etc.

Etape 10: Sélectionner la méthode optimale de fabrication qui assure la morphologie finale. Si la morphologie ne s'accorde pas avec l'optimum, revenir à l'étape 8 [20].

III.8 Compatibilisation des mélanges de polymères

La plus part des polymères sont non miscibles, et leurs mélanges correspondent souvent à des systèmes hétérophasés au sein desquelles de brutales variations de composition sont observées aux interfaces; en conséquences:

A l'état fondu, le système tend à diminuer son énergie par diminution de l'aire interfaciale.

A l'état solide, les interfaces sont des défauts de moindre cohésion.

A l'échelle moléculaire, cependant, l'interface apparait plutôt comme une zone reliant les phases ou l'enchevêtrement de segment de macromolécules de chacune des phases est admise, mais sur une distance de quelques monomères seulement.

Le but de la compatibilisation est d'avoir une dispersion stable et reproductible des phases polymériques minoritaires qui donnent la morphologie et les propriétés désirées [20].

III.9 Classification des mélanges

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères: les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscibles, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscibles et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première. On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en quatre groupes :

III.9.1 Mélange de polymères totalement incompatibles

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange PVC/PE, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une structure polyphasique composée

de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres.

III.9. 2 Mélange de polymère miscible

On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles, mutuellement solubles à toute proportion, capables de former une seule phase dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition. Le PS avec le PPO (polystyrène/ poly (oxyde de phénylène) et le PVC avec les polymères &-méthylstyrène-méthacrylonitrile.

III.9.3 Mélange de polymères partiellement miscibles

Se sont les mélanges dont la miscibilité mutuelle correspond seulement à certains rapports. On peut citer à titre d'exemple le mélange de polystyrène avec le polycarbonate (PS/PC).

III.9. 4 Mélange de polymères compatibles

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciales [19].

III.10 Méthode de préparation des mélanges

Les principales méthodes d'incorporation d'un polymère par un autre polymère (préparation d'un mélange) sont :

III.10.1 Mélange mécanique

Le mélange des polymères à l'état fondu est une technique largement répandue dans l'industrie, qu'il s'agisse du cas des polyoléfines ou de la fabrication des pneumatiques. A petit échelle, on utilise assez souvent une extrudeuse double vis, un malaxeur à rouleaux ou un malaxeur interne. Dans cette méthode, la température de transformation doit être supérieure à la température de transition vitreuse (et même à la température de fusion si l'un des constituants est cristallin) pour que la dispersion soit efficace. Les forces de cisaillement engendrées par malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle du mélange.

III.10.2Mélange en solution

Cette méthode a été utilisée intensivement dans la préparation des mélanges à deux phases. Le mélange peut être réalisé à partir de la mise en solution des deux polymères dans un même

solvant. Si les deux solutions sont miscibles, le mélange se fait dans des conditions idéales. Si ce n'est pas le cas, les viscosités des deux solutions doivent être proches, le mélange peut être récupéré à partir de la solution, par évaporation du solvant, par co-précipitation ou par lyophilisation.

III.10.3 Mélange du latex

Pour les mélanges issus de latex la dispersion des constituants est aisée à obtenir cependant, la forte proportion des additifs introduits pour stabiliser les émulsions, amené ceux-ci à jouer un rôle de barrière et empêche une bonne cohésion entre les phases [19].

III.11 Morphologie des mélanges de polymères

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques 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 12. [22].

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

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.

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 [20].

III.13.2 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 contra-rotatives** 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 [20]

III.13.3 Plastographe Brabender

Est un rhéomètre à couple de torsion, utilisé pour l'étude du comportement rhéologique des polymères. Le Plastographe Brabender est un 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 120 °C, et une vitesse de rotation de 70 tr/min sont utilisées pour déterminer le temps de fusion et de dégradation [10].

III.14 Conclusion

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.

C) PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV:
MATÉRIAU ÉTUDIÉ ET TECHNIQUES DE
CARACTÉRISATION

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter les échantillons de mélanges polymériques à étudier. Ensuite, nous présenterons les différentes techniques de caractérisation.

IV.2 Méthodes d'analyse thermique

L'analyse thermique simple où directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement où un refroidissement. Ce procédé a débuté quand les thermocouples ont été introduits dans les laboratoires comme un instrument de mesure des températures. Dans cette perspective la priorité revient donc à la Chatelier en 1887 avec son étude classique sur les argiles. Récemment les analyses thermiques telles que (ATD, DMA, DSC, TG/DTG) deviennent proéminentes particulièrement dans les applications aux fibres, plastiques et autres matériaux polymériques synthétiques [23].

Trois techniques seront utilisées dans ce travail :

- Analyse calorimétrique différentielle, DSC
- Analyse thermogravimétrique, ATG
- Analyse thermique différentielle, ATD

IV.2.1 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. La mesure qu'elle nous donne est le flux thermique nécessaire pour que la température de l'échantillon augmente ou diminue à une vitesse choisie. Ce flux thermique est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Des transformations thermodynamiques de 1er ordre comme la fusion vont se traduire par un pic, dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. Par contre, une transformation de 2ème ordre sera caractérisée par un changement de la capacité calorifique massique C_p [24].

IV.2.1.1 Principe

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon à étudier. L'autre, vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe à vitesse d'une (Exp: 10°C/minute).

Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur.

L'échantillon représente de la matière supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette matière supplémentaire et son "inertie thermique" font que le récipient témoin ne sera pas à la même température que le récipient de référence.

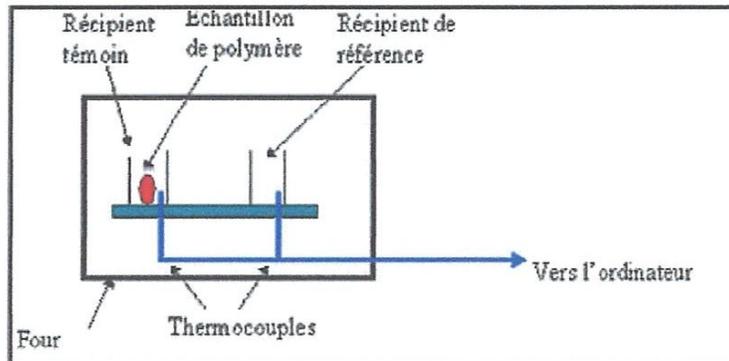


Figure IV.1: Schéma de principe du DSC [24]

IV.2.1.2 Explication de la courbe de DSC

- La température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des verres,
- La température de fusion (T_f).

Dans les grandes lignes, lors d'une manipulation DSC: Sur l'axe des abscisses nous traçons la température (du four). Sur l'axe des ordonnées nous traçons la différence de chaleur entre les deux récipients, témoin et référence.

Température de transition vitreuse (T_g)

Lors du chauffage de l'échantillon, une légère déviation vers le bas du flux de chaleur apparaît ; cette déviation correspond à la température de transition vitreuse. Le thermogramme est donné dans la **figure 15**.

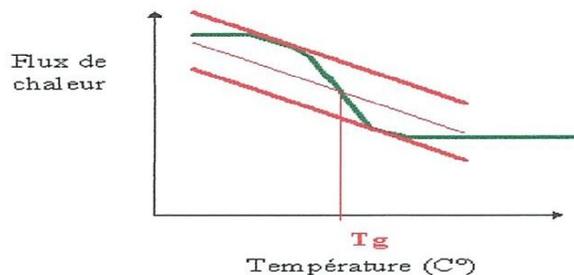


Figure IV.2: Température de transition vitreuse (T_g) [24]

Cela signifie que le flux de chaleur augmente, et que la capacité de chaleur de notre polymère augmente. Ceci se produit parce que le polymère vient juste de passer par la phase de transition vitreuse. Les polymères ont une capacité de chaleur plus élevée au-dessus de la température de transition vitreuse. Grâce à ce changement de capacité de chaleur ayant lieu à la transition vitreuse.

Température de fusion (T_f)

La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si nous continuons à chauffer notre polymère après son point de cristallisation T_c , nous atteignons peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand nous atteignons la température de fusion du polymère T_f , ces cristaux de polymère commencent à s'écrouler, c'est qu'ils fusionnent. Les chaînes de molécules sortent de leurs arrangements ordonnés, et commencent à bouger librement [24].

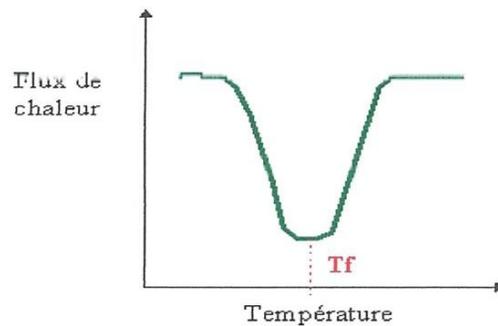


Figure IV.3: Température de fusion (T_f) [24]

Une thermogramme du DSC peut être présenté sous la forme indiquée dans la figure IV.4.

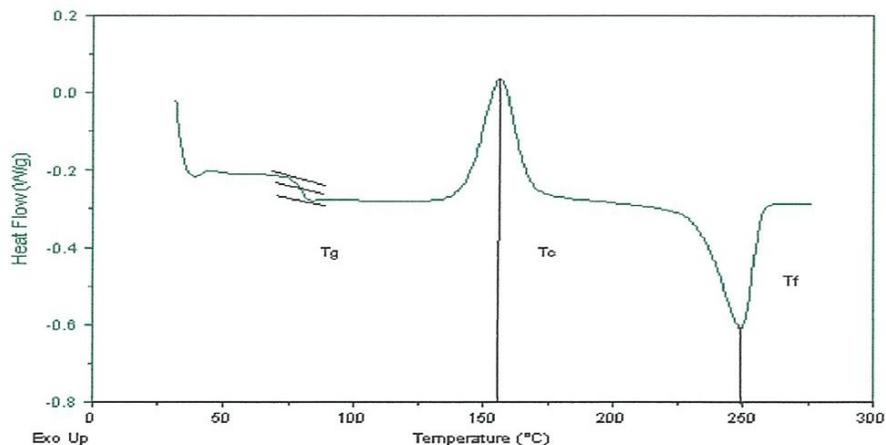


Figure IV.4: Thermogramme de DSC [24]

Capacité de chaleur

Pendant le chauffage de deux récipients, l'ordinateur tracera la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température. C'est-à-dire, nous tracerons la chaleur absorbée par le polymère en fonction de la température.

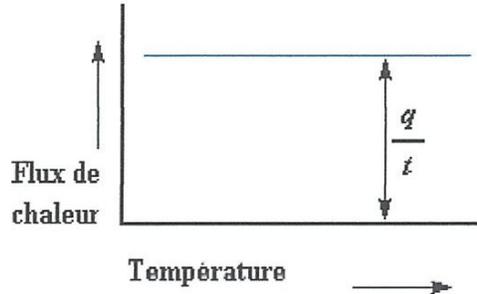


Figure IV.5: Flux de chaleur en fonction de la température [24]

Le flux de chaleur à une température donnée est plein de renseignements. Il va être donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\text{Chaleur / temps} = q / t = \text{Flux de chaleur}$$

$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de chauffage}$$

Divisons maintenant le flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t . Nous obtenons la chaleur supplémentaire fournie, divisée par l'augmentation de la température.

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p = \text{Capacité de chaleur}$$

Si on donne une certaine quantité de chaleur à un élément, sa température montera d'une certaine quantité, et cette quantité de chaleur qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température s'appelle la capacité de chaleur, ou le C_p .

Nous obtenons la capacité de chaleur en divisant la chaleur fournie par l'augmentation résultante de température [24].

IV.2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température

ou un profil de température donné. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures: masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivée de ces courbes montre à quels points ces variations sont les plus importantes.

La TGA est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants.

IV.2.2.1 Principe

La thermogravimétrie (TG) est une méthode thermique d'analyse, qui mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique, elle nous permet entre autre de déterminer:

- Les températures de décomposition,
- Taux de dégradation,
- Stabilités thermiques, et les stabilités oxydantes,
- Vies de produit.

IV.2.2.2 Appareillage

L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision, placée dans un four à température pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Les résultats peuvent être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG) représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée (DTG), représentant la dérivée première de la courbe TG en fonction de la température ou du temps.

- Les segments horizontaux correspondent à des régions où il n'y a pas de perte de masse de l'échantillon.
- Les segments courbes correspondent à des régions où interviennent des pertes de masse

[23]

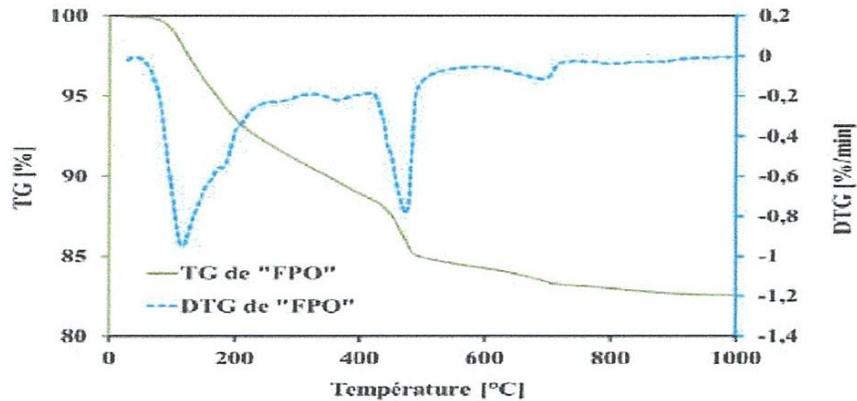


Figure IV.6 : Courbe de perte de masse (TG) et sa dérivée (DTG) [23]

Si l'on trace la dérivée (dm / dt) en fonction de la température, on obtient une courbe DTG (**Figure IV.6**). Sur cette courbe, quand il n'y a pas de perte de masse, on a $dm / dt = 0$; le pic le plus haut correspond à la pente maximale sur la courbe TG. Quand dm / dt est à un minimum ou nul, ou à un point d'inflexions sur la courbe TG, c'est-à-dire un changement de pente. Les inflexions B et C peuvent suggérer la formation des composés intermédiaires [23].

IV.2.3 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle, ou ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée en fonction du temps ou de la température lorsque la température de cet ensemble est programmée dans une atmosphère contrôlée.

Elle consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon, et un corps de référence inerte durant un programme de montée et/ou de descente en température. Cette mesure est effectuée à l'aide de deux thermocouples, l'un sur l'échantillon, l'autre sur la référence.

IV.2.3.1 Principe

La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) est très simple, elle consiste à chauffer dans des conditions identiques, l'échantillon à mesurer dont les propriétés thermiques sont inconnues et un autre échantillon de forme identique ou substance de référence qui ne présente pas d'anomalie thermique dans le domaine de température choisi, ou dont on connaît la chaleur spécifique.

Les différences entre les propriétés thermiques des divers échantillons se traduisent par des différences de température entre ceux-ci. Les différences de températures sont mesurées par un thermocouple différentiel dont les deux soudures sont situées respectivement dans chaque

échantillon. La température de l'échantillon à mesurer est déterminée par un autre thermocouple et on peut suivre ainsi la variation de la différence de température entre les deux échantillons en fonction de la température. Cette variation met en évidence les caractéristiques thermiques du corps étudié [25].

IV.2.3.2 Description de l'appareillage

On peut utiliser des récipients à échantillon de différents types : des tubes de verre ouverts ou scellés, des récipients métalliques ou des creusets résistant à la pression. Pour des mesures dans une atmosphère contenant de l'oxygène, seuls les récipients ouverts sont appropriés.

1. Enregistreur à deux (2) canaux,
2. Amplificateur courant continu,
3. Four,
4. Résistances chauffantes,
5. Régulateur de température,
6. Thermocouple avec un creuset P pour la substance échantillon,
7. Thermocouple avec un creuset V pour la substance de référence,
8. Thermocouple de la jonction de référence.

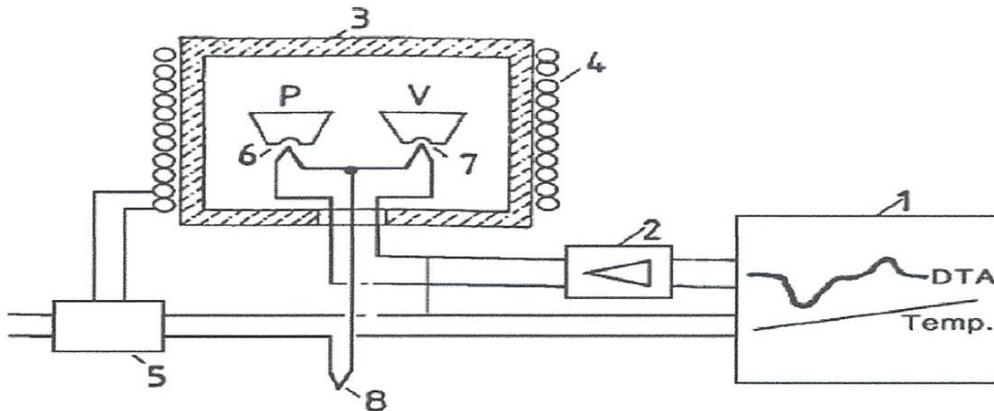


Figure IV.7: Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD [25]

On choisit une substance de référence inerte qui ne subit aucune modification dans l'intervalle de température utilisé. La conductivité thermique et la capacité calorifique de l'échantillon de référence inerte doivent être à peu près égales à celle de l'échantillon étudié.

IV.2.3.3 Avantages et inconvénients

En comparant avec d'autres méthodes d'analyse thermique, l'ATD présente de nombreux avantages:

- Les essais sont rapides (vitesse de montée et de descente en température pouvant être élevées,
- La masse des échantillons nécessaire pour ce genre d'analyse est souvent faible, quelques milligrammes à quelques grammes suffisent suivant le matériau,
- Les essais peuvent être réalisés dans une gamme de température très étendue.

Cependant, l'ATD présente un inconvénient majeur. En effet, il est souvent difficile de déterminer la ligne de base de l'essai ce qui a pour conséquence une mauvaise visualisation des pics pendant les transitions, en particulier pour les calculs de surface (analyse quantitative) [25].

IV.3 Spectrométrie de l'Infrarouge

La spectrométrie infrarouge (IR) est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence de différentes fonctions. La région du spectre IR s'étend de 0,8 à 1000 μm , mais la majorité des applications se situent entre 2,5 à 16 μm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 625 cm^{-1} l'absorption de rayonnement IR par les composés organiques provoque des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie de rotation des molécules et ou entre leurs niveaux d'énergie de vibration.

La durée de vie des états excités est très courte, elle est de l'ordre de 10^{-13} s, le retour à l'état fondamental est donc rapide et l'énergie est restituée sous forme de chaleur [26].

IV.3.1 Principe de base

Dans une molécule, les groupes d'atomes, se trouvent dans certains états de vibration. La répartition des électrons est asymétrique à cause de la différence d'électronégativité. C'est la raison pour laquelle des changements de moments dipolaires de fréquence déterminée ont lieu dans des éléments de structure moléculaire isolés. La fréquence d'une telle oscillation dépend de la force de la liaison et de la masse des atomes concernés. Si la lumière incidente a la même fréquence que celle de l'oscillation d'un des éléments de structure, la résonance a lieu et la lumière IR est absorbée. La lumière IR peut être absorbée uniquement si le moment dipolaire change avec la vibration.



Figure IV.8 : Shimadzu IRAffinity 1S [26]

IV.3.2 Modes de vibration:

On distingue deux types de vibration : celles qui n'agissent que sur les longueurs de liaison, qui sont appelées élongations, et celles qui laissent les distances intactes mais modifient les angles valentiels: déformations angulaires. [26].

IV.3.2.1 Elongation:

Appelé aussi vibration de valence, ce mode concerne la vibration de la molécule le long des liaisons. Ainsi, les liaisons multiples, plus énergétiques que les simples, auront une constante de force plus élevée, donc une fréquence de vibration plus élevée que celle des liaisons simples entre atomes identiques.

IV.3.2.2 Déformation dans et hors du plan

En plus de la vibration de valence, l'angle des liaisons peut varier : il y a flexion ou déformation.

IV.3.3 Nombre de bandes d'absorption:

Le spectre IR est divisé en trois grandes régions:

- 4000-1500 cm^{-1} : on y retrouve les bandes vibrationnelles de nombreux groupements fonctionnels. OH, C=O, NH₂, CH.....
- 1500-1000 cm^{-1} : région complexe. Empreinte digitale, il s'agit d'une région comportant de nombreux petits pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation. Cette région est totalement caractéristique de la molécule
- 1000-600 cm^{-1} : très utile pour détermination structurale éthylénique et aromatique.

IV.3.4 Appareillage :

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

- Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.
- Un spectromètre IR à transformée de Fourier (**IRTF**) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser. Ils sont composés des éléments suivants :

- Source
- Détecteur
- Echantillon

- Système dispersif

IV.3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR) est une technique de mesure pour l'acquisition de spectres infrarouges. Au lieu d'enregistrer la quantité d'énergie absorbée lorsque la fréquence de lumière infrarouge varie (monochromateur), la lumière infrarouge passe au travers d'un interféromètre.

Après avoir traversé l'échantillon, le signal mesuré est un interférogramme. Après que le signal a subi une transformée de Fourier, on obtient un spectre identique à celui obtenu par une spectroscopie infrarouge conventionnelle (dispersive). Les spectromètres IRTF sont moins chers que les spectromètres conventionnels, la construction d'interféromètres étant plus facile que celle de monochromateurs. De plus, la mesure d'un spectre est plus rapide en IRTF car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément (une mesure au moyen d'un appareil dispersif dure par exemple une demi-heure; elle dure deux minutes avec un appareil IRTF). Cela permet à de nombreux échantillons d'être analysés et moyennés ensemble, ce qui améliore la sensibilité. En raison de ces nombreux avantages, la très grande majorité des spectromètres infrarouges modernes sont des instruments FTIR.

Un exemple d'application hors laboratoire de ces appareils est l'analyse des gaz de combustion des moteurs thermiques des véhicules. La sonde est introduite dans le pot d'échappement et seules deux fréquences sont exploitées: 2350 cm^{-1} pour le dioxyde de carbone et 2170 cm^{-1} pour le monoxyde de carbone. Dans cet exemple, le spectromètre à transformée de Fourier a remplacé le spectromètre dispersif qui nécessitait des ampoules contenant des concentrations bien définies des deux gaz analysés. [26].

IV.3.6 Applications

L'ATR a ouvert de nouvelles possibilités dans l'analyse infrarouge. Au contraire de l'analyse par transmittance, l'ATR offre une pénétration limitée dans l'échantillon. Ce qui permet de ne pas atténuer le signal et d'être capable d'analyser des échantillons plus absorbant, comme dans certaines solutions aqueuses. Ainsi, l'analyse de fluide biologique est possible, comme pour des protéines solubles dans l'eau. Dans le domaine pharmaceutique, la technique se retrouve pour évaluer les interactions des liaisons des protéines entre elles et leurs environnements et/ou médicaments. De plus, le fait que l'onde ne pénètre que de quelques microns dans l'échantillon permet aussi de faire de la caractérisation de surface, comme dans le

cas des matériaux. L'avantage de l'ATR dans la préparation de l'échantillon permet de faire des analyses sur des échantillons bruts. Ce qui permet au domaine médico-légal d'être plus efficace dans leurs recherches de preuves.

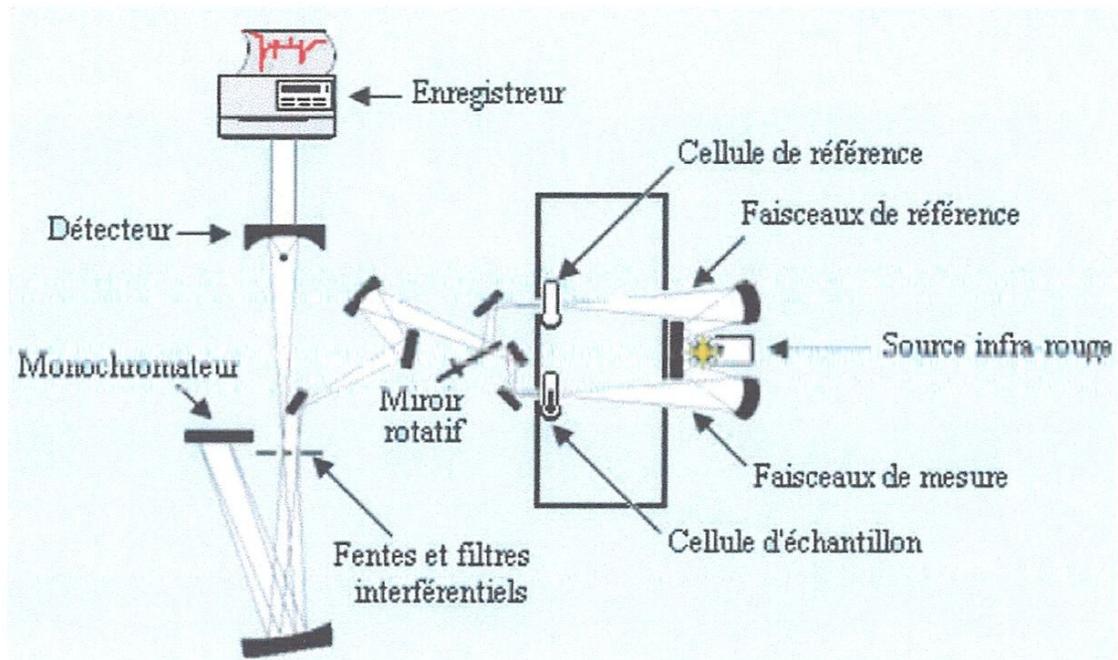


Figure IV.9: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [26].

IV.3.7 Avantages et inconvénients

La réflectance totale atténuée (ATR) comporte certains avantages par rapport aux autres techniques d'examen des échantillons, en infrarouge. Un échantillon peut être analysé directement dans leur état naturel, ne nécessitant pas de préparation préalable. Ce qui assure une préparation d'échantillon minimale. Le nettoyage de l'accessoire est simple et rapide. Les pastilles utilisées ne sont pas fabriquées avec des sels, mais avec des cristaux inertes, insensibles à l'humidité et à la plupart des solvants.

D'un autre côté, ces substrats sont beaucoup plus dispendieux que les pastilles de sels. Il existe des cellules d'ATR pouvant travailler en température sur des composés sensibles, comme des peroxydes, des acides...ect. C'est une technique non destructrice, qui est qualitative, mais que peut être quantitative, aussi. Elle peut être très reproductible, à condition de bien choisir la sensibilité de l'appareil. Cela peut être vu comme un avantage, car la reproductibilité est recherchée. Mais aussi comme un inconvénient. Lorsque la sensibilité est trop élevée, la quantification devient plus difficile.

L'ATR est idéal pour de nombreux échantillons, comme des échantillons épais, des échantillons très absorbants, des échantillons solides et liquides.

IV.4- Matières utilisées

Les polymères utilisés dans cette étude sont :

- Le poly (L,L-acide lactique), ci-après dénommé PLLA, a été aimablement fourni par NatureWorks (grade 4032D , isomère d < 2% , $M_n = 123000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 21800 \text{ g.mol}^{-1}$).
- Le poly (méthacrylate de méthyle), ci-après dénommé PMMA, a été aimablement fourni par Evonik (8N de qualité, $M_n = 52000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 97000 \text{ g.mol}^{-1}$, teneur 8N, $M_n = 37000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 92000 \text{ g.mol}^{-1}$).

IV.5- Protocole expérimentale

Tableau IV.1 : Onze formulations ont été sélectionnées pour la caractérisation

	PLA	PMMA
100% PLA	100	0
90% PLA/10 % PMMA	90	10
80% PLA/20 % PMMA	80	20
70% PLA/30 % PMMA	70	30
60% PLA/40 % PMMA	60	40
50% PLA/50 % PMMA	50	50
40% PLA/60 % PMMA	40	60
30% PLA/70 % PMMA	30	70
20% PLA/80 % PMMA	20	80
10% PLA/90 % PMMA	10	90
100 % PMMA	0	100

Chapitre V: Résultats et discussion

V.1 Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges du PLA et PMMA ainsi que leurs mélanges sont montrés dans les figures suivantes :

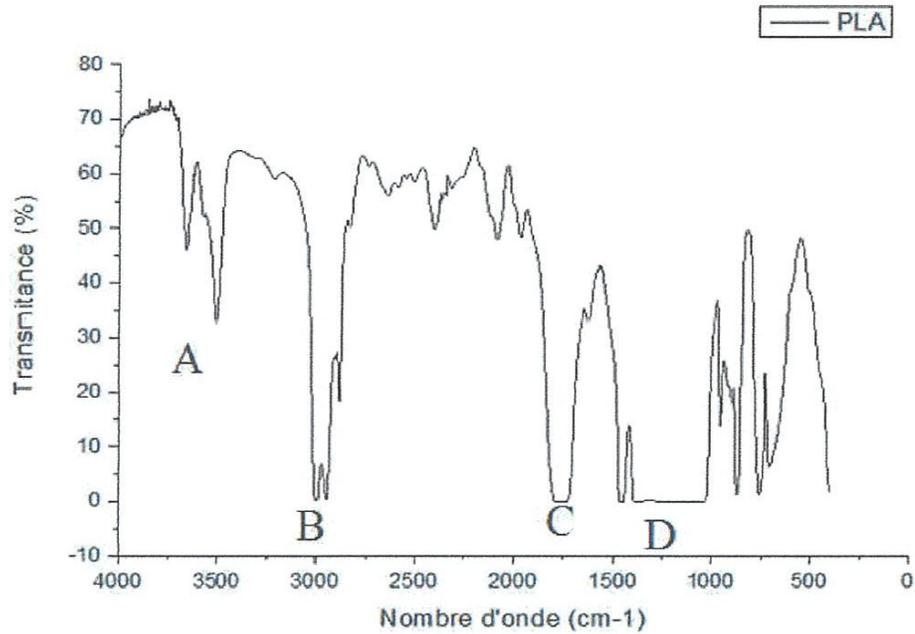


Figure V.1 : Spectre infrarouge du PLA Sebai[8]

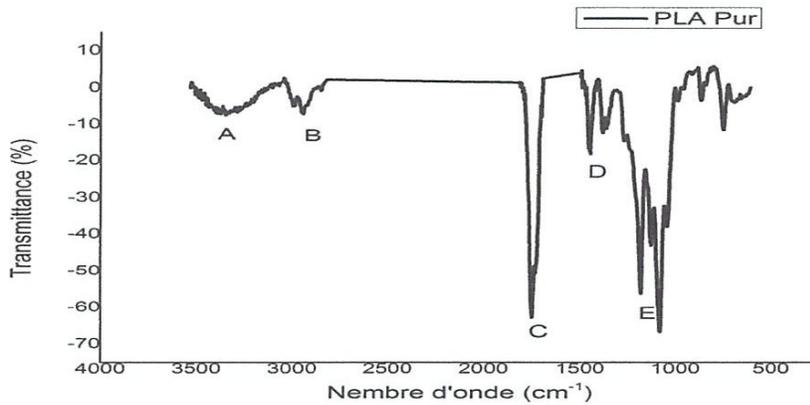


Figure V.2 : Spectre infrarouge du PLA

Tableau V.1 : Groupes caractéristiques du PLA en infrarouge

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de Vibration
3650	élongation (-OH)
2885-2970	élongation (C-H, CH ₃)
1752	élongation (C=O)
1457	Vibration de déformation (C-H)
1192	élongation (C-O)

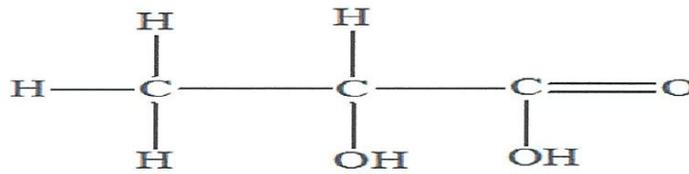


Figure V.3 : PLA

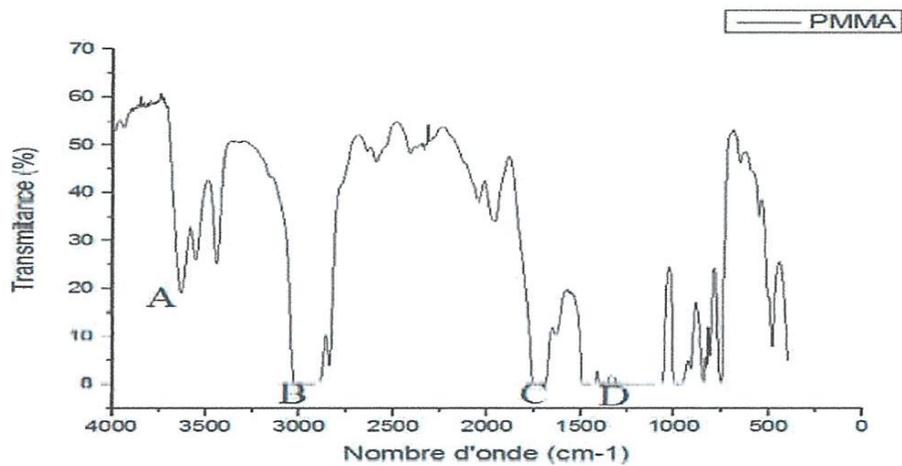


Figure V.4 : Spectre infrarouge du PMMA

Tableau V.2 : Groupes caractéristiques du PMMA en infrarouge

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de Vibration
3443-3512	Elongation (-OH)
2855-2971	Elongation (C-H, CH ₃)
1740	Elongation (C=O)
1440	Déformation (C-H)
1195	Elongation (C-O) caractéristiques d'un ester
770-990	Elongation (C-H) des groupements CH ₃ , CH ₂ , CH hors du plan

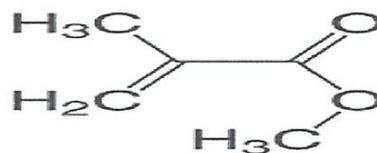


Figure V.5 : PMMA

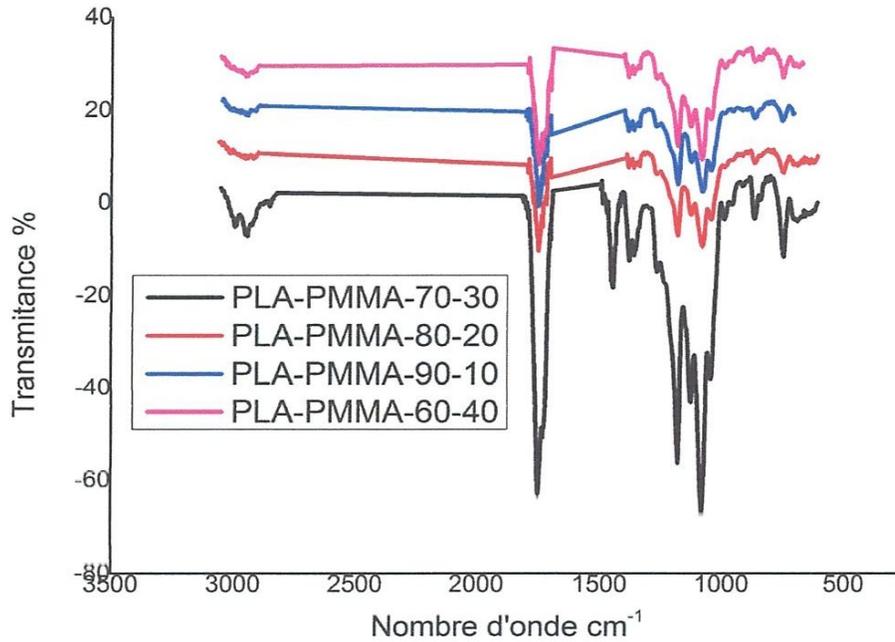


Figure V.6 : Spectres infrarouge des mélanges PLA-PMMA

Pour le spectre du PLA/PMMA 80-20 et PLA/PMMA 90-10 :

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

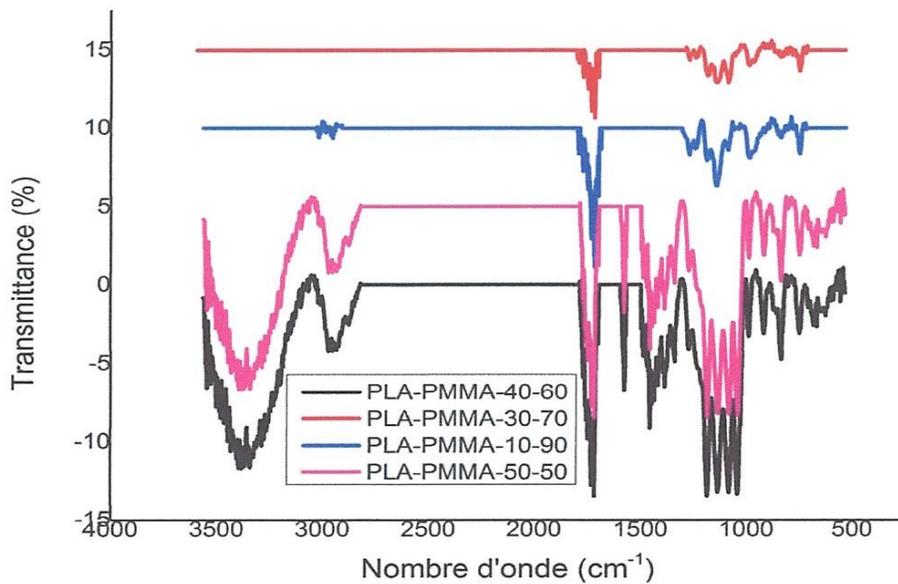


Figure V.7 : Spectres infrarouge des mélanges PLA-PMMA

V.2 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les résultats présentés dans cette partie sont extraits depuis NETZSCH STA 449 F3 Jupiter au sein du Laboratoire des Silicates, Polymères et des Nanocomposites (LSPN) de l'université de Guelma.

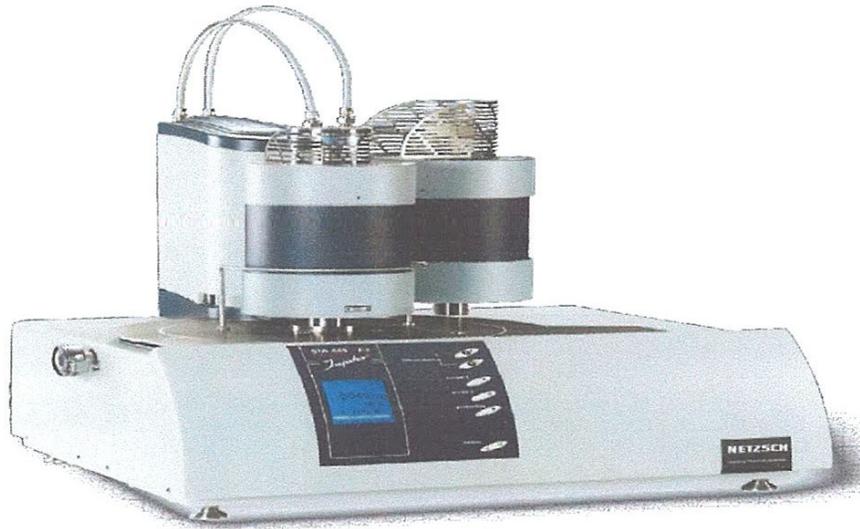


Figure V.8: NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®

V.2.1 Conditions opératoires

- Les échantillons ont été étudiés sur une gamme de température compris entre 20°C et 220°C. Les vitesses de chauffage ont été à 10°C/min,
- La nature de creuset dépend de l'échantillon, dans notre cas le creuset est en aluminium, il est utilisable jusqu'à 600°C pour l'analyse des matériaux polymères, des matériaux organique... etc,
- Chaque essai est réalisé sur quelques milligrammes de chaque échantillon, inférieur au 20 mg,
- Utilisation d'un gaz inerte (azote): l'enceinte est balayés par un flux d'azote gazeux afin pour créer une atmosphère inerte dans le but d'homogénéiser la température, chasser l'air et de minimiser ainsi les phénomènes de dégradation des polymères.

V.2.2 Résultats obtenus

Les différents thermogrammes obtenus pour le PLA et le PMMA et les mélanges PLA/PMMA à différentes formulations: 10-90%, 20-80%, 30-70%, 40-60%, 50-50%, 60-40%, 70-30%, 80-20%, 90-10%.

Les **Figures V.9 à V.12** représentent les thermogrammes DSC contenant la variation du flux de chaleur en fonction de la température des onze échantillons analysés.

En calorimétrie différentielle à balayage, la température de fusion T_f est déterminée directement à partir de l'extremum du pic de fusion et l'enthalpie de fusion à partir de l'aire sous le pic.

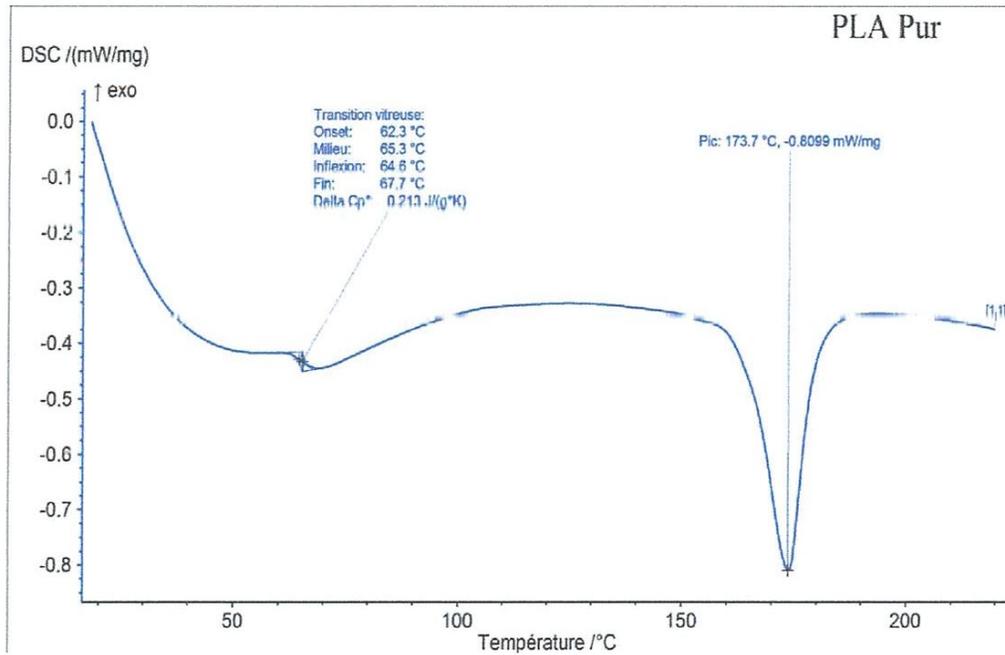


Figure V.9: Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PLA

La figure **V.9** présente une température de transition vitreuse $T_g = 65.3 \text{ °C}$, et un pic endothermique de fusion situé à la température $T_f = 173.7 \text{ °C}$.

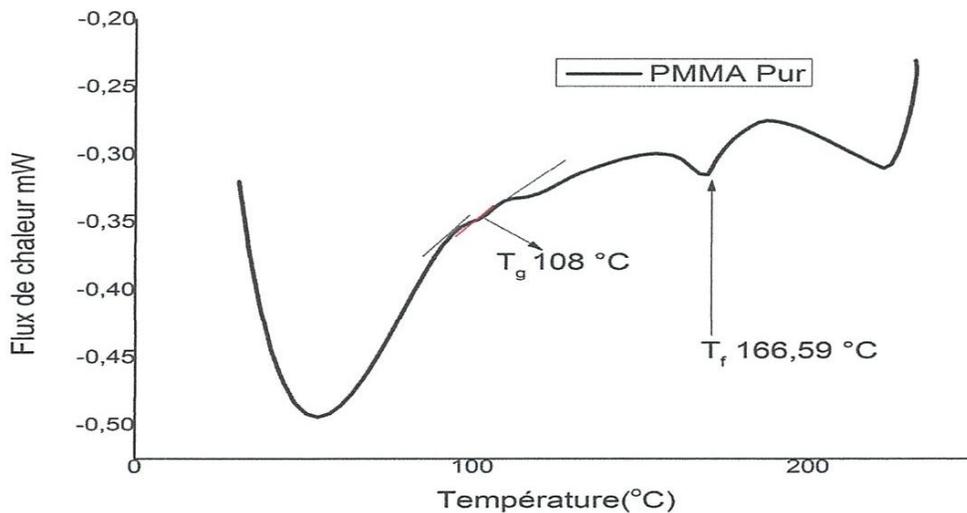
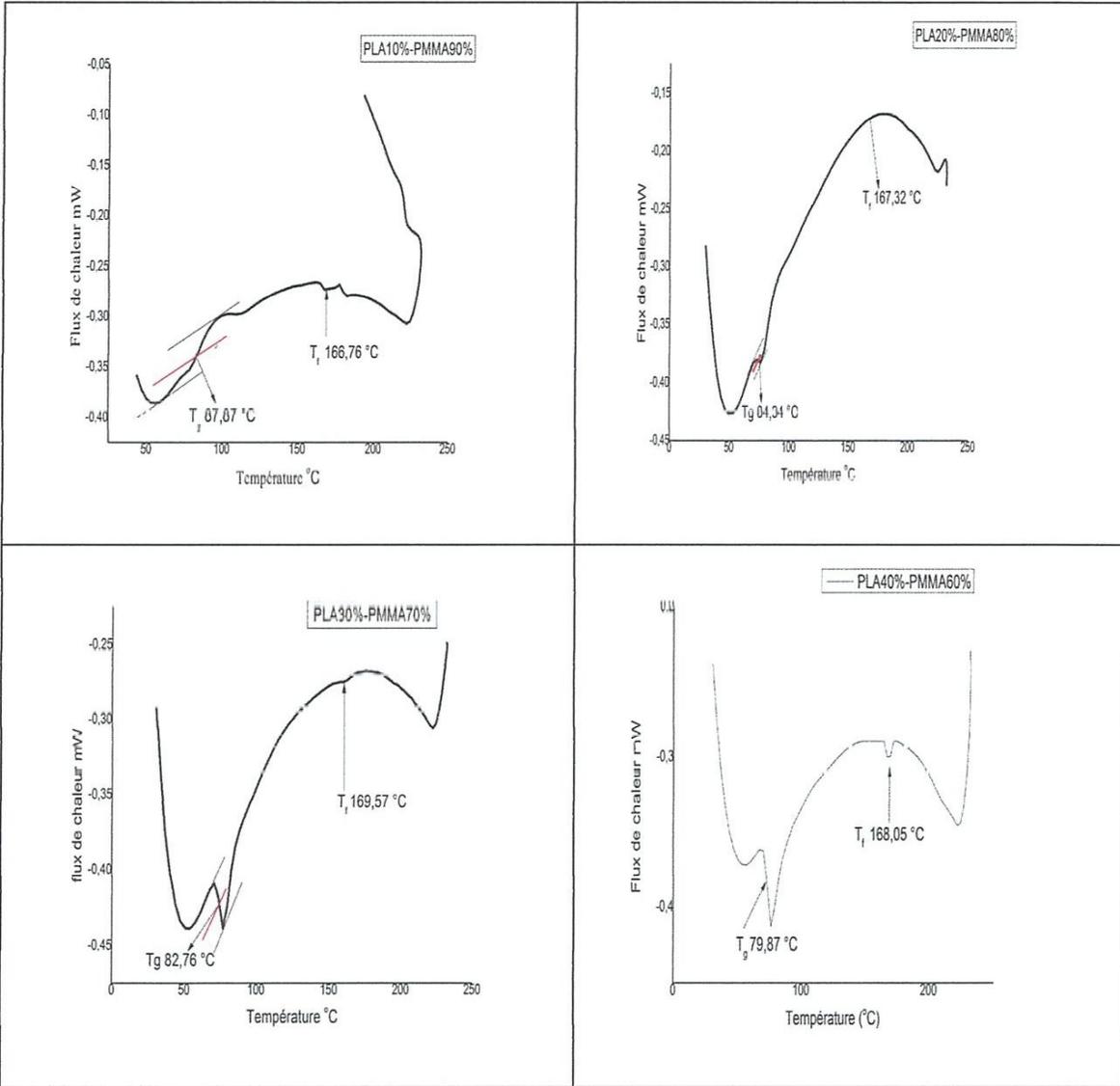


Figure V.10: Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PMMA

La courbe présente une température de transition vitreuse $T_g = 108 \text{ }^\circ\text{C}$ et une température de fusion $T_f = 166.59 \text{ }^\circ\text{C}$.



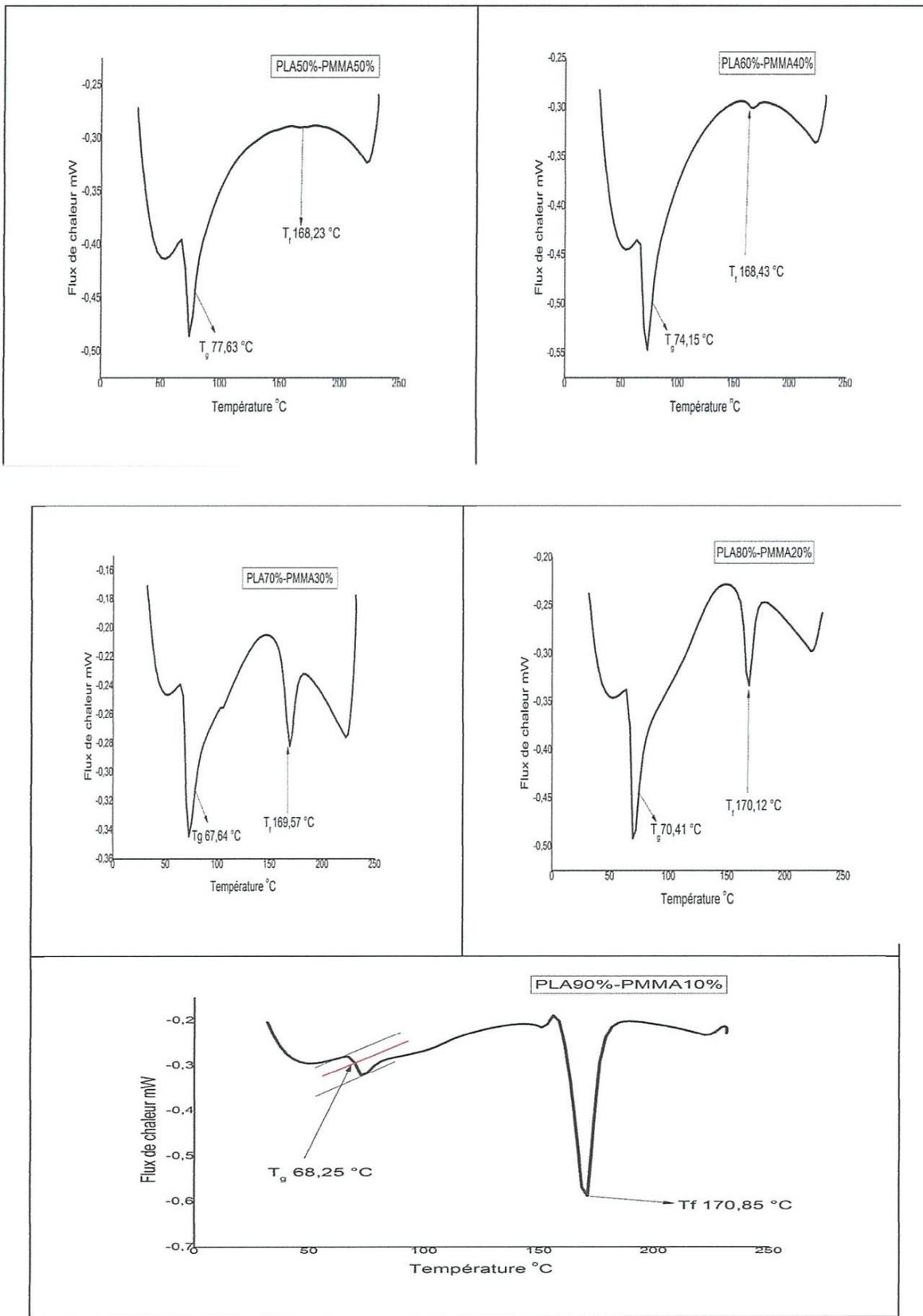


Figure V.11: Thermogrammes DSC des mélanges du PLA, PMMA.

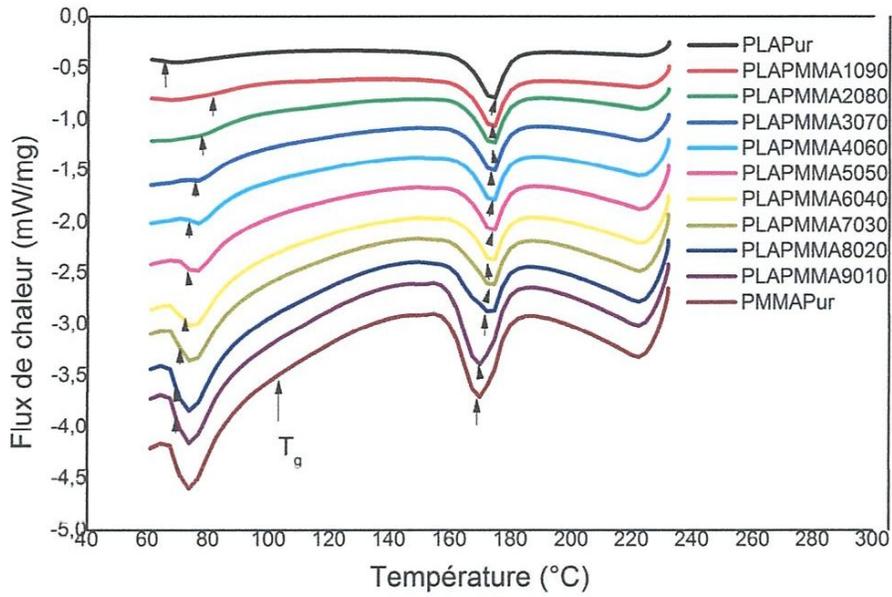


Figure V.12: Thermogrammes DSC dans le balayage de chauffage des mélanges PLA/PMMA

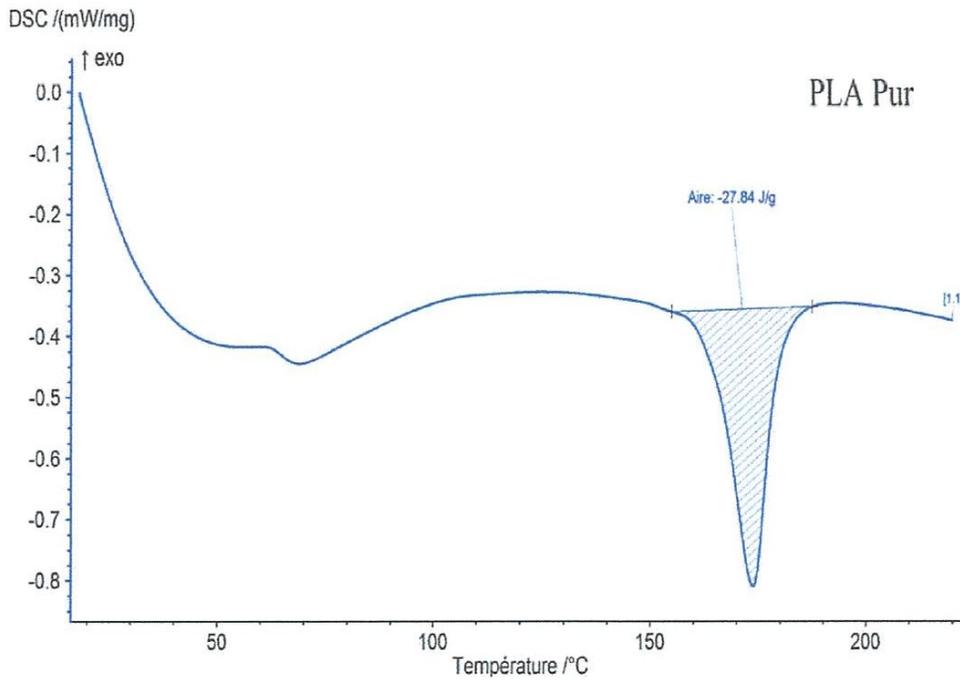


Figure V.13: Taux de cristallinité du PLA Pur

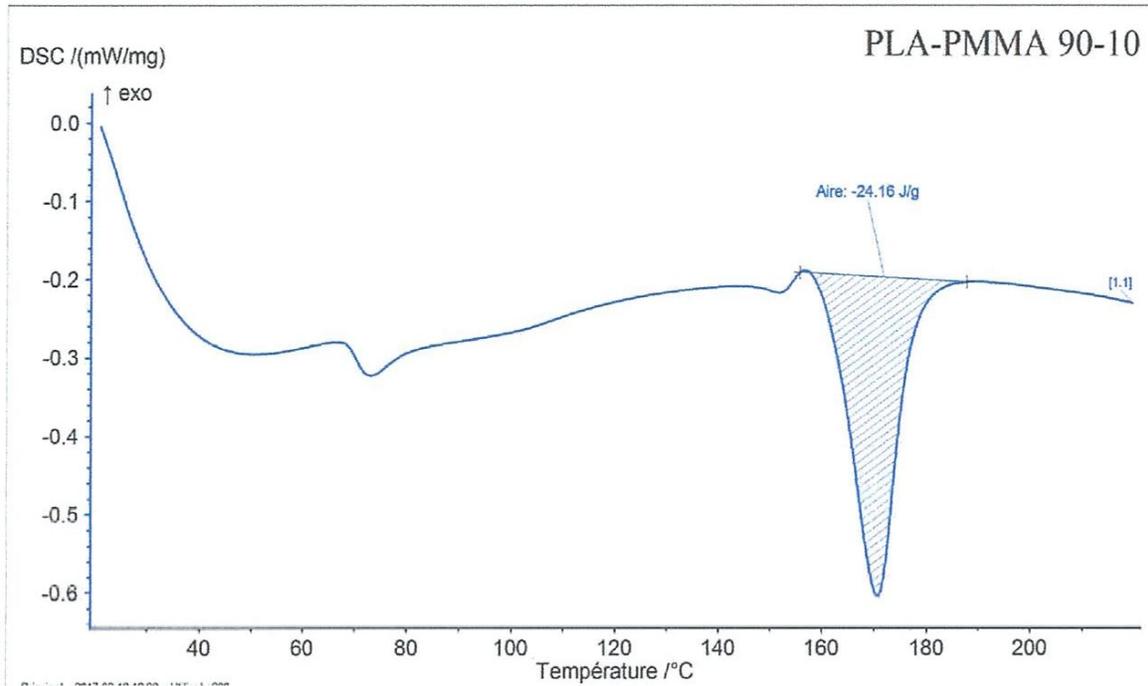


Figure V.14: Taux de cristallinité du mélange PLA- PMMA 90%-10%

Les valeurs des températures des transitions sont représentées dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Les propriétés thermiques des mélanges du PLA-PMMA.

Mélange PLA-PMMA (%)	Température de transition vitreuse T_g (°C)	Température de fusion T_f (°C)	Taux de cristallinité x_c (%)
100-0	65.3	173.7	30
90-10	65.25	170.85	25.97
80-20	70.41	170.12	3.49
70-30	72.10	169.57	1.12
60-40	74.15	168.43	0.80
50-50	77.63	168.23	0.56
40-60	79.87	168.05	0.35
30-70	82.76	167.85	0.26
20-80	84.34	167.32	0.18
10-90	87.87	166.76	0.11
0-100	108	166.59	00

Pour déterminer l'évolution du taux de cristallinité en fonction du temps par la transformation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_{fusion}}{\Delta H_{f100\%}}$$

$\Delta H_{f100\%}$, est l'enthalpie théorique de fusion pour le PLA 100% cristallin. Elle est de 93 J/g selon Pyda et al. [27].

Les résultats obtenus à partir de l'aire des pics des courbes de la DSC, comme le montre les exemples sur les figures **V.13 et V.14**, montrent une diminution du taux de la cristallinité dans les mélanges PLA-PMMA.

En effet, pour le PLA Pur, on enregistre une valeur de 30% et qui évolue vers 0.11% pour le mélange PLA 10%-PMMA 90%.

L'influence de cette cristallinité sur les propriétés structurales par la variation des bandes d'absorption IR, comme le montre les figures **V.1 et V.4**.

Concernant les propriétés thermiques sont illustrés par l'évolution de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) dans ces mélanges.

La température de transition vitreuse T_g est différente pour chaque formulation du mélange PLA-PMMA. Elle croit de 65.3 °C pour PLA pur à 87.87 °C, lorsque le pourcentage de PMMA augmente de 10% à 90%.

Cela signifie que le dopage du PLA par le PMMA améliore la température de transition vitreuse T_g . L'augmentation de T_g est l'indication d'interaction entre PLA et PMMA.

Le PLA / PMMA mélange présentait seulement une unique région de transition vitreuse, ce qui indique que ce système est miscible. Le système PLA / PMMA obéit à l'équation Gordon-Taylor (T_g fonction de la teneur PLA).

Pour la température de fusion, on constate leur diminution PLA Pur (173.7 °C) à PLA 10 %-PMMA 90 % (166.76 °C).

Cela, s'explique par l'ajoute du PMMA qui favorise la diminution de la fusion des mélanges.

D) Conclusion générale

Ce travail nous a permis de mettre en évidence l'effet de la cristallinité sur les propriétés structurales et thermiques dans les mélanges PLA-PMMA.

En effet, l'évolution structurale des mélanges est mise en œuvre par les résultats de IR (les bandes CH₃ vers 2900 cm⁻¹, C=O vers 1745 cm⁻¹).

Concernant les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) sont très affectées par le taux de cristallinité, puisque T_g varie de 87.87 °C pour le mélange PLA 10 % - PMMA 90 % jusqu'à 68.25 °C pour le mélange PLA 90 % -PMMA 10 % et la température de fusion (T_f) varie de 166.76°C pour le mélange PLA 10 % - PMMA 90 % jusqu'à 170.85°C pour le mélange PLA 90 % -PMMA 10 %.

Ces variations montrent bien l'effet de la cristallinité sur les propriétés structurales et thermiques dans ces mélanges.

En perspectives, nous proposons d'approfondir l'interprétation de ces résultats en établissant un lien entre le taux de cristallinité et ces propriétés par des relations mathématiques pouvant servir comme base d'étude de ces phénomènes (taux de cristallinité _ propriétés) dans les mélanges des polymères.

Bibliographie

- [1] Sambha.L, « Contribution à l'étude de la structure et de texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale », thèse de doctorat, Université de Haute alsace-Mulhouse, 2011.
- [2] <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/biopolymères/amidonpla20111297333283.pdf>.
- [3] Berthe.V, « Développement de mélanges à base de polylactide a durée de vie contrôlée, Etude des relations microstructure/propriété/mise en œuvre », thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2010.
- [4] Reti.C, « Procédé d'élaboration de matériaux biosourcés à propriété retard au feu amélioré : application à l'acide polylactique », thèse de doctorat, Universié de Lille, 2009.
- [5] [wiki.funlab.fr/fichier : rapport_PLA_RCP_-_2015-08-31.pdf](http://wiki.funlab.fr/fichier%3Arapport_PLA_RCP_-_2015-08-31.pdf)
- [6] Chaoui.S, « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale », thèse de doctorat, Universié Ferhat Abbas Sétif, 2012.
- [7] <http://www.resinex.fr/types-de-polymères/pla.html>.
- [8] Sebai.M, « Etude des mélanges à base du polylactide(PLA) et du polyméthacrilate de méyhyle(PMMA), mémoire de master, Université Guelma, 2014.
- [9] <http://www.resinex.fr/types-de-polymères/pmma.html>.
- [10] Mensouri.K, « Etude des propriétés thermiques des mélanges PLA et PMMA, mémoire de master, Université Guelma, 2015.
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle
- [12] <http://protheseshanche-genou.e-monsite.com/pages/les-différents-matériaux.html>.
- [13] Roche.A « Collage du PMMA : étude des propriétés adhésives et mécaniques de six adhésifs structuraux », proceeding de : adhésifs et consolidants pour la conservation : recherche et application, 17-22 octobre Ottawa, Canada 2011.
- [14] Laachachi.A « Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) : Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de s5mergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés », Université de Metz, 2005.

- [15] Zerouali.Z « Etude de la tension de retour des matériaux diélectriques utilisés dans l'isolation électrique », mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2012.
- [16] www.gaggione.fr/downloads/polyacriliqueouresineacriliquepmma.pdf.
- [17] csidoc.insa-lyon.fr/these/2007/hernandez_avila/09_chapitre_2.pdf
- [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle
- [19] Bouterfa.M, « Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique, effet du compatibilisant sur ce paramètre », mémoire de magister, Université Ferhat Abbâs Sétif, 2013.
- [20] Mouffok.S « Compatibilisation des mélanges polyamide6/polypropylène par le polypropylène greffé par l'anhydride maléique pp-g-mah », mémoire de magister, Université M'hammed Bouguerra de Boumèrdès, 2006.
- [21] Bichari.S « Comportement rhéologique et mécanique d'un mélange de polyéthylène/polystyrène. Influence de compatibilisant », mémoire de magister, Université M'hammed bouguerra de Boumèrdès, 2006.
- [22] Tayssandier.F « Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon », thèse de doctorat. INSA. Lyon, 2011.
- [23] Soltani.S « Etude de l'influence des charges minérales sur les propriétés élastomères synthétique », mémoire de magister, Université Guelma, 2012.
- [24] <http://matériaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html>
- [25] Rabie.N « Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire », Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen, mémoire de magister, 2013.
- [26] https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge
- [27] Pyda M., Bopp R.C., Wunderlich B., Heat capacity of poly (lactic acid). J. Chem. Thermodyn., 36, 731-742, 2004

