

REPUBLICQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

~~M/627.907~~
M/540.810



UNIVERSITE 8 MAI DE GUELMA
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENE DES PROCEDES

MÉMOIRE DE PPROJET DE FIN D'ÉTUDE
2ème Année Master

Etude des propriétés thermiques des Mélanges Polylactique (PLA) et Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA)

Filière : Génie des Procédés
Option : Matériaux et Génie des Procédés : Matériaux et traitement de
surfaces

Présenté par :

Mansouri Karima

Sous la direction de :

Pr. Hamid Satha

Juin 2015

Remerciement



Je tiens à remercier mon encadreur **Prof. Satha Hamid** , pour m'avoir confié ce travail. Sa gentillesse et sa disponibilité tout au long de ce semestre m'ont permis de réaliser ce travail dans de bonnes conditions. Merci pour ces longues discussions et les précieux conseils et soutiens.

Je remercie **Prof. Nememcha Abderrafik**, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et qui m'a montré quelques stratégies utiles pour mon travail expérimental.

Je souhaite particulièrement remercier le **Prof. B. Bezazi.** et **Madame Fethia Boudali** d'UR/PME pour leurs aides et disponibilités.

Je remercie **Prof. Boudjehem Abdelghani**, pour m'avoir aidé, dans les discussions scientifiques,

Je voudrais remercier de tout mon cœur **Dr. Bengourna**, pour les discussions scientifiques mais aussi amicales.

Finalement, je remercie **Dr. boudjehem Djalil** qui m'a soutenu jusqu'au bout avec énormément de patience.

Un remerciement chaleureux à ma meilleur ami **khaoula** pour leur soutien et pour leur encouragement tout ou long de cette année.

Dédicace

Je dédie ce travail

À mon chère mari

Djalil

À mes enfants

Lina

loude jaine

Mohamed louai

Layth Abderrahmane

À ma mère, mon père, mon frère.

À ma belle-mère qui mérite d'être la meilleure mère du monde

et aussi mon beau-père et mes beaux-frères et ses femmes *Sabrina, Soria* et *Yasmina*
Pour l'ambiance conviviale du quotidien.

Mes dédicaces s'adressent également à ma chère ami *Amel*
pour son encouragement tout ou long de cette année.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Acide Polylactique (PLA).	4
1.1 introduction	4
1.2 Historique	4
1.3 Les polymères issus des agro ressources.	5
1.4 Les polymères polymérisés chimiquement issus de monomères naturels	6
1.5 Définitions	7
1.5.1 Le monomère du PLA (L'acide lactique)	7
1.5.2 L'acide polylactique.	8
1.6 Structure du PLA.	9
1.7 Les différentes phases cristallines dans le PLA	11
1.8 Voies de synthèse du PLA.	12
1.8.1 Polycondensation directe de l'acide lactique.	12
1.8.2 Polymérisation par ouverture de cycle du lactide (POC).	13
1.9 Propriétés du PLA	15
1.9.1 Propriétés mécaniques.	16
1.9.2 Propriétés thermiques.	17
1.9.3 Propriétés physico mécaniques de l'acide poly lactique PLA	17
1.9.4 Les propriétés physiques et chimiques du polymère acide polylactique	18
1.10 Compostage	18
1.11 Applications	19
1.11.1 Applications médicales et pharmaceutiques	20
1.11.2 Applications comme films/emballages	20
1.12 Principaux acteurs sur le marché	21
1.13 Conclusion	22
2 Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA)	23
2.1 Introduction	23
2.2 Historique.	23
2.3 Description générale	24
2.4 Marques du PMMA	24
2.5 Le Polyméthacrylate de méthyle	25
2.6 Structure du PMMA	25
2.7 Le principe de production du monomère MAM	26
2.8 Préparation du Polyméthacrylate de méthyle	27
2.9 Propriétés du PMMA.	28
2.9.1 Propriétés thermiques [26].	28

2.9.2	Propriétés chimiques [26]	28
2.9.3	Propriétés physiques du PMMA [27].	29
2.10	Propriétés mécaniques du PMMA [26].	29
2.11	Propriétés électriques du PMMA [26].	30
2.12	Utilisation de PMMA	30
2.13	Récupération du PMMA	31
2.14	Conclusion	32
3	Mélanges de Polymères	33
3.1	Introduction	33
3.2	Historique	33
3.3	Définitions	34
3.3.1	Mélanges de polymères [29]	34
3.3.2	Alliages de polymères [29]	34
3.3.3	Compatibilisation [29]	34
3.4	Importance des mélanges de polymères	35
3.5	Comment concevoir un mélange de polymères ?	36
3.6	Classification des mélanges	37
3.6.1	Mélanges de polymères totalement incompatibles	37
3.6.2	Mélanges de polymères miscibles	37
3.6.3	Mélanges de polymères partiellement miscibles	37
3.6.4	Mélanges de polymères compatibles	37
3.7	Morphologie des mélanges de polymères	38
3.8	Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères	39
3.9	Compatibilisation des mélanges de polymères	41
3.10	Cristallisation des mélanges des polymères.	41
3.10.1	Définition	41
3.10.2	Domaine d'état.	42
3.11	Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères	44
3.11.1	L'extrudeuse	44
3.11.2	Extrudeuse à double vis	45
3.11.3	Plastographe Brabender.	46
3.12	conclusion	47
4	Matériaux d'étude et techniques de caractérisation	48
4.1	Les méthodes d'analyse thermique.	48
4.1.1	Introduction	48
4.1.2	Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)	49
4.1.3	Analyses thermogravimétriques (ATG)	55
4.1.4	Analyse thermique différentielle (ATD)	57
4.2	Matériaux de l'étude	59
4.3	Préparation des mélanges polymères	60
4.4	Plan de travail	62
4.5	Conclusion	62
5	Résultats et Interprétations	64
5.1	Caractérisation des formulations	64
5.1.1	La transition vitreuse	64
5.1.2	La fusion	64

5.1.3	La cristallisation	65
5.2	Caractérisation par analyse enthalpique différentielle (DSC)	65
5.2.1	Préparation de l'expérimentation	66
5.2.2	Résultats et discussions	66
5.2.3	Détermination de l'enthalpie de fusion pour le PLA+0,3 ultranox	67
5.3	Caractérisation par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.	73
5.3.1	ATG/ATD couplée	73
5.3.2	Matériel utilisé	73
5.3.3	Dispositif de mesure :	74
5.3.4	Protocole utilisé	74
5.3.5	Résultats et discussions	76
5.4	Conclusion	83
	Conclusion générale	84
	Bibliographie	85

Table des figures

1.1	Classification des polymères issus d'agro ressources.[6]	6
1.2	Structure de l'acide L-lactique [8].	7
1.3	Méthode d'obtention de l'acide lactique à partir d'Amidon [6].	9
1.4	: Structure chimique du poly-lactide (PLA) [3, 7].	9
1.5	Les trois formes isomériques du lactide :a) L-Lactide ;b) R-Lactide ;c) rac Lactide [1, 10].	10
1.6	Équilibre lors de la polycondensation de l'acide lactique : PLA-Eau et PLA-Lactide [1].	13
1.7	Stéréoisomère de l'acide lactique.[1]	13
1.8	Mécanisme de polymérisation cationique [1]	14
1.9	Mécanisme de polymérisation anionique [1].	15
1.10	Mécanisme de polymérisation du lactide par ouverture du cycle [1, 14, 15].	15
2.1	Méthacrylate de méthyle [10, 25].	25
2.2	Réaction 1 [26].	26
2.3	Réaction 2 [26].	26
2.4	Préparation du polyméthacrylate de méthyle [26, 27]	27
3.1	Interrelation dans les nomenclatures des mélanges des polymères [29].	35
3.2	Évolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre [32, 33]	38
3.3	Diagramme de phase enthalpie libre ΔG - composition d'un mélange de polymères [29, 31].	41
3.4	a) Chaînes polymères amorphes, b) lamelles cristallines avec zone interlamellaire formée de boucles, c) lamelles cristallines avec zone interlamellaire amorphe formée de chaînes de liaison d) schématisation en trois dimensions d'un sphérolite [33]	42
3.5	Schéma d'un sphérolite [29]. (Agrandissement de la figure 3.4d)	44
3.6	Schéma d'une extrudeuse mono vis (fabrication des tuyaux)[29]	45
3.7	Extrudeuse à double vis [29]	46
3.8	Plastographe de type Brabender [21].	47
4.1	Schéma de principe du DSC [37, 38]	50
4.2	Température de transition vitreuse T_g , [37]	51
4.3	La température de cristallisation T_c , [37]	52
4.4	La température de fusion T_f , [37]	52
4.5	Une courbe DSC , [37]	53
4.6	Flux de chaleur en fonction de la température [37]	53
4.7	Courbe TG typique [35]	56

4.8	Exemple de courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) [35]	56
4.9	Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD. [44]	58
4.10	Nature Works PLA granule.	59
4.11	Le PMMA.	59
4.12	L'Ultranox 626A	60
4.13	Structure de l'Ultranox 626A	60
4.14	Organigramme représentatif des étapes du travail	62
5.1	un calorimètre <i>Labsys_{evo}</i>	65
5.2	Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PLA +0,3 Ultranox	67
5.3	Détermination de l'enthalpie de fusion pour le PLA + 0,3 Ultranox	68
5.4	Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA80% PMMA20% +0,3 Ultranox	69
5.5	Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA60% PMMA40% +0,3 Ultranox	69
5.6	Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA40% PMMA60% +0,3 Ultranox	70
5.7	Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA20% PMMA80% +0,3 Ultranox	71
5.8	Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PMMA +0,3 Ultranox	71
5.9	La NETZSCH STA 400 PC Luxx	73
5.10	Un bloc thermostaté et emplacement des creusets	75
5.11	Les creusets	75
5.12	Thermogramme de PLA +0.3 Ultranox	76
5.13	Thermogramme de mélange PLA 80% PMMA 20% +0.3 Ultranox	77
5.14	Thermogramme de mélange PLA 60% PMMA 40% +0.3 Ultranox	78
5.15	Thermogramme de mélange PLA 40% PMMA 60% +0.3 Ultranox	79
5.16	Thermogramme de mélange PLA 20% PMMA 80% +0.3 Ultranox	80
5.17	Thermogramme de PMMA +0.3 Ultranox	81
5.18	Thermogramme TG et DTG du PLA, PMMA et ses mélanges.	82

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des propriétés de plusieurs polymères commerciaux synthétiques avec le PLA[3].	16
1.2	Caractéristiques des thermoplastiques. [11]	18
1.3	Temps de dégradation typique de PLA à différentes températures et humidités relatives de l'air.[5]	19
1.4	Sociétés présentes sur le marché du PLA. [8]	22
3.1	Propriétés ciblées par le mélange des polymères [29].	36
4.1	Classification des techniques d'analyses thermiques. [35]	49
4.2	Les différentes quantités du mélange PLA/PMMA avec 0,3 d'ultranox	61
5.1	Enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin selon différents auteurs	68
5.2	les propriétés thermiques et le taux de cristallinité du PLA, PMMA et ses mélanges	72

Glossaire

—

PLA : L'acide polylactique.
PHA : Poly Hydroxy Alkanoates.
PHB : Poly hydroxy butyrates.
PHBV : Poly hydroxy butyrates co valerate.
PET : poly-éthylène-téréphtalate.
PVC : poly chlorure de vinyle.
PBS : poly-butylène-succinate
ABS : acrylonitrile butadiène styrène
PA11 : polyamide 11
PE : polyéthylène.
MAM : Méthacrylate de méthyle,
PMMA : poly méthacrylate de méthyle.
PS : polystyrène
PP : Polypropylène.
PC : Polycarbonate.
MBS : Méthyle butadiène styrène.
HDPE : polyéthylène à haute densité,
EPDM :Éthylène-propylène-diène-rubber.
PSO :Polysuphone.
DRX : Diffraction à rayon X.
FTIR : spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier.
UV :Ultra-violet.
DSC : Analyse calorimétrique différentielle à balayage
ATG : Analyse thermogravimétrique.
DTG : Analyse thermogravimétrique dérivée.
ATD : Analyse différentielle thermique.
 T : Température absolue.
 t : Temps.
 ρ :Densité
 σ_r (MPa) : contrainte à la rupture
 E (GPa) : module d'Young
 RH : humidité relative.
 α, β, γ : différentes phases cristallines
 T_g : température de transition vitreuse,
 T_f : température de fusion,
 ΔH_f :La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait .
 ΔH_f : de l'enthalpie de fusion.
 χ_c : taux de cristallinité

ΔG_m : l'énergie libre,

ΔH_m : l'enthalpie

ΔS_m : l'entropie

R : constante des gaz parfaits

M_n : Masse molaire en nombre

M_w : Masse molaire en poids

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. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception des produits, soit, en utilisant moins de substances nocives dans les matériaux, en augmentant la valorisation des produits en fin de vie ou en réduisant les consommations de ressources non renouvelables.

La préparation de nouveaux matériaux polymériques à partir de polymères déjà existants est une des voies les plus privilégiées dans l'industrie des plastiques. Cette méthode est très pratique et beaucoup plus avantageuse que la recherche de nouveaux polymères à partir de réaction de synthèse qui nécessitent beaucoup de temps, un coût élevé et dont le résultat n'est pas toujours à la hauteur des espérances industrielles.

L'objet et l'intérêt de l'étude s'articule donc autour de l'obtention de propriétés favorables des divers composants, en gommant les défauts individuels. Les premières tentatives de ce mélange de polymères s'orientent vers l'obtention de propriétés intermédiaires entre celles des constituants, même s'il existe une non miscibilité des polymères, cette dernière pouvait être mise à profit pour aboutir à des propriétés originales différentes de celles des polymères constitutifs. On mélange aussi les polymères pour améliorer les processus ou pour diminuer les prix.

Parmi les polymères biodégradables, le poly acide lactique (PLA) a reçu un intérêt considérable durant les dernières années. C'est un polyester aliphatique issu de ressources renouvelables qui possède des propriétés comparables à celles des plastiques pétrochimiques. A cause de sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, il a été surtout utilisé dans des applications biomédicales, telles que les sutures, la fixation orthopédique et le transport de médicaments. Il peut être dégradé en dioxyde de carbone, eau et méthane dans l'environnement pendant une période allant de quelques mois à deux ans.

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 éviers, baignoires, systèmes d'affichage, signes, vitrages, lentilles et protections 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 thermiques ? ,alors on a essayé d'améliorer le PLA ~~en~~ agissant sur ce dernier par procédé de mélangeage avec poly méthacrylate de méthyle.

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés thermiques des mélanges à base de l'Acide Polylactide PLA ou PLLA et le poly méthacrylate de méthyle PMMA avec l'adjuvant Ultrinox.

Beaucoup de matériaux sont élaborés à partir des mélanges de polymères pour de multiples usages. Les mélanges polymériques sont généralement obtenus au moyen de la technologie de malaxage. Le plastographe de type Brabender est le plus approprié pour notre étude, les mélanges préparés de PLA/PMMA ont les formulations suivantes : 100/0, 80/20, 60/40, 40/20, 20/80, 0/100.

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 :
 - Le premier chapitre est un rappel de généralités sur le PLA,
 - Dans le deuxième chapitre : généralités sur le poly méthacrylate de méthyle
 - Le troisième chapitre : généralités sur les mélanges des polymères, leur intérêt et la thermodynamique, les procédés de leur obtention, ainsi que la technique utilisée pour l'obtention des formulations.
- Une deuxième partie expérimentale est structurée en deux chapitres :
- Le quatrième chapitre concerne la méthodologie expérimentale : consacré aux différentes

méthodes utilisées pour l'analyse thermique des mélanges PLA/PMMA :

- L'analyse calorimétrique différentielle DSC,
- La thermogravimétrie TG,
- L'analyse thermique différentielle ATD.

Ensuite on a entamé les matériaux d'étude et les méthodes de préparations des polymères objets de nos essais.

- Le cinquième chapitre est une discussion et interprétation des différents résultats obtenus.
- Enfin une conclusion générale termine le manuscrit sur le travail entrepris.

Chapitre 1

Acide Polylactique (PLA).

1.1 introduction

La prise de conscience sur les méfaits de la pollution engendrée par les matériaux polymères issus du pétrole, ainsi que le risque imminent de l'épuisement des ressources pétrolières a permis de développer un nouveau type de matériau, respectueux de l'environnement et disponible en abondance à la surface de la terre [1].

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

Le PLA est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques-unes comme le biomédical (fil de suture, capsule pour libération de principe actif des médicaments [2], matériel chirurgical..), sacs d'emballage, ustensiles ménagers ou dans le textile habillement.

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 [3].

Ce polymère est de loin le plus intéressant de tous les biopolymères et fera l'objet tout au long de ce travail.

1.2 Historique

L'acide polylactique a fait l'objet de nombreuses recherches depuis longtemps. C'est le chimiste suédois Carl Wilhelm SHEELE (1742-1786)[4] qui fut le premier à mettre

en évidence l'acide lactique : il a montré qu'il s'agit d'un composé acide du lait tourné [4].

Sa première production commerciale remonte à l'année 1881 [5]. La transformation des saccharides en acide lactique est connue depuis des siècles dans les domaines de l'agriculture et de la conservation des aliments. Braconnot, le chimiste français a constaté que l'acide lactique pourrait être fabriqué par des procédés de fermentation.

Le PLA a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société Dupont de Nemours. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, Depuis 1954 aux Etats-Unis, Dupont et Ethicon Inc avaient employé le PLA sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament. Plus tard, Watson a publié une étude sur les applications possibles de PLA dans les revêtements et comme constituant dans les résines.

En 1986, le PLA a été identifié comme un produit de base pour les matériaux en plastique. En 1988, Cargill, Inc. était l'une des premières compagnies développant intensivement les polymères d'acide polylactique. En 1997, Cargill a entamé une collaboration avec Dow Chemical Company, Inc... dont le but de favoriser la commercialisation du PLA ce qui aboutit au lancement de NatureWorksTM PLA technology en 2001.

A partir de 1998, Cargill Inc. et Purac Biochem BV produisent le polymère de PLA.

En 1998 La compagnie japonaise Kanebo a lancé la fibre Lactron[®] de PLA servant à fabriquer des vêtements en 1998. En 2000, Cargill Dow a augmenté sa capacité de production du PLA (EcoPLA[®]) jusqu'à 8.000 tonnes/an.

En 2002, A Blair, Nebraska/Etats-Unis, Cargill Dow a commencé la production de PLA Nature WorksTM avec une capacité de 140.000 tonnes/an et au début de 2003, il a introduit sur le marché la fibre Ingeo[®] de PLA fabriqué à partir d'un polymère de NatureWorksTM. En Juin 2010, NatureWorks était le principal producteur de PLA (bioplastiques) aux États-Unis.

1.3 Les polymères issus des agroressources.

Tous les matériaux issus d'agroressources, quelle que soit leur dégradabilité, ont l'avantage de n'avoir pratiquement aucun impact sur le carbone atmosphérique [6]. En effet, tout le carbone dégagé lors de leur mise en œuvre et de leur traitement en fin de vie (incinération ou biodégradation) a été absorbé par les végétaux à l'origine des matières premières lors de leur croissance.

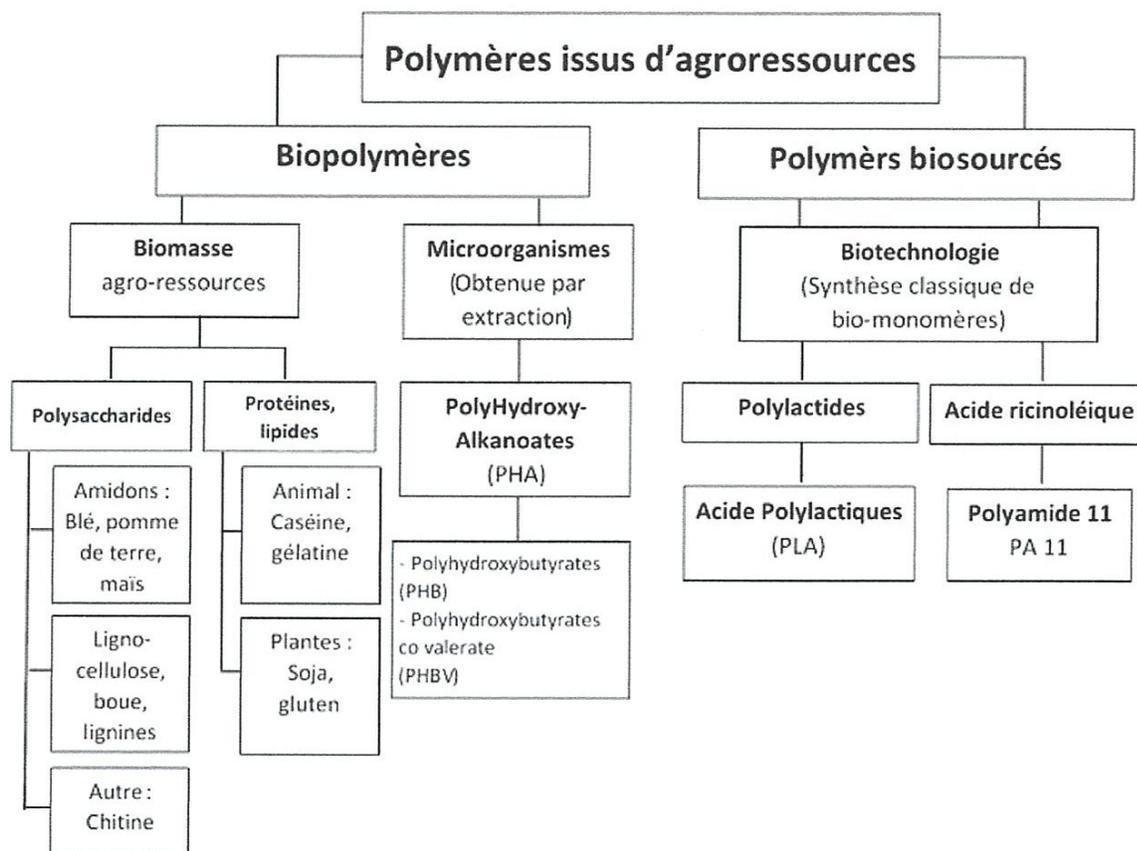


Figure 1.1 – Classification des polymères issus d'agroressources.[6]

1.4 Les polymères polymérisés chimiquement issus de monomères naturels

On distingue trois types de matériaux dans cette famille :

- **Les polypeptides synthétiques** Sont produits par polymérisation d'acides aminés naturels. Tel que le poly (acide aspartique), la polylysine, ainsi que d'autres copolymères. Ces matériaux ont notamment rendu possible la réalisation de films multicouches bioactifs [3] pour applications médicales.
- **La famille des polysaccharides modifiés** correspond principalement à de la cellulose modifiée chimiquement afin d'être polymérisée ainsi qu'à des chitosanes ou de la chitine acétylée. Concernant la cellulose modifiée, il est possible de former l'acétate de cellulose qui peut être moulée ou injectée sous forme de films dont la biodégradation reste relativement lente [3].

- Les polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables et polymérisés par voie chimique Parmi ces polyesters on retient le polylactide (PLA) [7] et le polyamide11 [7] qui sont disponibles commercialement. Cependant, de nombreux polyesters sont actuellement en cours de développement. Notons que certains polyesters actuellement issus du pétrole voient leur procédé de synthèse modifié afin de pouvoir être à base de ressources renouvelables, comme c'est le cas du PET, du PVC ou du polybutylène-succinate (PBS) [3].

Le PLA se situe actuellement en première ligne de l'industrie des plastiques biodégradables. Il est issu de produits agricoles et est naturellement biodégradable. Le PLA n'est pas nouveau, mais il est toujours en cours de développement, en particulier en ce qui concerne ses techniques de production, sa sensibilité à l'eau et ses propriétés mécaniques [7].

1.5 Définitions

1.5.1 Le monomère du PLA (L'acide lactique)

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 [8]. Elle peut être obtenue à partir de ressources fossiles comme le charbon ou le pétrole mais aussi, et c'est le plus intéressant, à partir de ressources renouvelables [9].

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 1.2).

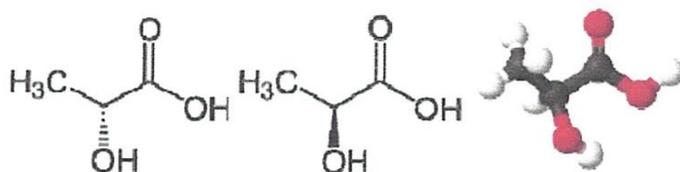
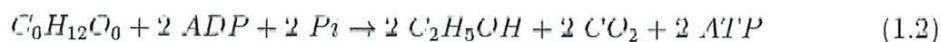
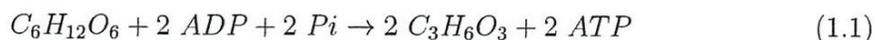


Figure 1.2 – Structure de l'acide L-lactique [8].

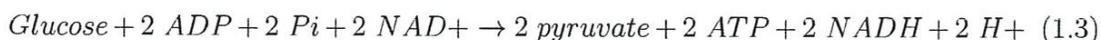
(À gauche ; triangle en pointillé pour montrer que la liaison se trouve en arrière du plan) ; structure de l'acide L-lactique (au centre ; triangle plein pour montrer que la liaison se trouve en avant du plan) et structure tridimensionnelle de l'acide L-lactique (à droite).

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 (équation 1.1), ne génère pas d'émissions de CO_2 , contrairement à la fermentation éthylique, qui partant aussi de glucose produit de l'éthanol (équation 1.2) :



Quand une molécule de glucose entre dans la cellule pour y fournir de l'énergie, elle subit une série de réactions appelées glycolyse [8]. Le procédé, qui ne nécessite pas d'oxygène, consiste à diviser la molécule de glucose en deux molécules de pyruvate ($CH_3-CO-COO^-$) en générant aussi 2 molécules d'ATP et 2 molécules de NADH (équation 1.3) :



La glycolyse est un procédé de régénération de l'ATP.

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 [8]

1.5.2 L'acide polylactique.

Le PLA est un polyesters aliphatique [3, 6] 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.



Figure 1.3 – Méthode d'obtention de l'acide lactique à partir d'Amidon [6].

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 [6].

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.

1.6 Structure du PLA.

Les PLA se présentent très 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).

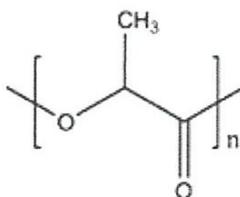


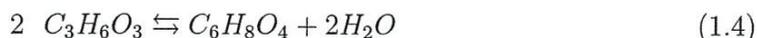
Figure 1.4 – : Structure chimique du poly-lactide (PLA) [3, 7].

Selon la dimérisation (condensation de deux unités monomères), trois configurations différentes peuvent être observées : LL (L-lactide), DD (D-lactide) ou LD (mésos) 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 des polymères issus d'un L-acide lactique de pureté supérieure à 93 % sont automatiquement semi-cristallins, tandis que

ceux dérivant d'un L-actide 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[1].

L'acide polylactique PLA est le résultat de la polymérisation de l'acide lactique Me-CH(OH)-COOH . Seulement, la polymérisation en PLA n'est pas directement effectuée à partir de l'acide lactique. En effet, la polycondensation de cet acide génère de l'eau qui dégrade immédiatement le polymère et entraîne sa dimérisation en lactide [10].



Le lactide ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$) (figure 1.5) est un di-ester cyclique à 6 chaînons : il comprend deux oxygènes intracycliques, deux fonctions carbonyles et est substitué par deux groupements méthyles. En ne tenant pas compte des méthyles, la molécule possède un centre de symétrie placé au milieu du cycle. Toutefois, les groupes méthyles sont importants car ils rendent les deux carbones du cycle asymétriques. Ainsi, en combinant les formes R et S pour ces deux carbones, trois formes apparaissent : S,S-lactide qui est le L-lactide, R,R-lactide qui est le R-lactide et enfin (R,S) ou (S,R)-lactide qui est le rac-lactide ou méso-lactide.

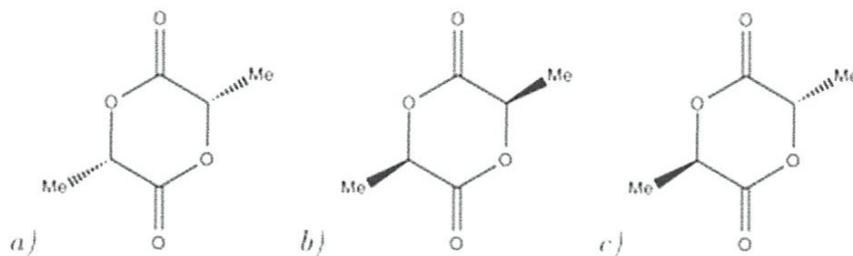


Figure 1.5 – Les trois formes isomériques du lactide :a) L-Lactide ;b) R-Lactide ;c) rac Lactide [1, 10].

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 [1] 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).

La grande majorité des PLA est souvent synthétisée à partir d'un mélange de L-lactide et d'un copolymère de D, L-lactide. Les mélanges de poly (L-lactide) et de poly (D-lactide) sont souvent réalisés afin d'améliorer les propriétés thermiques des polymères. C'est le cas des stéréocomplexes dont la température de fusion peut atteindre 230°C. Outre le mélange, un autre paramètre dont dépendront les propriétés thermiques de ces polymères est leur degré de cristallisation.

1.7 Les différentes phases cristallines dans le PLA

La cristallisation et les propriétés mécaniques du PLA ont été largement étudiées [1, 11, 12]. La structure cristalline du PLA dépend énormément du rapport L/D. En fonction de ce rapport il peut être semi cristallin ou complètement amorphe. Amass et al [11] rapportent que le PLLA (acide polylactique de type L) correspond à un composé hautement cristallin alors que le mélange des isomères D et L conduit à un polymère amorphe, les unités D et L étant distribuées au hasard tout au long de la chaîne du polymère. L'orientation moléculaire est aussi un facteur déterminant pour la cinétique de cristallisation et permet d'améliorer les propriétés mécaniques des films PLA.

Comme de nombreux polymères semi-cristallins, le PLA est polymorphe, sa structure cristalline est composée de différentes phases α , β , γ [13].

La phase α a été représentée pour la première fois dans les années 1960, elle a ensuite été validée expérimentalement par diffraction à rayons X. Les paramètres de maille de cette phase sont : $a=10,6 \text{ \AA}$, $b=6,1 \text{ \AA}$, et $c=28,8 \text{ \AA}$. Au sein de la maille, les chaînes macromoléculaires peuvent adopter soit une conformation hélicoïdale très régulière, soit une conformation en hélices distordues.

La phase β a été rapportée pour la première fois par Eting et al [11], elle a ensuite été obtenue par étirage des fibres de PLLA à haute température et haute vitesse. Les paramètres de maille sont : $a=10,31 \text{ \AA}$, $b=18,21 \text{ \AA}$, et $c=9 \text{ \AA}$.

La maille est composée de chaînes macromoléculaires adoptant une conformation hélicoïdale.

Les phases cristallines α et β sont identifiables par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier FTIR puisqu'elles ont des bandes de vibration spécifiques à 921 cm^{-1} et 908 cm^{-1} .

La phase γ a été identifiée par Cartier et al [11, 12] par cristallisation épitaxiale (croissance orientée de deux cristaux possédant un certain nombre d'éléments de symétrie

communs dans leurs réseaux cristallins) de chaînes de PLLA. Les paramètres de maille sont : $a=9,95\text{\AA}$, $b=6,25\text{\AA}$, $c=8,8\text{\AA}$. Les chaînes macromoléculaires adoptent une configuration hélicoïdale.

1.8 Voies de synthèse du PLA.

Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux schémas, dépendant de la masse moléculaire souhaitée. La présence d'un centre de symétrie dans la molécule d'acide lactique favorise la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons.

Les polymères issus de la synthèse par polycondensation directe sont communément appelés acide poly lactique, tandis que ceux dérivant de la synthèse par ouverture du cycle seront dénommés lactides, afin de préciser le mode de synthèse. Néanmoins la terminologie PLA commune aux deux modes de synthèses, est la plus utilisée [1].

1.8.1 Polycondensation directe de l'acide lactique.

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse de l'acide polylactique. 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 [1].

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 g.mol^{-1}) [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).

Le mécanisme de polycondensation directe de l'acide lactique a récemment été retravaillé par Feerzet Achmad et al. [1] Qui ont pu opérer sans catalyseur, ni solvant et encore moins d'initiateur, diminuant ainsi les coûts de production [1].

La Figure 1.6 : montre les équilibres lors de la polycondensation de l'acide lactique : PLA-Eau et PLA-Lactide. La première réaction est parasitée par la seconde ; ce qui tend à réduire la longueur des chaînes macromoléculaires.

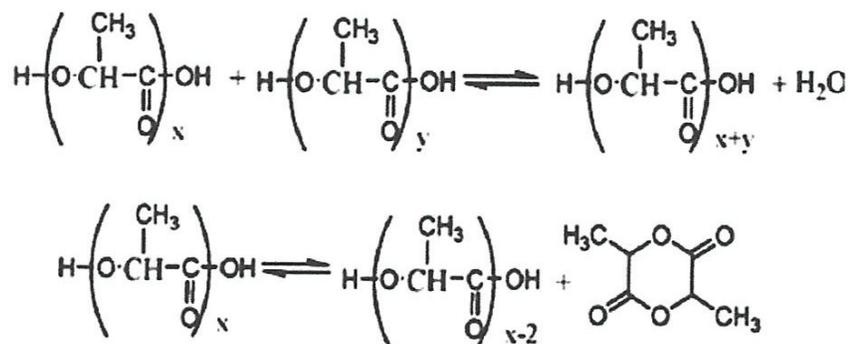


Figure 1.6 – Equilibre lors de la polycondensation de l'acide lactique : PLA-Eau et PLA-Lactide [1].

1.8.2 Polymérisation par ouverture de cycle du lactide (POC).

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 [1] 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 1.7 [1]).



Figure 1.7 – Stéréoisomère 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 prépolymérisé 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 (suivant la Figure 1.5 [1, 10]).

- 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).

Le PLA final sera obtenu par ouverture du cycle du lactide via une distillation sous pression et sans solvant. On peut ainsi par cette méthode contrôler la qualité des dimères, mais aussi produire des polymères de masses moléculaires élevées et de très grande pureté [1]. La polymérisation par ouverture du cycle du lactide peut être :

- cationique, initiée par un acide (Figure 1.8) [1].

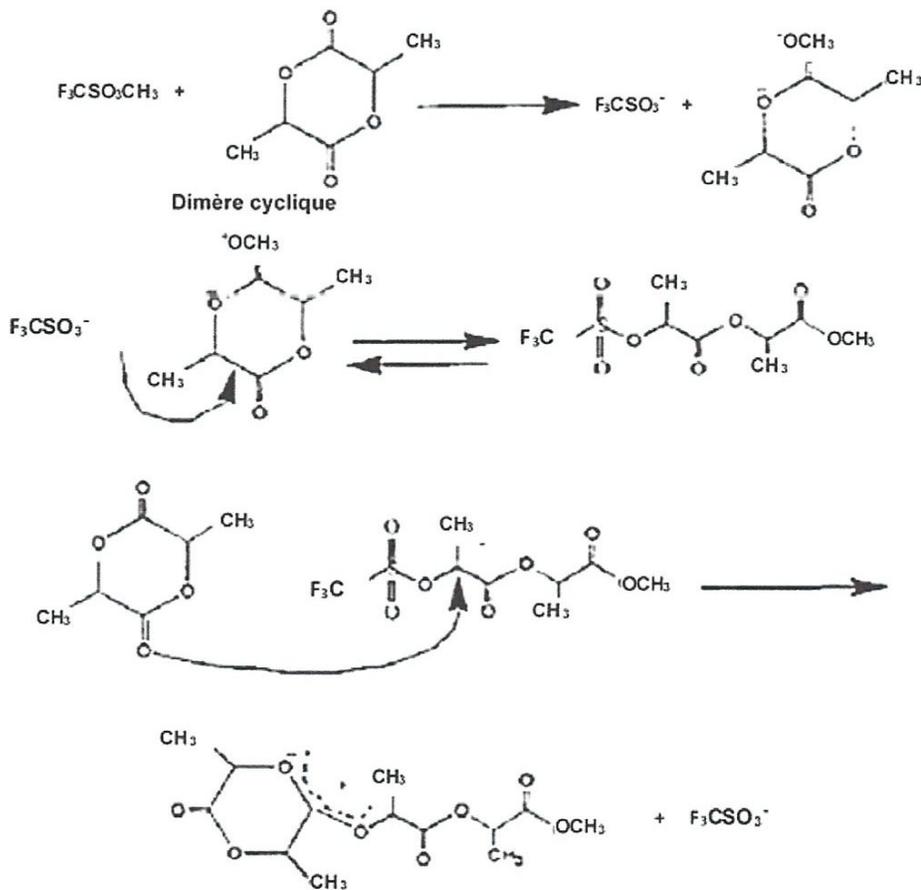


Figure 1.8 – Mécanisme de polymérisation cationique [1]

- anionique (Figure 1.9), tout dépend du type de catalyseur utilisé

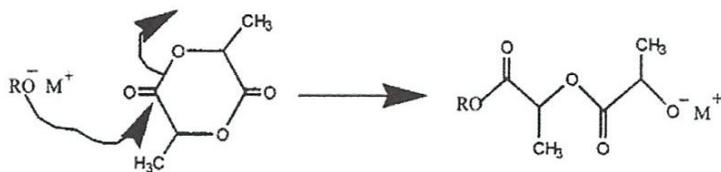


Figure 1.9 – Mécanisme de polymérisation anionique [1].

Les principaux catalyseurs de cette réaction (métaux de transitions) peuvent être l'étain, le zinc, le bismuth, l'yttrium, le fer, l'aluminium, et la magnésium. De tous, c'est l'étain, sous la forme $Sn(Oct)_2$ qui est le plus utilisé. Il est considéré comme le meilleur, car il a une grande activité catalytique et donne un faible taux de racémisation du polymère inférieur à 1% [1].

La Figure 1.10 : résume le schéma du mécanisme de la polymérisation.

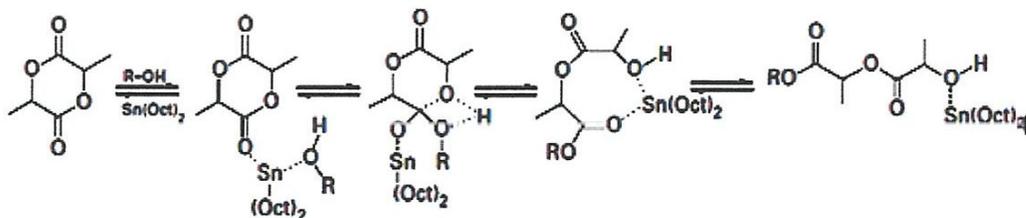


Figure 1.10 – Mécanisme de polymérisation du lactide par ouverture du cycle [1, 14, 15].

1.9 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. Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes [8] :

- une rigidité importante ;
- une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance ;
- 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 ;
- une bonne rétention au pli, propriété utilisée pour l'emballage de friandises.

Le désavantage du PLA traditionnel est sa faible résistance à la chaleur. La température de fusion du P(L)LA peut être augmentée de $\cong 50$ °C en mélangeant le P(L)LA avec le P(D)LA [16]. Le P(D)LA et le P(L)LA forment un stéréo-complexe hautement régulier de plus grande cristallinité. La stabilité en température est maximisée lorsqu'un mélange 50/50 est employé.

1.9.1 Propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques du PLA sont voisines de celles de certains polymères de grande diffusion tels que le PS ou le PET (Tableau 1.1.[3]).

Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu, il s'agit d'un polymère semi-cristallin dont le module d'Young est d'environ 3 *GPa* et la contrainte à la rupture est comprise entre 50 et 70 *MPa* [3]. Les propriétés mécaniques du PLA sont résumées dans le tableau 1.1 , elles sont caractérisées par une faible tenue au choc, ainsi qu'une faible elongation [3].

Tableau 1.1 – Comparaison des propriétés de plusieurs polymères commerciaux synthétiques avec le PLA[3].

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

Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D lactique, sont en revanche amorphes : les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréoblocs P(L-bD)LA, qui présentent des propriétés mécaniques et thermiques supérieures grâce à l'existence d'interactions par complexation en phase cristalline entre les deux polymères [3]. Les propriétés élongationnelles sont légèrement plus élevées pour le P(LcoD)LA, mais restent faibles.

1.9.2 Propriétés thermiques.

Plusieurs formes cristallines existent pour le PLA [3, 12]. 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 [3, 12].

La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA communément admise dans la littérature est de 93.7 J.g^{-1} [3]. Plusieurs études du pic de fusion du PLA ont montré qu'il pouvait se présenter sous la forme d'un pic double [3], pouvant être relié soit à l'existence de plusieurs phases cristallines, soit à un phénomène de fusion / recristallisation.

Parmi les différents PLA commerciaux existant actuellement, le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique présente une température de fusion autour de 150°C et une température de transition vitreuse vers 65°C [3].

Les PLA homopolymères ont une température de fusion vers 180°C . Les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréoblocs P(L-b-D)LA présentent un deuxième point de fusion entre 200 et 230°C , correspondant aux phases cristallines complexées [3].

Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, qui sont amorphes, ont en revanche une température de transition vitreuse légèrement plus basse (entre $55 - 58^\circ\text{C}$).

1.9.3 Propriétés physico mécaniques de l'acide poly lactique PLA

La solubilité du PLA dans les solvants dépend de sa masse molaire et de sa cristallinité. Il a une bonne résistance mécanique, une bonne plasticité thermique et un bon effet barrière aux arômes. Il peut être mis en œuvre par de très nombreux procédés : extrusion, thermoformage, injection, soufflage, filage, étirage. Comme le polystyrène [11], le PLA a un haut module d'Young et une contrainte à la rupture élevée (tableau 1.2 [11]), mais il manque de ténacité.

La ténacité du PLA peut être améliorée par mélange avec un autre polymère, par copolymérisation ou par modification structurale. A titre d'exemple, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture du polymère brut sont respectivement de 50MPa et 2% . Cependant, l'association PLA-caprolactone réduit la contrainte à la rupture à 20MPa et améliore l'allongement, donnant des films très flexibles [11].

Tableau 1.2 – Caractéristiques des thermoplastiques. [11]

Plymère	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_f(^{\circ}\text{C})$	Densité ρ	$\sigma r(\text{MPa})$	E(GPa)
PP	5	165	0.92	30	1.2
PLA	50-60	150	**	40-60	3-4
HDPE	-100	134	0.95	28	1.1
PVC	75-105	160-220	1.39	58	2.9
PS	90-100	-	1.05	55	3.2
PET	70	255-265	1.30	47	2.6
ABS	90-120	-	1.05	50	2.5

PP : Polypropylène à l'état semicristallin, PLA : Acide polylactique.

HDPE : polyéthylène à haute densité, PVC : Polychlorure de vinyle amorphe,

PS : Polystyrène à l'état amorphe PET : Polyéthylène téréphtalate semi cristallin,

ABS : acrylonitrile butadiène styrène à l'état amorphe. T_g : température de transition vitreuse, T_f : température de fusion** densité du PLA : $1,25\text{g}/\text{cm}^3$

La masse volumique du PLA ($1,25\text{ g}/\text{cm}^3$) est plus faible que celle du polyéthylène téréphtalate PET ($1,30\text{ g}/\text{cm}^3$) mais supérieure à celle du polystyrène ($1,05\text{ g}/\text{cm}^3$) et aussi élevée que celle de la plupart des polymères conventionnels (entre $0,8$ et $1,1\text{ g}/\text{cm}^3$).

1.9.4 Les propriétés physiques et chimiques du polymère acide polylactique

Du point de vue des propriétés physiques, le PLA est souvent comparé au polystyrène. Bien que cela ne soit pas rigoureusement correct, les deux produits ont des similitudes. Comme le polystyrène, le PLA de catégorie standard a un haut module d'élasticité et manque de résistance à la fatigue " toughness " [5]. Les propriétés du PLA peuvent être améliorées considérablement par l'orientation, de mélange, ou la copolymérisation [5].

Le PLA est un polymère non-volatil et inodore. Il est classifié comme GRAS (Generally Recognized As Safe = généralement reconnu inoffensif). Il offre un confort et une isolation comparable à ceux des fibres naturelles, tout en étant d'un entretien aussi facile que les fibres synthétiques [5].

1.10 Compostage

Le compostage est un procédé contrôlé de la décomposition par microorganismes qui consiste à soumettre des déchets agricoles ou urbains déchiquetés à diverses manipulations mécaniques et à une fermentation en aérobie, de manière à récupérer les substances nutritives et les minéraux contenus dans les matières à composter, sans toutefois que la décomposition de ces matières ne dégage de substances polluantes ou de gaz fétides [5].

Les polymères d'acide poly lactique peuvent être compostés entièrement dans des installations de compostage commercial. Sinon, avec un équipement approprié, le PLA peut être reconverti en monomère, qui sera par la suite converti en polymères. Le PLA subit un processus de dégradation en deux étapes [5].

Pendant la première étape, l'humidité et la chaleur dans le silo de compostage attaquent les chaînes du polymère de PLA et les cassent pour créer de petits fragments de polymère, et donner finalement de l'acide lactique.

Mais dans une seconde étape les micro-organismes présents dans le silo de compostage consomment les petits fragments de polymères et l'acide lactique comme une source d'énergie. Puisque l'acide lactique est largement répandu dans la nature, un grand nombre d'organismes d'origine naturelle métabolisent l'acide lactique. Au minimum, les champignons et les bactéries sont impliqués dans la dégradation du PLA.

La durée de compostage du PLA dépend totalement des conditions appliquées dans le silo de compostage. Les emballages en PLA se dégradent en 30 jours sous les conditions de compostage suivants ; $T = 60^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 65\%$, et $\text{pH} \sim 7,5$ [5], en 20 à 30 mois maximum dans la terre, et en 30 à 40 jours dans un silo standard de compostage. Le tableau 1.3 [5] montre le temps de dégradation typique de PLA à différentes températures et humidités relatives de l'air .

Tableau 1.3 – Temps de dégradation typique de PLA à différentes températures et humidités relatives de l'air.[5]

Température [$^{\circ}\text{C}$]	Humidité relative de l'air [%]	Fragmentation initiale	Dégradation complète
		après	après
4	100	5,3 ans	10,2 ans
25	20	2,5 ans	4,8 ans
25	80	2 ans	3,1 ans
40	80	5,1 mois	10 mois
60	20	1 mois	2,5 mois
60	80	15 jours	2 mois

1.11 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.

1.11.1 Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermo plasticité. 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 [17].

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 [17].

1.11.2 Applications comme films/emballages

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. Les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour les films de PLA sont beaucoup plus mauvaises que dans le cas du PE ou PP, tandis que les propriétés barrières à l'oxygène sont meilleures. L'orientation bi-axiale, la co-extrusion et l'utilisation de différents revêtements peuvent améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau.

Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qui peuvent être transformés après par thermoformage. Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques 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 [17].

Résumant les applications typiques du PLA [8] :

- ravers et pots ;
- bouteilles ;
- gobelets jetables ;
- emballages alimentaires
- fenêtres transparentes d'emballage
- films divers d'emballage
- blisters
- applications médicales
- applications électriques/électroniques
- application textiles, fibres.

1.12 Principaux acteurs sur le marché

Entreprises et quelques sociétés importantes présentes sur le marché du PLA sont reprises au Tableau 1.4 [8].

Tableau 1.4 – Sociétés présentes sur le marché du PLA. [8]

Société	Pays	Produit
NatureWorks (filiale de Cargill	Etats-Unis	PLA
Mitsui Toatsu	Japon	PLA
Futero (BE, joint venture entre Galactic et Total)	Belgique	Au stade de l'unité démonstration de PLA
PURAC Biomaterials	Pays-Bas	PLA
Uhde Inventa-Fischer	Allemagne	PLA
De Saedeleirb(DS Fibers)	Belgique	Transformation du PLA
Huhtamaki	Finlande	transformation du PLA
Hisun Biomaterials	China	PLA

1.13 Conclusion

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

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

Chapitre 2

Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA)

2.1 Introduction

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

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

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, [18].

2.2 Historique.

La découverte de l'acide acrylique remonte à 1843, celle des esters de méthyle, éthyle et allyle à 1873, du polyacrylate de méthyle à 1880. Elles sont le fait de chercheurs allemands qui découvrent aussi que ces liquides se transforment par polymérisation en matières solides et visqueuses. Vers 1900, Röhm décrit le polyacrylate de méthyle [19].

Depuis la soutenance de sa thèse (1901), Otto Röhm a conservé un intérêt pour les acrylates. Mais, en 1927, Röhm met au point un procédé industrialisable et démarre une petite production pilote d'esters acryliques.

Aux Etats Unis, le début de l'industrialisation d'acrylates a lieu en 1931, par Röhm

également. À partir de 1928, on assiste à une explosion du nombre de brevets déposés par la société *Röhm und Haas*, en Allemagne, en Angleterre, en France et aux Etats-Unis.

En 1936, ICI Acryliques (maintenant Lucite International) a commencé la première production commercialement viable de verre de sécurité acrylique.

2.3 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 [20].

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 (masses moléculaires qui ne peuvent être traitées par fusion du fait de leur viscosité de fusion très élevée) avec des propriétés améliorées [21].

Les articles fabriqués par coulée de monomères se rencontrent le plus fréquemment sous forme de plaques et de blocs de présentation dans lesquelles des insectes ou des pièces de montre, par exemple, sont enchâssés.

Ses applications comprennent les éviers, baignoires, systèmes d'affichage, signes, vitrages, lentilles et protections d'éclairage. Les feuilles moulées sont également utilisées pour la fabrication de gardes et autres objets semblables.

2.4 Marques du PMMA

Les différentes qualités de poly méthacrylate de méthyle sont commercialisées sous les noms de marques suivants [19] :

- A l'origine : Plexiglas.
- A partir de la création d'Altulor (qui deviendra Atoglas à partir d'octobre 1998 (jusqu'en 2004)) :
- plaques coulées : Altuglas pour l'Europe et l'Asie, Plexiglas pour l'Amérique.
- plaques extrudées : Altulex,
- poudres à mouler (à partir de granulés suspension) : Altulite (1962-1980).

- granulés : Oroglas, pour résines à résistance au choc très élevée (compact-disc, baignoire etc.)

PMMA a été vendu sous une variété de noms de marque et des noms génériques. Il est souvent génériquement appelé verre acrylique, mais il est chimiquement sans aucun rapport à la silice à base de soude de verre [22].

2.5 Le Polyméthacrylate de méthyle

Le PMMA est un polymère thermoplastique hautement transparent [23, 24], obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle (MAM). 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.

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 [23].

Le PMMA est obtenu par polymérisation radicalaire. La cohésion est assurée par des enchevêtrements de chaînes ainsi que des liaisons faibles de type hydrogène et Van der Waals [24]. Le PMMA est un matériau très répandu qui présente une excellente transparence et qui a fait l'objet de nombreuses études, ce qui en fait un polymère modèle.

2.6 Structure du PMMA

Le méthacrylate de méthyle est le monomère du polyméthacrylate de méthyle C'est un composé organique dont la formule semi-développée est $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$.[25]

Le méthacrylate de méthyle ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) est bien connu dans le domaine des plastiques du fait de sa polymérisation assez aisée [10]. Cette molécule est constituée d'une fonction ester associée à une liaison double et un groupement méthyle (figure 2.1 [10, 25]).

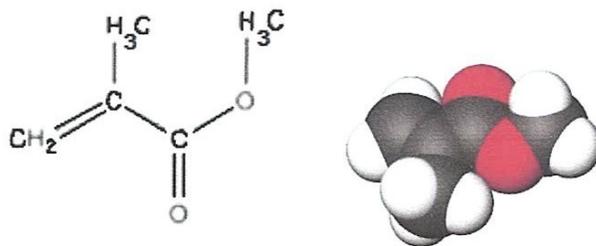


Figure 2.1 – Méthacrylate de méthyle [10, 25].

2.7 Le principe de production du monomère MAM

Nous donnons dans ce qui suit le principe de fabrication des monomères constituant le PMMA et dénommés MAM. Le produit de départ est une cyanhydrine (obtenue à partir du propanone et d'acide cyanhydrique).

Cette cyanhydrine est convertie (réaction 1, figure 2.2 [26]) par l'acide sulfurique en méthacrylamide. Ensuite l'action du méthanol en excès, en milieu acide sulfurique, sur la méthacrylamide fournit alors le méthacrylate de méthyle MAM (réaction 2, figure 2.3 [26]).

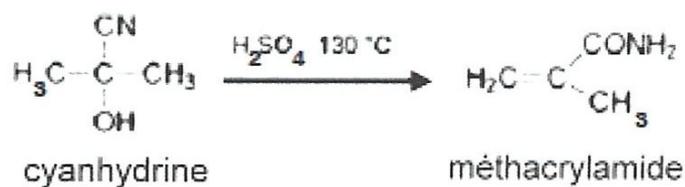


Figure 2.2 – Réaction 1 [26].



Figure 2.3 – Réaction 2 [26].

La formation du MMA peut se réaliser au moyen de plusieurs réactions comme par exemple par la formation d'un intermédiaire de cyanhydrine qui produit le MMA en présence d' H_2SO_4 , la cyanhydrine étant le résultat de la réaction entre l'acétone et le cyanure d'hydrogène.

Une autre réaction consiste à faire réagir de l'éthylène, du monoxyde de carbone et du méthanol par catalyse avec des complexes de palladium ou des phosphines. Le propionate de méthyle est alors créé et produit le MMA en réagissant avec du formaldéhyde.

Il existe bien entendu d'autres réactions, notamment une à partir de l'isobutylène. Le méthacrylate de méthyle est utilisé pour la production des copolymères du méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS), utilisé comme modificateur du poly (chlorure de vinyle) (PVC).

La polymérisation du MMA donne le poly méthacrylate de méthyle (PMMA). C'est un polymère amorphe, transparent à la lumière (92%) principalement utilisé sous forme de plaques. Étant donné la présence de groupements méthyles qui restreignent la mobilité de la chaîne polymérique, le PMMA est moins flexible que ses analogues des poly (alkyl acrylates). Toutefois, la présence du groupe α -méthyle permet au PMMA de ne pas subir la dégradation chimique et photochimique.

2.8 Préparation du Polyméthacrylate de méthyle

Le PMMA est un polymère vinylique, fabriqué par polymérisation radicalaire à partir du monomère méthacrylate de méthyle (MAM), comme le montre la figure 2.4. [26, 27]

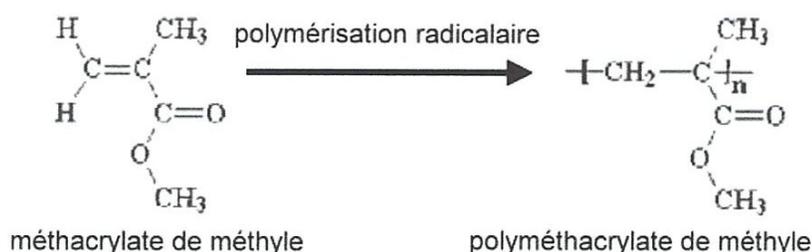


Figure 2.4 – Préparation du polyméthacrylate de méthyle [26, 27]

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.

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, extrusion. Les feuilles et plaques de PMMA sont facilement thermoformées. On peut facilement le métalliser. Le PMMA peut également être soudé par ultrasons [27].

2.9 Propriétés du PMMA.

2.9.1 Propriétés thermiques [26].

- 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.

2.9.2 Propriétés chimiques [26]

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.

2.9.3 Propriétés physiques du PMMA [27].

Le PMMA possède les propriétés physiques suivantes :

Sa température de transition vitreuse (T_g) est comprise entre 48 °C pour un PMMA syndiotactique (les groupes sont alternés autour de la chaîne) et 160 °C dans le cas d'un PMMA isotactique (tous les groupes ester sont 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.

- Il est léger et sa densité est de 1,19 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 ;
- Très grande transparence, très limpide avec un aspect brillant ;
- Propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre jusque dans le proche UV, transparence, limpidité, brillance).
- Indice de réfraction de 1,49
- Aspect de la surface très lisse et brillant ;
- Excellente résistance aux agents atmosphériques ;
- Excellente tenue aux rayons ultraviolets et à la corrosion ;
- Coefficient de dilatation thermique : $70-77 \times 10^{-6} K^{-1}$;
- Usage dentaire : sensible à long terme (plusieurs mois) à la présence de la salive (le matériau devient cassant), de chlorhexidine (désinfectant buccal) ou de certains colorants alimentaires (colorations).

2.10 Propriétés mécaniques du PMMA [26].

- 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/mm^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.

2.11 Propriétés électriques du PMMA [26].

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 $10^{16} \Omega.cm$;
- 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 : 3.3.

2.12 Utilisation de PMMA

Les polymères du méthacrylate de méthyle et les co-polymères sont utilisés pour fabriquer des peintures à l'eau ils servent également à la formulation d'adhésifs. Une application récente est l'utilisation de films qui empêchent la lumière des écrans à cristaux liquides (LCD) d'ordinateurs et de téléviseurs de diffuser de manière non directionnelle [28].

PMMA est un matériau polyvalent et a été utilisé dans un large éventail de domaines et des applications telles que [27] :

- Enseigne, bandeaux lumineux, panneaux signalétiques et publicitaires ;
- PLV, présentoir, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration ;
- Pièces industrielles ;
- Accessoires de sécurité ;
- Balle de contact ;
- Prothèse dentaire ;
- Implant en ophtalmologie ;
- Membranes pour hémodialyseurs ... ;
- Fibres optiques ;
- Art (objets design, sculpture).
- Lentilles d'appareils photographiques économiques (jetables) - la polymérisation en masse permet l'obtention de pièces sans contraintes internes, possédant donc un indice de réfraction constant et isotrope.

- Support d'impression directe avec encres UV pour les tableaux photographiques¹¹ ;
- Instruments de musique : certains modèles de batteries (Ludwig et Tamburo, ...)
- Réservoir de cigarettes électroniques.

Le PMMA possède de nombreux avantages dont deux principaux :

- Transparence
- Résistance

Il peut remplacer le verre dans la fabrication de vitres car il permet une excellente transmission de la lumière. Il transmet jusqu'à 92% de la lumière visible, soit plus que le verre. Pour sa résistance aux ultraviolets, il est utilisé pour les vitrages, les protections de tuiles ou certains éléments de voiture (feux arrière).

C'est le seul polymère transparent aux ultraviolets. Contrairement au polycarbonate, polystyrène et autres polymères transparents, il n'offre pas de coloration jaunâtre qui impose l'addition d'azurants optiques. On obtient alors un polymère d'une transparence exceptionnelle.

Les surfaces de PMMA montrent une grande rigidité, ainsi qu'une bonne résistance aux produits chimiques. C'est ainsi le matériau idéal pour les parois transparentes des grands aquariums.

En électrotechnique : La principale utilisation du méthacrylate de méthyle est la production de matière plastique acrylique en polyméthacrylate de méthyle. Le méthacrylate de méthyle est aussi utilisé pour la production du co-polymère du méthacrylate de méthyle-butadiène-styrène (MBS). Ce dernier est utilisé comme modificateur du polychlorure de vinyle (PVC), largement utilisé dans les câbles souterrains de transport de l'énergie électrique [26].

2.13 Récupération du PMMA

A température élevée, le polyméthacrylate de méthyle se décompose en libérant le monomère. Le méthacrylate de méthyle étant un monomère cher, sa récupération à partir des déchets de polymère est une opération rentable qui participe à l'économie générale du procédé. Dès 1936, la société Röhm et Haas [19] dépose un brevet sur la "monomérisation" du polyméthacrylate de méthyle par chauffage des déchets broyés, mélangés à du sable, entre 250 et 300°C (le simple chauffage conduit aux dimères et trimères mais pas au monomère).

A Bernouville, les rebuts, chutes de découpages et sciage, sont concassés et placé dans une cloche de métal placée dans un bain de plomb fondu. Le monomère est condensé, distillé et recyclé par petites portions.

2.14 Conclusion

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

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

Chapitre 3

Mélanges de Polymères

3.1 Introduction

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Ils présentent approximativement 30% de la consommation mondiale des polymères, avec un taux de croissance de 9% [29]. Ils offrent des propriétés complémentaires excellentes et des bénéfices économiques importantes.

Le mélange de polymères a connu un essor commercial particulier, grâce -notamment- à des résultats intéressants. La rapidité de développement des matériaux issus de mélanges de polymères associée à l'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules ne sont cependant pas les seuls attraits des mélanges. L'apport de nouvelles propriétés ou l'atténuation d'une faiblesse technique constituent les points forts des mélanges de polymères.

De plus, les mélanges de polymères facilitent le travail des transformateurs grâce à une mise en œuvre aisée, une modification rapide des formulations et une diminution du nombre de références de grades à stocker [30].

3.2 Historique

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 guetta percha pour obtenir un mélange qui a été facilement appliqué a "water proofing cloth" en 1846 [29].

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 "styrallay-22" (precursor of interpenetrating polymer network, IPN) du polystyrène et polybutadiène.

Le développement des mélange 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 comptabilisé 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.

3.3 Définitions

3.3.1 Mélanges de polymères [29]

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

3.3.2 Alliages de polymères [29]

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

3.3.3 Compatibilisation [29]

C'est un processus de modification des propriétés d'interface d'un mélange de polymères non miscibles pour obtenir un alliage de polymères. La relation générale entre les mélanges et les alliages est illustrée dans la figure 3.1 :

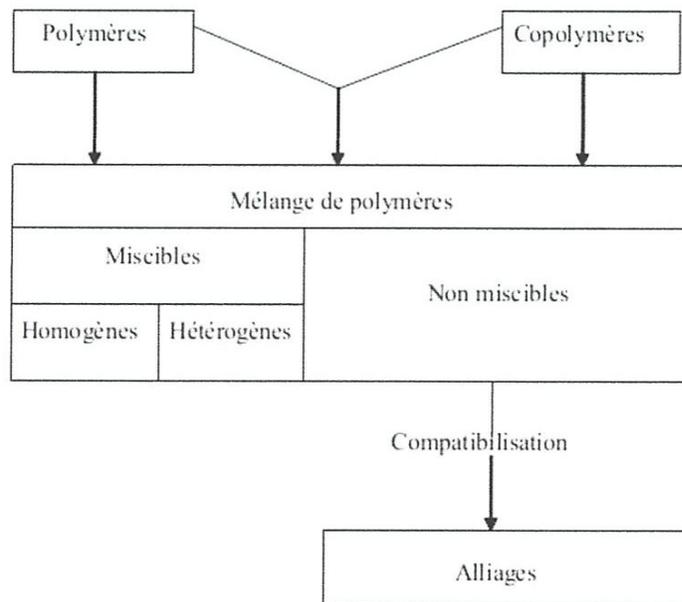


Figure 3.1 – Interrelation dans les nomenclatures des mélanges des polymères [29].

3.4 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.[29]

Economiquement parlant, les objectifs du mélangeage sont :

1. Elargissement de performance d'un polymère technique en le mélangeant avec un polymère moins cher.
2. Développement de nouveaux matériaux ayant les propriétés désirées.
3. Ajustage de la composition du mélange selon les spécifications du client.
4. Recyclage des rebuts industriels.

Le tableau 3.1 illustre les propriétés principales ciblées par le mélange des polymères :

Tableau 3.1 – Propriétés ciblées par le mélange des polymères [29].

N°	Propriété	Fréquence (%)
1	Résistance au choc	38
2	Processabilité	18
3	Résistance à la traction	11
4	Rigidité	08
5	Température de déflexion sous la chaleur (HDT)	08
6	Flamabilité	04
7	Stabilité thermique	03
8	Stabilité dimensionnelle	03
9	Autres	07

3.5 Comment concevoir un mélange de polymères ?

Pour concevoir un mélange de polymères ayant les propriétés désirées, plusieurs facteurs doivent être pris en considération : [29]

- 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.

3.6 Classification des mélanges

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymères 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 [31]. On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en quatre groupes :

3.6.1 Mélanges 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 [31].

3.6.2 Mélanges de polymères miscibles

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 le polymères α -méthylstyrène méthacrylonitrile [31].

3.6.3 Mélanges 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) [31].

3.6.4 Mélanges 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 [31].

3.7 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 3.2.

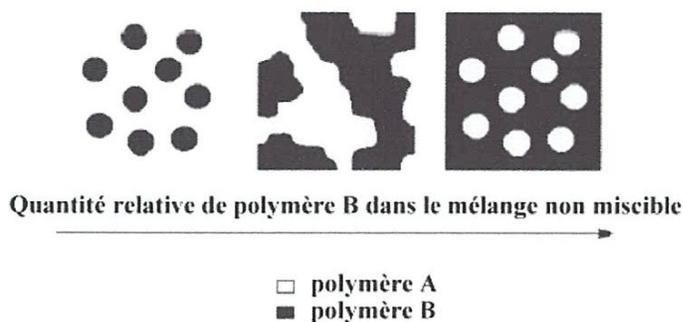


Figure 3.2 – Évolution de la morphologie dans un mélange de polymère non miscible en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à l'autre [32, 33]

Il est donc convenu que la très grande majorité des mélanges de polymères est constituée de polymères immiscibles [30, 32]

Ces mélanges hétérogènes peuvent alors avoir différentes morphologies :

- Morphologie nodulaire : dispersion de gouttelettes sphériques dans une matrice.
- Morphologie fibrillaire : la phase dispersée se trouve sous la forme de fibres dans la matrice.
- Morphologie lamellaire : la phase dispersée étirée en lamelles, souvent orientée et

superposées.

- Morphologie co-continue : les deux polymères immiscibles forment chacun un réseau percolant dans le matériau.
- De ces morphologies dépendront les propriétés particulières du mélange

Les facteurs les plus importants qui affectent la morphologie des mélanges de polymères sont [29] :

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

Taylor, comme reporté par Willis et Al [29], a établi une expression pour décrire les dimensions des particules de la phase dispersée dans un mélange de polymères : La théorie est basée sur ce fait.

3.8 Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase. Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physicochimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface.

La miscibilité d'un mélange est liée à la variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m d'un système.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (3.1)$$

Où : ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement les variations de l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange.

L'approche thermodynamique la plus largement utilisée pour exprimer ΔG_m est la théorie de réseau de Flory-huggins (3.1) selon laquelle l'enthalpie libre ΔG_m par site, dans le cas d'un mélange binaire de constituants isomoléculaires, est donnée par :

$$\frac{\Delta G_m}{R T} = \frac{\Phi_1}{Z_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{Z_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12}(T) \Phi_1 \Phi_2 \quad (3.2)$$

Avec R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

Φ_1, Φ_2 Fractions volumiques des constituants 1 et 2

Z_1, Z_2 définis à partir des volumes molaires V_1 et V_2 des constituants 1 et 2 et du volume de référence V

$$Z_1 = \frac{V_1}{V R} \text{ et } Z_2 = \frac{V_2}{V R} \quad (3.3)$$

χ_{12} : Paramètre d'interaction binaire.

Le diagramme de phase énergie-composition d'un mélange de polymères présente trois courbes (figure 3.3).

- **Courbe A** : Cas de miscibilité totale.

Quelle que soit la composition du mélange, la variation de l'énergie libre du mélange est négative ($\Delta G_m < 0$) et la courbure est positive. Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante. Dans la relation 3.1, ΔS_m permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire et diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximativement : $\Delta G_m \sim \Delta H_m < 0$. Elle n'est valable que dans les cas très rares où l'attraction entre deux polymères différents est plus forte qu'entre deux polymères identiques ; ceci explique que deux polymères différents soient rarement miscibles [31].

- **Courbe B** : cas de miscibilité partielle.

Le mélange devient partiellement miscible (séparation de phases). Dans ce diagramme, la trajectoire présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion.

- **Courbe C** : cas de non miscibilité / immiscibilité totale.

Toutes les valeurs de ΔG_m sont positives. Ces courbes sont valables à une température et une pression données.

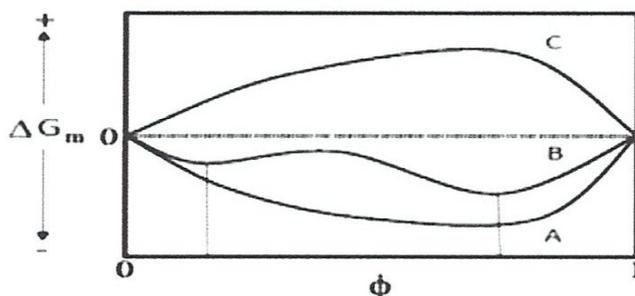


Figure 3.3 – Diagramme de phase enthalpie libre ΔG - composition d'un mélange de polymères [29, 31].

3.9 Compatibilisation des mélanges de polymères

La plus part des polymères sont non miscibles, et leurs mélanges correspondent souvent à des systèmes hétéro phases 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 [29].

3.10 Cristallisation des mélanges des polymères.

3.10.1 Définition

La cristallisation des polymères est un phénomène beaucoup plus complexe que celle des composés de faible poids moléculaire. La polydispersité, l'irrégularité de structure constituent autant d'impuretés qui se manifestent par de domaine de fusion élargis et de morphologie cristallines complexes et spécifiques [29].

3.10.2 Domaine d'état.

Les différents domaines d'état des matériaux polymères, qui régissent en grande partie leur comportement mécanique, sont déterminés par trois principaux paramètres : la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion ou de fluidification (T_f) et le taux de cristallinité (χ_c) [34].

Dans la phase amorphe (Figure 3.4a), les chaînes ont une forme de pelote statistique où il n'y a aucun ordre à longue distance. Dans la phase cristalline, les chaînes sont repliées sur elles-mêmes pour former des lamelles (Figure 3.4b et 3.4c). Avec les conditions normales de mise en forme, les polymères ne peuvent cristalliser totalement. Ils sont donc amorphes ou semi cristallins, avec un certain taux de cristallinité. Ce paramètre peut être présenté en fraction massique (χ_c) ou en volumique (v_c) :

$$\chi_c = \frac{M_c}{M}, \quad v_c = \frac{V_c}{V} \quad (3.4)$$

Où M et V sont la masse et le volume du polymère, M_c et V_c sont la masse et le volume des cristallites.

Dans les polymères semi-cristallins, les régions amorphes se situent entre les lamelles cristallines. Ces zones inter lamellaires sont constituées de boucles (Figure 3.4.b) et de chaînes de liaison (Figure 3.4.c). Les chaînes de liaison assurent une cohésion entre les différentes régions cristallines.

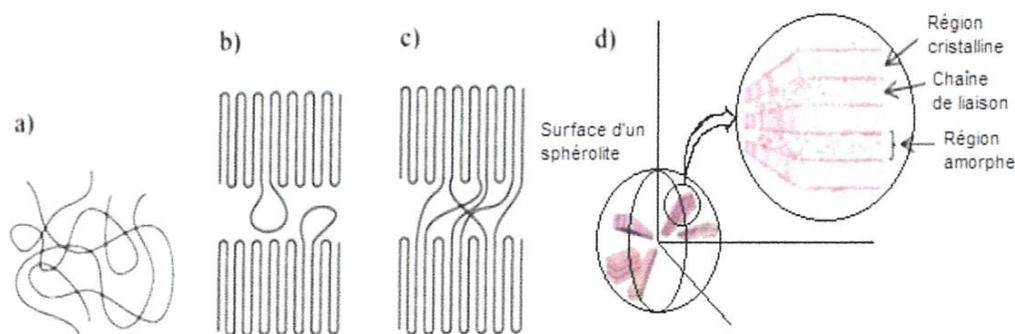


Figure 3.4 – a) Chaînes polymères amorphes, b) lamelles cristallines avec zone interlamellaire formée de boucles, c) lamelles cristallines avec zone interlamellaire amorphe formée de chaînes de liaison d) schématisation en trois dimensions d'un sphérolite [33]

La mobilité des zones amorphes est déterminée par la température de transition vitreuse (T_g).

Afin de comprendre cette transition, il est important d'introduire le concept de volume libre. Ce paramètre est le pourcentage d'espace libre entre les atomes par rapport au volume total (libre et occupé par les atomes). Lorsqu'il est inférieur à 2,5%, la mobilité des chaînes est restreinte par encombrement stérique. Ce paramètre augmente suite à une élévation de la température.

La T_g est la température à laquelle ce volume correspond à 2,5%, c'est-à-dire lorsque l'espace libre entre les atomes est suffisant pour permettre le mouvement individuel des chaînes. Ainsi, lorsque la température est inférieure à la T_g , les chaînes amorphes sont figées et peu mobiles, le polymère est alors à l'état vitreux.

Dans la situation inverse, lorsque $T < T_g$, les chaînes qui constituent les zones amorphes peuvent se mouvoir les unes par rapport aux autres. S'il y a un réseau qui assure un maintien de la structure (réticulation physique ou chimique), le polymère est alors à l'état caoutchoutique.

Quant aux régions cristallines, les transitions caractéristiques sont la cristallisation (T_c) et la fusion (T_f). La cristallisation d'un polymère comprend deux étapes : la germination et la croissance. Avec l'agitation thermique, quelques segments de chaîne peuvent s'aligner pour former des germes. Malgré l'énergie libre de cristallisation favorable, la tension interfaciale engendrée ne l'est pas. Ainsi, des germes se forment et se déforment jusqu'à une certaine taille critique où l'énergie libre de cristallisation compense pour la tension interfaciale créée.

Les germes stables ainsi formés favorisent l'alignement des chaînes adjacentes et il y a donc croissance des lamelles cristallines. Dans la majorité des procédés industriels de mise en œuvre, les lamelles cristallines croissent de manière radiale autour d'un germe pour former une superstructure sphérique appelée sphérolite .

La Figure 3.4.d montre une image schématisée d'un sphérolite en trois dimensions où l'on peut voir les régions cristallines et les zones inter lamellaires amorphes distribuées de manière radiale et la figure 3.5 agrandissement d'un sphérolite .

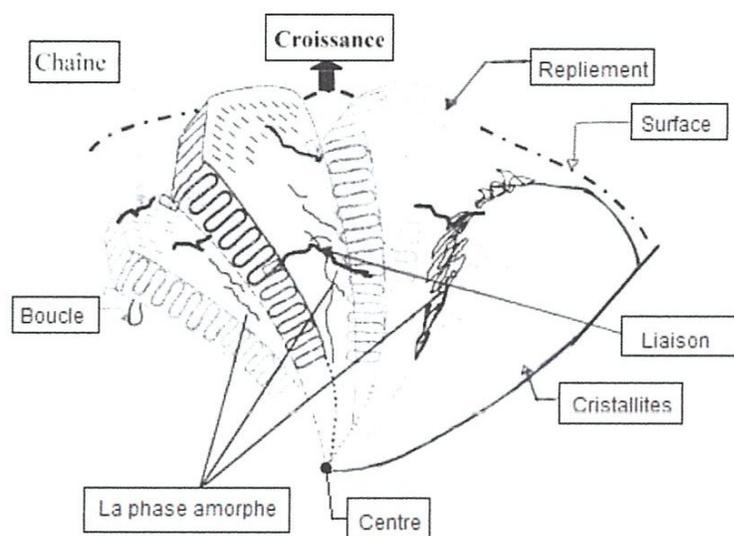


Figure 3.5 – Schéma d'un sphérolite [29]. (Agrandissement de la figure 3.4d)

3.11 Les équipements utilisés pour les mélanges des polymères

Un mélange idéal des polymères doit satisfaire certaines conditions [29] :

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

3.11.1 L'extrudeuse

Le principe de base du fonctionnement de l'extrudeuse est de transformer de façon continue un matériau thermoplastique en une forme particulière [29].

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

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

L'extrudeuse (figure 3.6 [29]) est constituée fondamentalement d'une vis d'Archimède tournant à l'intérieur d'un cylindre chauffé. Les granules thermoplastiques sont introduites

à travers une trémie d'alimentation et déplacées le long du cylindre par l'action de la vis. Au fur et à mesure que ces granules avancent dans la vis, elles fondent sous l'effet des parois chauffées et de la génération de la chaleur de frottement à l'intérieur du polymère fondu visqueux.

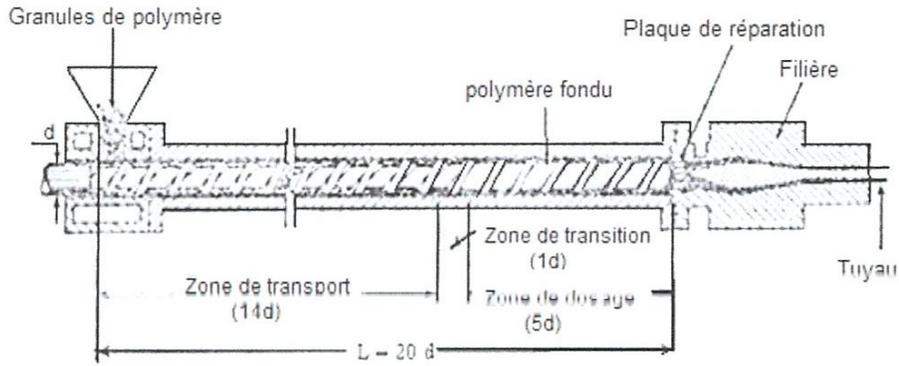


Figure 3.6 – Schéma d'une extrudeuse mono vis (fabrication des tuyaux)[29]

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 mélange âgé, 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.

3.11.2 Extrudeuse à double vis

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

1. *Extrudeuse à double vis contrarotatives* où les deux vis tournent en sens inverse. La matière est enfermée dans un espace sous forme d'un "C". Elle subit un broyage très

fort en passant par la ligne de contact des vis. Cette action contribue à l'homogénéisation des produits extrudés.

2. *Extrudeuse à double vis co-rotatives* où les deux vis tournent dans le même sens. La matière s'écoule dans un espace sous forme d'un "8", et subit un malaxage très important.

Les extrudeuses à double vis (figure 3.7) [29] sont les plus utilisés actuellement pour le mélange des polymères.

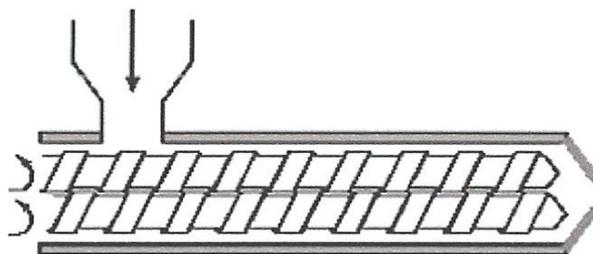


Figure 3.7 – Extrudeuse à double vis [29]

3.11.3 Plastographe Brabender.

Le **Plastographe Brabender** (figure 3.8), est un rhéomètre à couple de torsion, utilisé pour l'étude du comportement rhéologique des polymères.

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

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

Le plastographe Brabender est le plus approprié pour notre étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y a deux rotors d'une forme bien spécifique de type "roller blades" reliés à un moteur ce dernier peut osciller sur son propre axe. Une température de traitement de 210 °C, et une vitesse de rotation de 70 tr/min sont utilisées pour déterminer le temps de fusion et de dégradation [21].



Figure 3.8 – Plastographe de type Brabender [21].

3.12 conclusion

Dans ce chapitre, le mélange de ces deux polymères PLA et PMMA a donné des nouveaux matériaux possédant des caractéristiques intéressantes et améliorées par rapport aux composés pris séparément.

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

Chapitre 4

Matériaux d'étude et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, nous nous attacherons à présenter, dans un premier temps, les différentes techniques de caractérisation des matériaux polymères. Ensuite, nous présenterons les matériaux à étudier, les méthodes de préparation.

4.1 Les méthodes d'analyse thermique.

4.1.1 Introduction

L'analyse thermique est définie comme un groupe de méthodes par les quelles les propriétés physiques ou chimiques d'une substance, d'un mélange et /ou réactif sont mesurées comme une fonction de la température ou du temps pendant que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée [35].

Le programme peut prévoir le réchauffement où le refroidissement, où bien le maintien de la température constante (isothermique), où encore n'importe quelle séquence de ces derniers.

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 le 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 [36].

Les méthodes thermiques sont des techniques multi-composantes et comprennent l'analyse thermique simple, l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, et la calorimétrie de balayage différentielle, (tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Classification des techniques d'analyses thermiques. [35]

Techniques	Propriétés physiques mesurées
Analyse thermique directe	Température
Analyse thermique différentielle	Température
Calorimétrie à flux thermique	Enthalpie
Thermogravimétrie	Masse
Variation de masse isobare	Masse
Détection des gaz émis	Masse
Analyse thermique émanant	Masse
Analyse thermomécanique	Caractéristiques mécaniques
Thermoélectrométrie	Caractéristiques électriques
Thermooptométrie	Caractéristiques optiques
Thermomagnétométrie	Caractéristiques magnétiques
Thermoacoustimétrie	Caractéristiques acoustiques
Thermosonimétrie	Caractéristiques acoustiques

Trois techniques seront utilisées dans ce travail :

- Analyse calorimétrique différentielle, ACD (DSC : differential scanning calorimetry)
- Analyse thermogravimétriques, ATG
- Analyse thermique différentielle, ATD (DTA : differential thermal analysis)

4.1.2 Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

L'analyse enthalpique différentielle, ou calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique très utilisée.

a. Définition

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Cette technique sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand est chauffé [37, 38]

Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système. [39]

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un

calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses.

La DSC est largement utilisée en milieu industriel comme un instrument de contrôle de la qualité en raison de son applicabilité dans l'évaluation de la pureté d'échantillons ou dans l'étude du durcissement de polymères. [39]

b. Principe

Il y a deux récipients. Dans l'un des deux, le récipient témoin, on met l'échantillon. L'autre, qu'on laisse vide, est le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à une vitesse d'échauffement. 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.

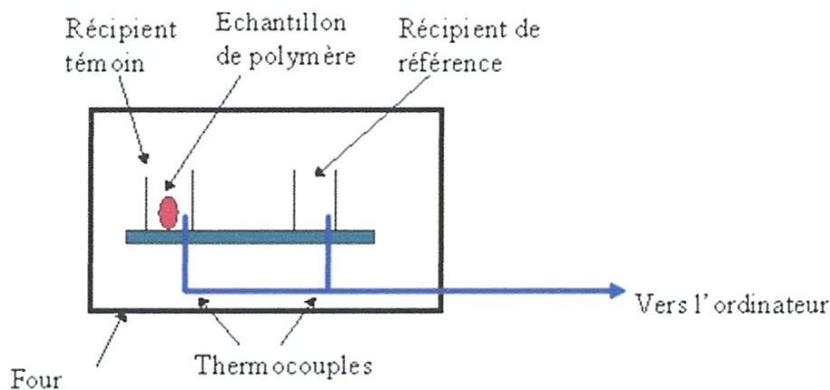


Figure 4.1 – Schéma de principe du DSC [37, 38]

c. Explication de la courbe de DSC obtenue

Elle permet de déterminer les transitions de phase :

- la température de transition vitreuse (T_g) des polymères, des verres métalliques et des liquides ioniques ;
- les températures de fusion et de cristallisation ;

- les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

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.

La température de transition vitreuse : Lorsque nous chauffons un échantillon un petit peu plus, après une certaine température, notre tracé se décalera soudainement vers le bas, figure 4.2 :

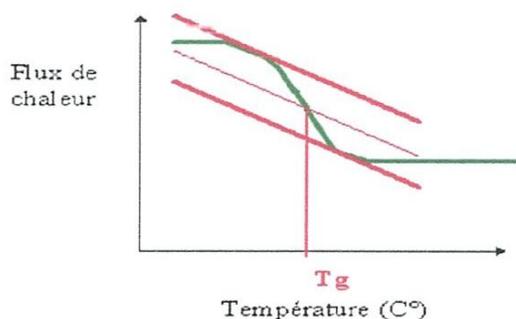


Figure 4.2 – Température de transition vitreuse T_g , [37]

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.

La température de cristallisation Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères sont très mobiles. Ils s'agitent et se tortillent, ne restent jamais en position très longtemps.

Quand les polymères atteignent la bonne température, ils ont gagné assez d'énergie pour entrer dans des arrangements très ordonnés que nous appelons des cristaux.

Quand les polymères se transforment en ces arrangements cristallins, ils expulsent de la chaleur, que le thermocouple du récipient témoin peut mesurer. Cette augmentation du flux de chaleur se voit très bien sur la courbe du flux de chaleur en fonction de la température.

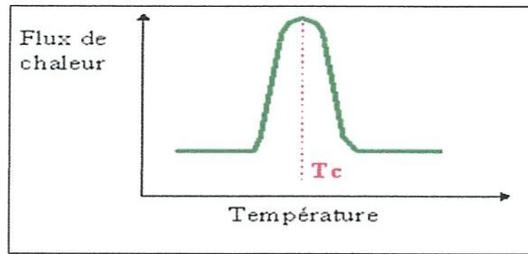


Figure 4.3 – La température de cristallisation T_c , [37]

La température de fusion : La chaleur peut permettre à des cristaux de se former dans un polymère, mais trop de chaleur peut conduire à leur démantèlement. Si on continue à chauffer le polymère après son point de cristallisation T_c , on atteindra peut être une autre transition thermique appelée fusion.

Quand on atteint 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. Cette transition se voit bien sur la courbe du DSC.

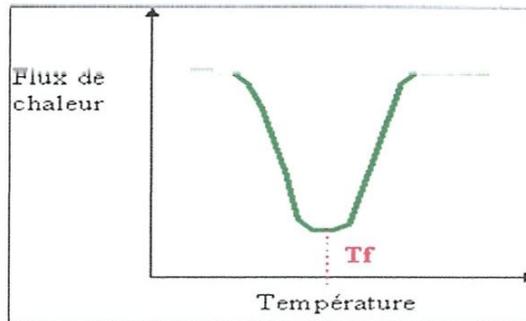


Figure 4.4 – La température de fusion T_f , [37]

Une courbe du DSC peut être sous la forme suivante :

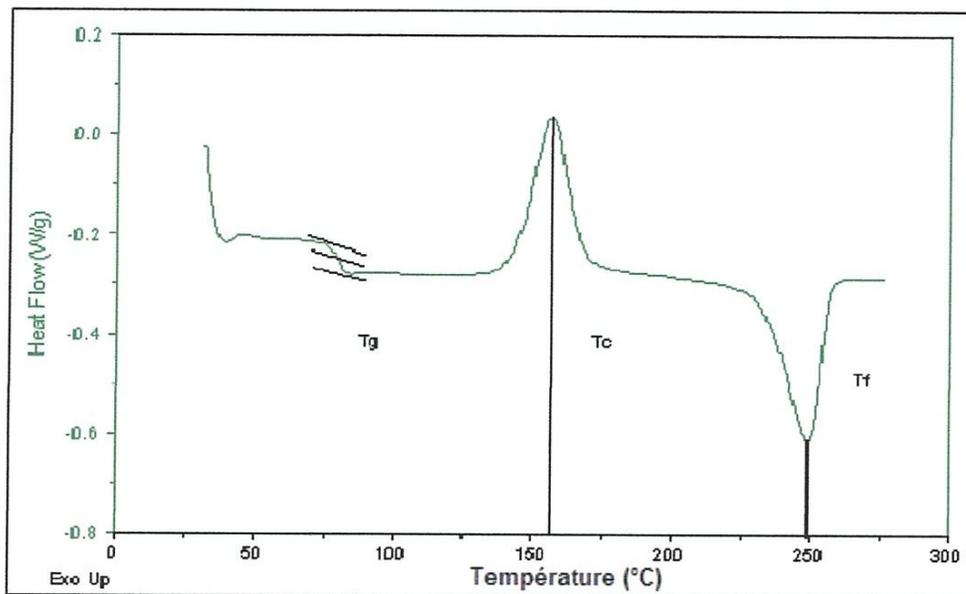


Figure 4.5 – Une courbe DSC , [37]

Taux de cristallinité : Le taux de cristallinité χ_c correspond au rapport entre l'enthalpie de fusion du polymère ΔH_f (aire sous le pic endothermique de fusion) et celle du cristal ΔH_f^0 [40]

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (4.1)$$

La 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. La courbe ressemblera à la figure 4.6 :

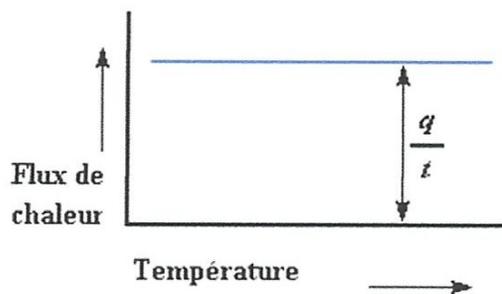


Figure 4.6 – Flux de chaleur en fonction de la température [37]

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 .

$$\frac{\text{Chaleur}}{\text{Temps}} = \frac{q}{t} = \text{Flux de chaleur}$$
$$\frac{\text{Augmentation de la température}}{\text{Temps}} = \frac{\Delta T}{t} = \text{Vitesse de Chauffage}$$

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.

d. Les avantages

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) présente les avantages suivants :

- La disponibilité du matériel sur le plan commercial est certainement l'aspect positif le plus souvent avancé.
- La calorimétrie offre un domaine de température de travail très large. Les autres techniques font généralement appel, pour un tel domaine, à plusieurs appareils. D'autres part, les mesures peuvent être effectuées aussi en descente qu'en montée de température.
- Un autre avantage important de la calorimétrie tient dans la faible quantité d'échantillon nécessaire (très inférieur au cm^3). Cet argument peut être décisif pour le choix de cette technique. Enfin, sur le plan pratique, la calorimétrie apparaît comme étant de mise en œuvre très rapide. [35]

e. Les inconvénients

La plupart des inconvénients de l'DSC sont nés des avantages précédemment cités. Sa facilité de mise en œuvre entraîne trop souvent une utilisation sans connaissance de ses principes. [35]

4.1.3 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Bien que la thermogravimétrie soit originalement développée par Honda en 1915 [36], son application pour la caractérisation des polymères n'a débuté que vers 1948. Durant les 20 ans passés, des progrès en instrumentation, techniques et interprétation ont fait de l'ATG une technique largement appliquée, spécialement pour l'étude de la stabilité thermique des polymères [36].

a. Définition

L'Analyse thermogravimétrique ou thermogravimétrie (ATG) est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique, en fonction de la température et (ou) du temps. [41].

La perte de masse due à la formation de produits volatils après la dégradation du polymère à haute température est mesurée en fonction de la température ou du temps, afin de calculer la vitesse de perte de masse (DTG).[42]

b. But

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 : [35]

- Les températures de décomposition,
- Vies de produit.
- Les courbes ATG peuvent fournir de nombreuses informations relatives aux réactions chimiques :thermodynamique/cinétique, mécanismes, produits intermédiaires et finaux, etc. [41]
- Elles fournissent aussi des informations sur la stabilité thermique des matériaux [41].
- L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour la compréhension de la dégradation thermique (Taux de dégradation) des échantillons à différentes structures et l'étude de différentes étapes de décompositions.

La stabilité d'un polymère peut être évaluée avec l'augmentation de la perte en masse à chaque étape de dégradation thermique et peut être déterminée quantitativement.

c. Appareillage

L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision, placée dans un four à température programmée 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. La figure 4.7 représente une courbe TG typique

1. Les segments horizontaux (plateaux) correspondent à des régions où il n'y a pas de perte de masse de l'échantillon.
2. Les segments courbes correspondent à des régions où interviennent des pertes de masse.

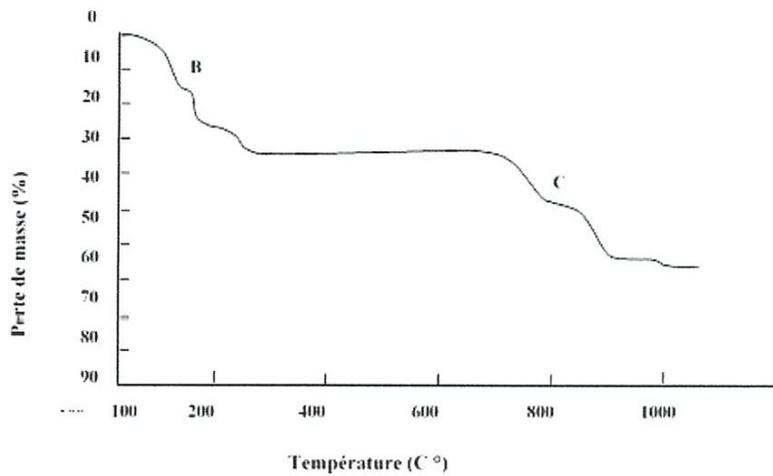


Figure 4.7 – Courbe TG typique [35]

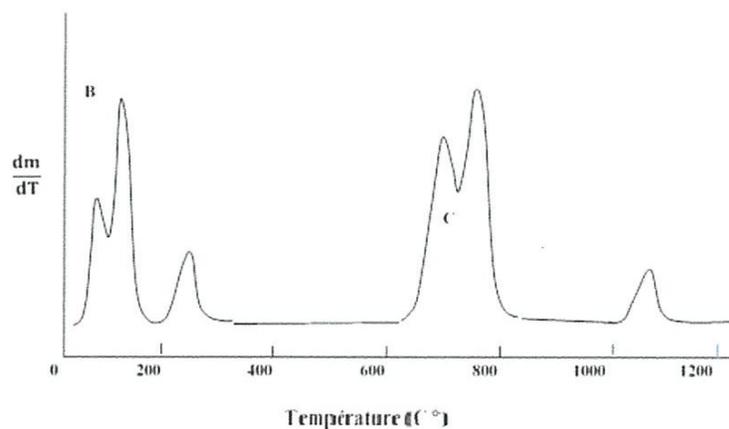


Figure 4.8 – Exemple de courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) [35]

Si l'on trace la dérivée (dm/dt) en fonction de la température, on obtient une courbe TG dérivée (figure 4.8). 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'inflexion sur la courbe TG, c'est-à-dire un changement de pente. Les inflexions B et C peuvent suggérer la formation des composés intermédiaires. [35].

4.1.4 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD a été imaginée par Roberts-Austen en 1899 [43]. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température (T) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié.

a. Principe de l'ATD

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. [44]

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.

b. 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 [44].

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.

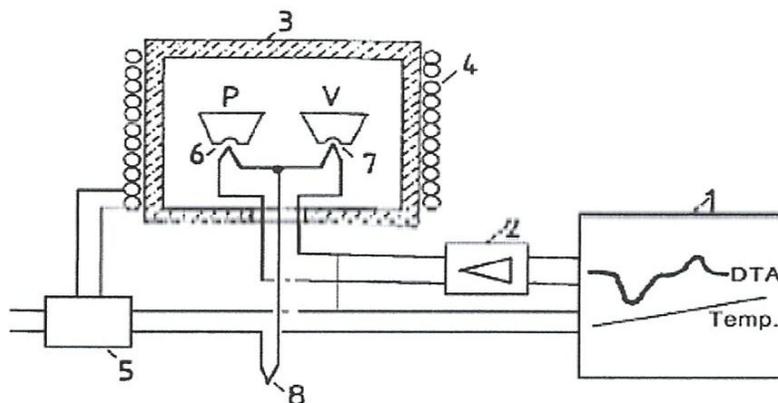


Figure 4.9 – Diagramme d'ensemble d'un appareil d'ATD. [44]

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.

c. 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) [44].

4.2 Matériaux de l'étude

Les produits que nous avons utilisés sont :

- Le Poly (L,L-acide lactique)¹, ci-après dénommé PLLA a été aimablement fourni par NatureWorks (grade 4032D, isomère d < 2%, $M_n = 123000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 218000 \text{ g.mol}^{-1}$).



Figure 4.10 – Nature Works PLA granule.

- Le poly (méthacrylate de méthyle)¹, ci-après dénommé PMMA, à été fourni par Evonik (8N de qualité, $M_n = 52000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 97\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$, teneur 8N, $M_n = 37\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w = 92\ 000 \text{ g.mol}^{-1}$). Suivant sa fiche technique, ses caractéristiques sont présentées dans l'annexe.



Figure 4.11 – Le PMMA.

1. Laboratoire des polymères et composite, université de Mons, Dirigé par le Prof. Philippe Dubois.

- Bis (2,4-di-t-butyl-phényl) pentaérythritol-diphosphite, Ultrinox 626A², fourni par GE Specialty Chemicals a été choisi en tant que stabilisant thermique et utilisé à 0,3% dans tous les mélanges.



Figure 4.12 – L'Ultrinox 626A

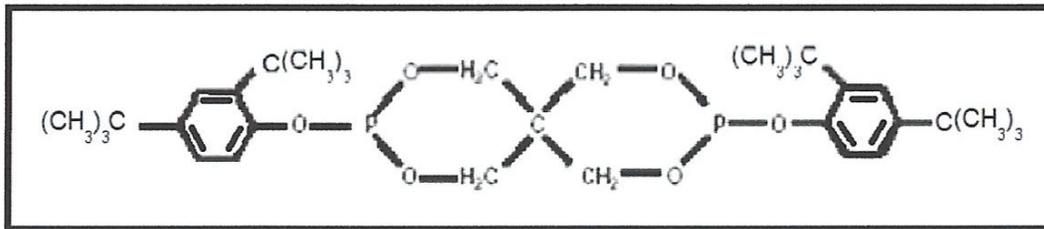


Figure 4.13 – Structure de l'Ultrinox 626A

L'ajout de stabilisant thermique (Ultrinox) favorise la diminution de la dégradation des mélanges PLA/PMMA par rapport au mélanges sans Ultrinox [21], et cela présentera un avantage non négligeable au niveau des applications industrielles de ces matériaux.

4.3 Préparation des mélanges polymères

Pour toutes les préparations du mélange PLA/PMMA, une quantité de 56 g du mélange a été introduit à différents pourcentages dans un plastographe " Brabender " qui est le plus approprié pour cette étude.

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

2. Laboratoire des polymères et composite, université de Mons, Dirigé par le Prof. Philippe Dubois.

Avant chaque mélange en phase fondue, le PLLA et le PMMA ont été séchés pendant une nuit à 60 °C, et Utranox 626A a été séché pendant une nuit à 25 ° C, pour réduire au minimum la teneur en eau de chaque composant et d'éviter toute dégradation excessive sur le traitement ultérieur.

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

Dans notre travail une masse totale de 56 g a été choisie et mise en place dans la chambre réactionnelle du plastographe, qui a un volume de 55 cm³, à 210 ° C pendant 7 minutes à 70 tours par minute (rpm) mais il a été effectuée à 30 tours par minute pendant les 3 premières minutes afin d'éviter toute augmentation excessive du couple lors de la fusion.

Six formulations ont été préparées (100% PLLA, 80% PLLA/20 %PMMA, 60% PLLA/40% PMMA, 40% PLLA/60% PMMA, 20% PLLA/80% PMMA, et 100% PMMA). Ces formulations ont été préparées avec 0.3% d'Ultranox.

Toutes ces formulations ont également été traitées dans des conditions similaires. Le tableau suivant résume le contenu des formulations préparées ainsi que la quantité des matières introduit. Tous les pourcentages sont donnés en % en poids.

Tableau 4.2 – Les différentes quantités du mélange PLA/PMMA avec 0,3 d'ultranox

Formulation du mélange PLA/PMMA	La masse du PLA (g)	La masse du PMMA (g)	La masse d'Ultranox (g)
100/0	55.83	-	0.17
80/20	44.7	11.13	0.17
60/40	33.5	22.33	0.17
40/60	22,33	33,5	0.17
20/80	11,13	44,7	0.17
0/100	-	55.83	0.17

4.4 Plan de travail

Notre travail est résumé dans l'organigramme suivant. :

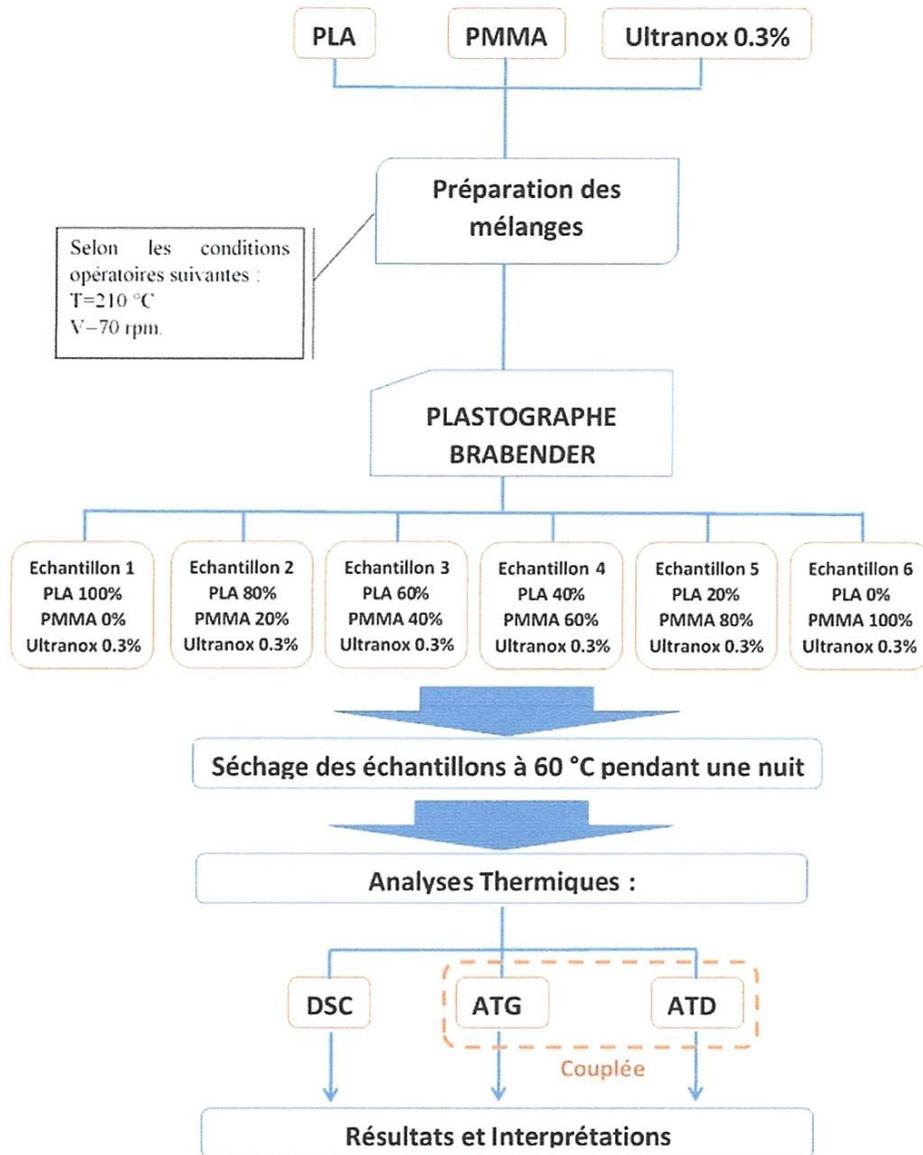


Figure 4.14 – Organigramme représentatif des étapes du travail

4.5 Conclusion

L'analyse thermique regroupe l'ensemble des techniques permettant la mesure d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température, lorsque cette substance est soumise à une variation contrôlée de température.

Cette méthode essentiellement quantitative fournit des informations sur tous les transferts de matière entre un échantillon et le milieu environnement, qu'ils soient d'origine chimique ou physique.

L'utilisation des petits échantillons minimise les gradients thermiques et permet d'avoir des réactions proches de l'équilibre thermodynamique. Cette technique est particulièrement bien adaptée à la mesure des cinétiques de réaction. [35]

Les différents composés issus des mélanges du PLA et PMMA seront analysés et caractérisés dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Résultats et Interprétations

5.1 Caractérisation des formulations

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés thermiques des échantillons qui ont été élaborés précédemment. Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques :

- l'analyse calorimétrique différentielle à balayage DSC, pour évaluer le taux de cristallinité et les températures de transition de premier ordre (fusion T_f , cristallisation T_c) et de second ordre (transition vitreuse T_g)
- l'analyse thermogravimétrique ATG couplée avec ATD, pour déterminer notamment la perte ou le gain de masse de nos échantillons.

Avant d'entrer dans les discussions, nous revenons brièvement sur quelques notions essentielles - qui ont été décrit dans le chapitre 04 - à la compréhension de nos résultats.

5.1.1 La transition vitreuse

La transition vitreuse est la zone de température qui sépare l'état vitreux de l'état caoutchoutique d'un matériau polymère. Dans cette zone, les propriétés du polymère dépendent largement de la masse moléculaire et du taux de cristallinité du fait d'une variation importante du volume libre.

5.1.2 La fusion

La fusion représente le phénomène pour lequel les phases solide et liquide coexistent en équilibre. Elle correspond à une caractéristique physique constante pour chaque polymère. Lors de la fusion, les cristaux absorbent de l'énergie (phénomène endothermique) et cette énergie correspond à l'enthalpie de fusion (ΔH_f).

Le taux de cristallinité des polymères χ_c (%) est déterminé à partir de leur enthalpie de fusion. L'expression permettant de l'évaluer est la suivante :

$$\chi_c(\%) = 100 * (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \quad (5.1)$$

ΔH_f^0 : enthalpie spécifique de fusion du cristal parfait (valeur tirée de la littérature).

ΔH_f : enthalpie spécifique de fusion du polymère, déterminée par intégration du pic de fusion

5.1.3 La cristallisation

La cristallisation, comme la fusion, est un phénomène étroitement lié à l'arrangement ordonné des macromolécules et a lieu à une température supérieure à celle de transition vitreuse.

5.2 Caractérisation par analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les analyses calorimétriques ont été effectuées par un calorimètre *Labsys_{evo}* (Figure 5.1 [44]) au sein de **laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux (LAIGM)** à Guelma, l'appareil est piloté par un microordinateur et équipé du logiciel appelé *calisto processing*. La calibration en température et en l'enthalpie est réalisée au moyen d'un matériau étalon d'indium par exemple dont la température de début de fusion et l'enthalpie de fusion sont connus avec une bonne précision.



Figure 5.1 – un calorimètre *Labsys_{evo}*

Les échantillons ont été étudiés sur un intervalle de température compris entre 27°C et 220°C. Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été fixées à 10°C/min.

Avant chaque essai DSC tous les échantillons ont été séchés dans une étuve pendant une nuit à 60 °C. Afin d'éliminer l'eau résiduelle.

5.2.1 Préparation de l'expérimentation

Après avoir choisi le creuset ; le choix de la nature de creuset dépend de l'échantillon à analyser et du type d'essai à réaliser, dans notre cas le creuset est en aluminium, il est utilisable jusqu'à 500°C pour l'analyse des matériaux polymères, des matériaux organiques...)

- Tout d'abord mettre en service l'appareil en actionnant à l'interrupteur à l'arrière,
- On relève le four en actionnant simultanément l'interrupteur et la sécurité sur les cotés
- Mettre on service l'ordinateur
- Chaque essai est réalisé sur quelques milligrammes de chaque échantillon environ de 15mg, on mesurant le creuset en aluminium vide puis on tare la balance analytique (Sartorius Max 220g, d=0,1mg), après on met l'échantillon dans le creuset est on fait la mesure de la masse.
- Mettre en place les creusets ; mesure à l'avant et référence à l'arrière
- Abaisser le four en actionnant simultanément l'interrupteur et la sécurité sur les côtés.
- Utilisation d'un gaz inerte (azote) . le four est balayés par un flux d'azote gazeux afin de pouvoir travailler sous atmosphère inerte dans le but d'homogénéiser la température, chasser l'air et de minimiser ainsi les phénomènes de dégradation des polymères.
- Lancer le programme en fixant les conditions expérimentales : les échantillons subissent un cycle thermique à une vitesse de 10°C/min, à une température de 220°C et un refroidissement à la même vitesse jusqu'à 27°C. Sous atmosphère d'azote
- Circulation d'eau de refroidissement afin de limiter les parties chaudes.

5.2.2 Résultats et discussions

Les différents thermogrammes obtenus pour le PLA et le PMMA et les mélanges PLA/PMMA à différents pourcentages respectivement : 80%/20%, 60%/40%, 40%/60%, 20%/80% ont été enregistrés à l'aide d'un Calorimètre DSC *Labsys_{evo}*.

Les figures 5.2–5.8 présentent la variation du flux de chaleur en fonction de la température des six échantillons qui ont été analysés.

En calorimétrie, 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'air sous le pic.

De même pour la cristallisation en condition non isotherme la T_c est directement

déterminée à partir du sommet du pic et l'enthalpie de cristallisation à partir de l'aire sous le pic .

L'analyse de PLA +0.3 Ultranox, présente une température de transition vitreuse $T_g = 60,93^{\circ}C$.

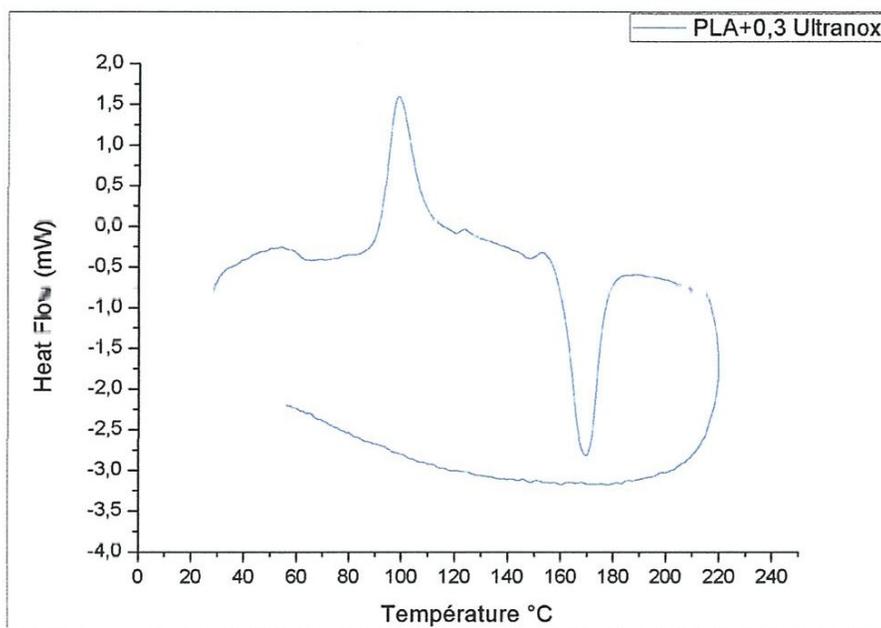


Figure 5.2 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PLA +0,3 Ultranox

La figure 5.2 présent un large pic exothermique de cristallisation autour de $98,8^{\circ}C$ suivi d'un deuxième pic endothermique de fusion situé à la température $T_f = 169,7^{\circ}C$.

L'analyse de la courbe montre aussi qu'il s'agit d'un polymère semi-cristallin, donc on peut dire que le PLA est un polymère semi-cristallin.

En plus, lors du cycle de refroidissement de l'échantillon, aucune température de cristallisation n'a été observée sur la courbe DSC.

5.2.3 Détermination de l'enthalpie de fusion pour le PLA+0,3 ultranox

Dans le cas du PLA, les observations expérimentales montrent qu'il existe plusieurs valeurs de l'enthalpie de fusion de PLA 100% cristalin. ΔH_f^0 varie entre 81.3 et 148 J/g [45].

Fischer et al.[45] ont annoncé que l'enthalpie de fusion varie entre 81.3 et 93 J/g.

En revanche, Sarasua et al. [45] trouvent une valeur de 106 J/g.

Dans notre étude, nous avons choisi la valeur de 93 J/g qui est la plus utilisée dans la littérature.

Le tableau 5.1 regroupe les valeurs des ΔH_f^0 déterminées par différents auteurs :

Tableau 5.1 – Enthalpie de fusion du PLA 100% cristallin selon différents auteurs

	Fischer et al.	Sarasun et al.	Cohn et al.
ΔH_f^0	81.3 - 93 J/g	106 J/g	148 J/g

En se basant sur la valeur présente de l'enthalpie, nous avons trouvé que le taux de cristallinité du PLA est d'environ $\chi = 11.44\%$.

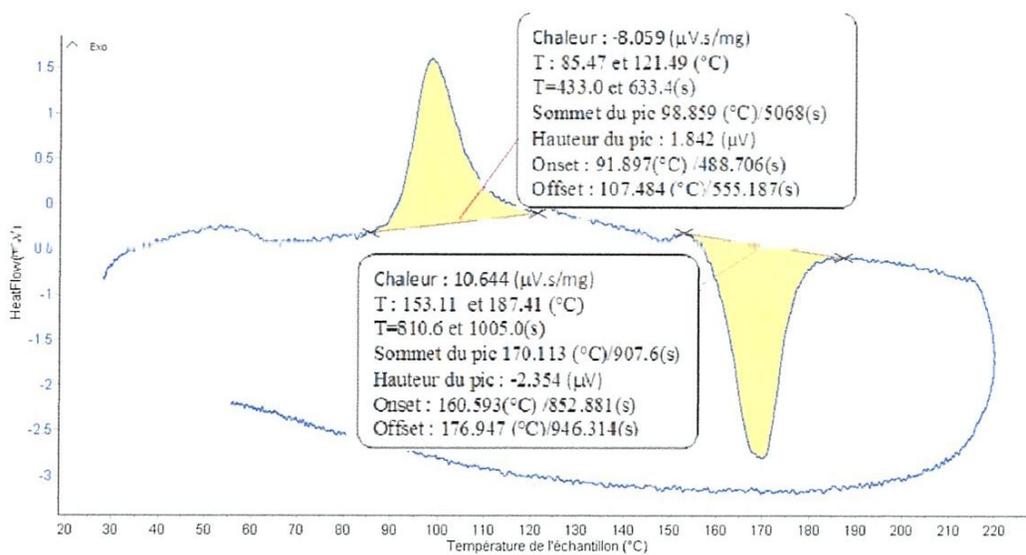


Figure 5.3 – Détermination de l'enthalpie de fusion pour le PLA + 0,3 Ultranox

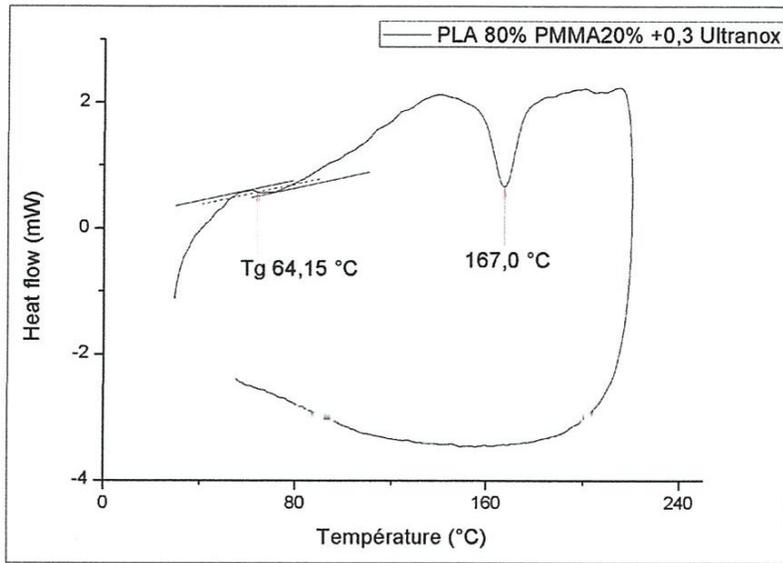


Figure 5.4 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA80% PMMA20% +0,3 Ultranox

La variation du flux de chaleur en fonction de la température pour le mélanges PLA 80%/PMMA20% est présentée dans la figure 5.4. La courbe présente une température de transition vitreuse $T_g = 64,1\text{ °C}$, et une température de fusion $T_f = 167,0\text{ °C}$, mais elle ne présente pas de température de cristallisation.

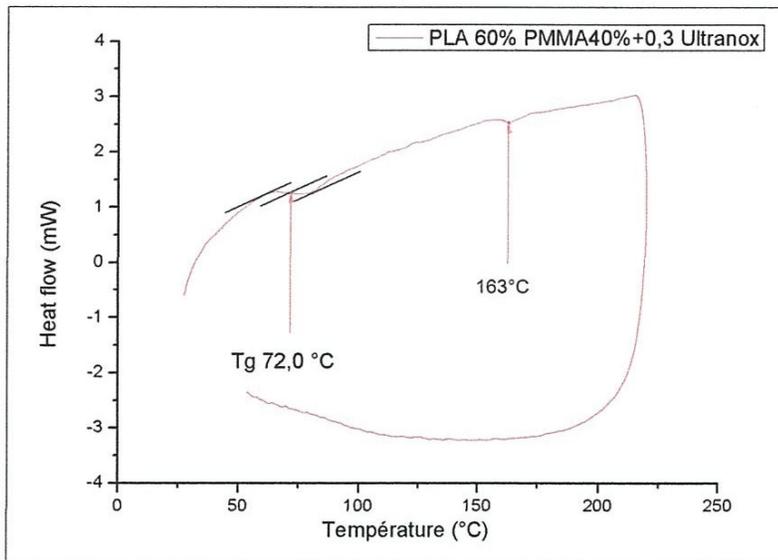


Figure 5.5 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA60% PMMA40% +0,3 Ultranox

Dans le cas de mélange PLA 60% PMMA 40% + 0.3% Ultranox, la courbe (figure 5.5) montre que ce mélange présente une température de transition vitreuse $T_g = 72,0^{\circ}C$. Elle présente aussi un petit pic endothermique qui correspond à la température de fusion $T_f = 163^{\circ}C$. Mais ne présente pas de température de cristallisation.

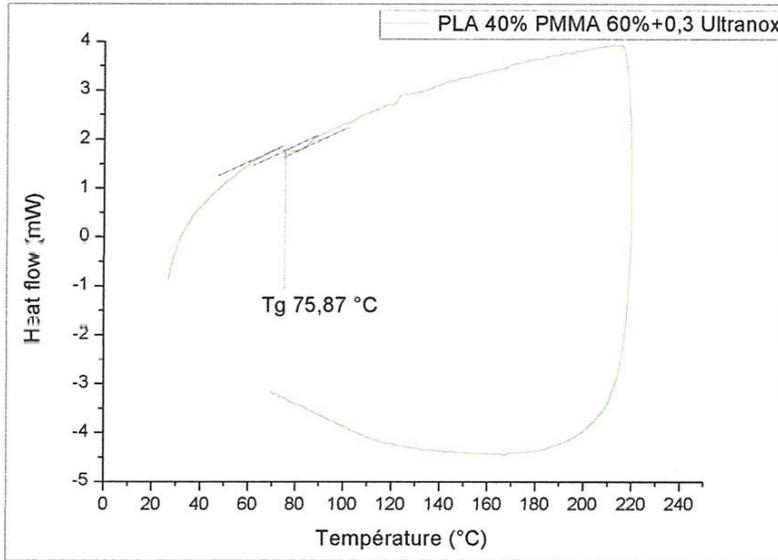


Figure 5.6 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA40% PMMA60% +0,3 Ultranox

Pour le mélange PLA40%/PMMA60% + 0.3% Ultranox, la courbe (figure 5.6) présente une température de transition vitreuse $T_g = 75,87^{\circ}C$, mais elle ne présente pas de température de cristallisation ni de température de fusion.

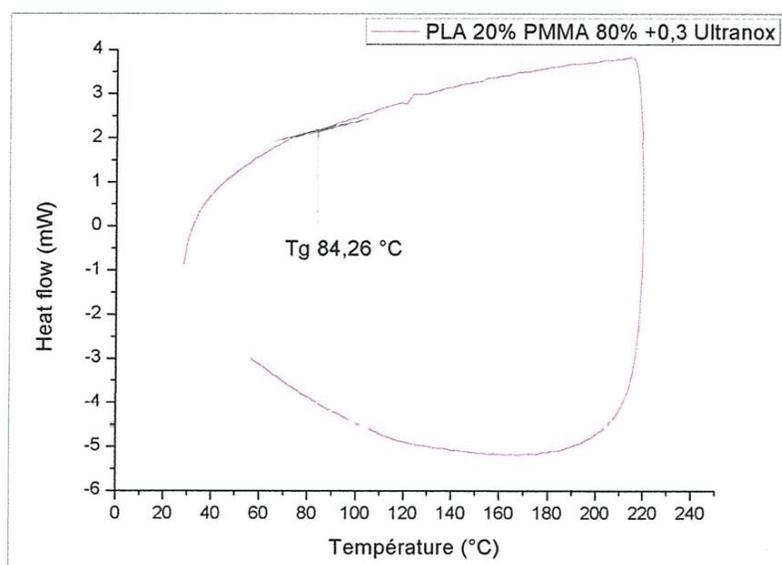


Figure 5.7 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température du mélange PLA20% PMMA80% +0,3 Ultranox

Pour le dernier mélange PLA20%/PMMA80%, la courbe (figure 5.7) présente uniquement une température de transition vitreuse $T_g = 84,26\text{ °C}$.

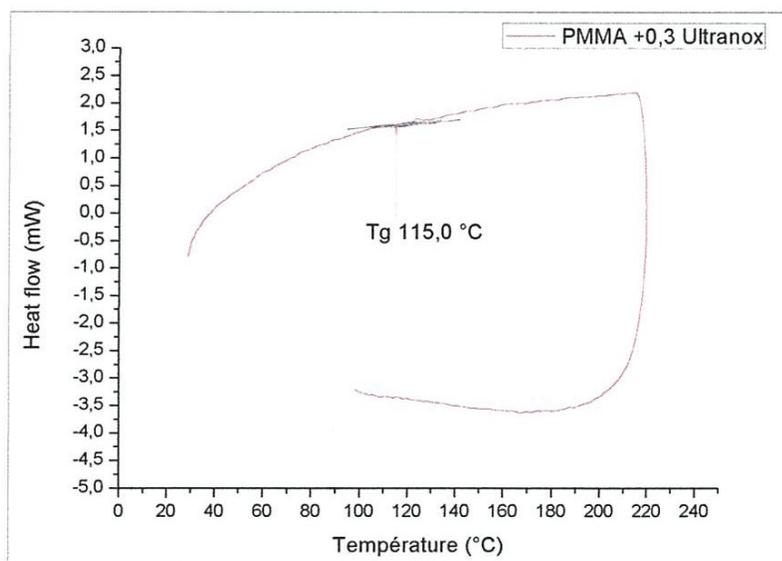


Figure 5.8 – Variation du flux de chaleur en fonction de la température du PMMA +0,3 Ultranox

Nous avons aussi étudié, la variation du flux de chaleur en fonction de la température du PMMA. Les résultats obtenus sont représenté sur la figure 5.8.

On peut observer facilement que la courbe présente une température de vitreuse $T_g = 115^\circ\text{C}$. En revanche, elle ne présente pas de température de cristallisation ni de température de fusion, c'est le cas des polymères complètement amorphes.

Les valeurs des températures des transitions sont représentées dans le tableau 5.2 suivant :

Tableau 5.2 – les propriétés thermiques et le taux de cristallinité du PLA, PMMA et ses mélanges

ECHANTILLON	PLA (POID) %	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	χ_C
100/0	100	60,93	98,8	169,7	10,644	11,44%
80/20	80	64,1	-	167,0	6,343	6,82%
60/40	60	72,0	-	163	0,159	0,17%
40/60	40	75,87	-	-	-	-
20/80	20	84,26	-	-	-	-
0/100	0	115	-	-	-	-

L'ajout de PMMA dans la matrice de PLA, augmente la température de transition vitreuse T_g du PLA à partir de $60,93^\circ\text{C}$ à $84,26^\circ\text{C}$, lorsque le pourcentage de PMMA passe de 20% à 80%. Cela indique que le dopage du PLA par le PMMA améliore la température de transition vitreuse T_g .

L'augmentation de la T_g du PLA est l'indication d'interaction entre le Polylactique (PLA) et le Polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

En plus, les température de fusions pour les deux mélanges (PLA80%/PMMA%20 et PLA%60/PMMA%40) sont respectivement $167,0^\circ\text{C}$ et 163°C . En même temps les deux échantillons ne présentent pas des températures de cristallisation.

Les mélanges PLA%40/PMMA%60, PLA%20/PMMA%80 respectivement ne présentent pas de température de cristallisation et de fusion, donc les deux mélanges sont complètement amorphe comme le PMMA.

En générale, le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes décrites précédemment.

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).

L'existence d'une seule T_g indique que le mélange est miscible (le PMMA est dispersé dans la phase continue du PLA) tandis que plusieurs T_g sur un thermogramme indiquent une séparation de phase.

La DSC est une méthode qui permet de fournir des informations qualitatives et quantitatives sur les effets de la chaleur sur nos différents échantillons. Et aussi permet d'évaluer le taux de cristallinité et les températures de transitions tel que la T_g , T_c et T_f .

5.3 Caractérisation par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.

5.3.1 ATG/ATD couplée

L'analyse thermique thermogravimétrique ne fournit que la variation de masse de l'échantillon, tandis que la technique couplée analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATG/ATD) nous permet d'étudier simultanément les effets thermiques et l'évolution de la masse d'échantillon soumis aux mêmes conditions opératoires (température et pression).

En couplant l'Analyse Thermique différentielle (ATD) à la mesure Thermogravimétrique (ATG), nous avons étudié six échantillons, les résultats obtenus sont représentés sur les figures 5.12-5.17.

5.3.2 Matériel utilisé

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ont été réalisées à l'unité de recherche **Matériaux, Procédés et Environnement UR/MPE** sis à l'université de Boumerdès. L'appareil utilisé pour l'analyse des échantillons est de type ATG NETZSCH STA 409 PC Luxx. (Figure 5.9).



Figure 5.9 – La NETZSCH - STA 409 PC Luxx

Cet appareil se dispose de deux plage de masse : 1 mg et 100 mg et peut atteindre jusqu'à 1600°C avec différentes vitesse de chauffage peut aller jusqu'au 50°C/min.

5.3.3 Dispositif de mesure :

L'appareil utilisé est composé :

- D'un générateur.
- Un débitmètre qui assure l'arrivé et réglé les débits des gaz utilisés, azote comme gaz de protection et l'argon pour effectuer des analyses sans oxydation.
- Un micro-ordinateur intégré avec logiciel qui traduit les flux de chaleur en signal calorimétrique sous forme d'un thermo grammc.
- Un refroidisseur qui permet de remettre la température à l'état ambiante à courte période pour effectuer d'autre analyse.
- Un bloc thermostaté c'est la partie dans laquelle s'effectue la mesure contient les éléments principaux suivant :(Figure 5.10)

1. La tête de mesure : est une partie essentielle de l'appareillage, elle est constituée d'une enceinte dans laquelle la température peut varier de façon programmée (croissante, décroissante, constante).
2. Le creuset (capsule) fermé ou non, en alumine Al_2O_3 ou en aluminium (Figure 5.11), contient l'échantillon à étudier. Dans une mesure différentielle un second creuset fait face à ce dernier et contient la référence ou bien vide (inerte thermiquement).
3. Un thermocouple qui permet de mesurer la température de l'échantillon et la température de référence ou la différence en fonction du temps ou de la température de four.
4. Une microbalance intégrée est sous atmosphère inerte pour empêcher tous les gaz réactifs utilisés qui peuvent pénétrer dans l'enceinte du module de pesée.

La perte de poids de l'échantillon durant l'essai est calculée de façon suivante :

$$\%TG = \frac{m_T - m_i}{m_i} .100\% \quad (5.2)$$

Avec m_T : la masse à une température donnée durant l'essai et m_i la masse initiale avant le test ATG.

5.3.4 Protocole utilisé

Les différents échantillons de PLA et PMMA et ses mélanges ont été caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplée, sous un gaz inerte (l'azote).

5.3.5 Résultats et discussions

Les analyses thermiques différentielles couplées à des thermogravimétries, sont effectuées avec une montée en température de 10 ° C/min sous un balayage d'azote jusqu'à 220 ° C.

Les différents thermogrammes obtenus représentent l'évolution de la perte de masse en fonction de la température de six échantillons sont rapportés sur les figures 5.12–5.17.

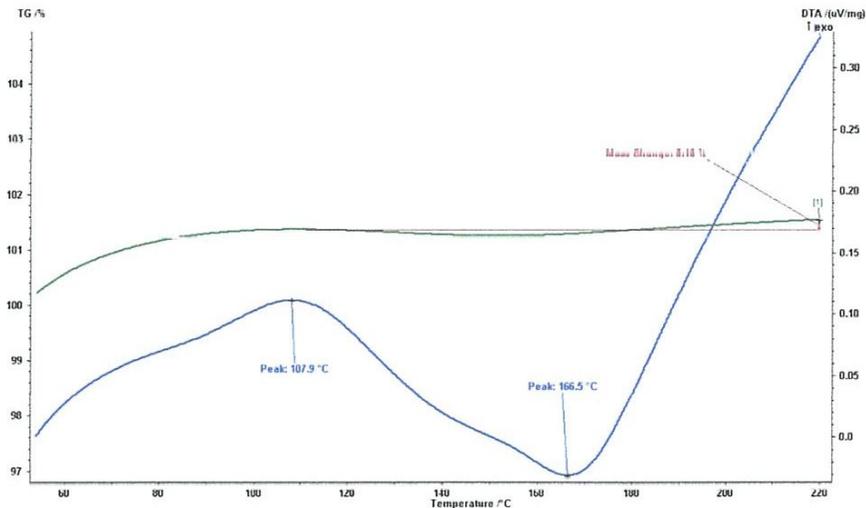


Figure 5.12 – Thermogramme de PLA +0.3 Ultrinox

La figure 5.12, présente un pic exothermique à 107,9°C, qui est attribué à l'eau adsorbée dans l'échantillon. Un deuxième pic endothermique apparu à 166,5 °C correspond à la température de fusion de cet échantillon.

Finalement, l'analyse ATG indique un gain de masse de l'ordre de 0.18% attribuable à l'oxydation de l'échantillon.

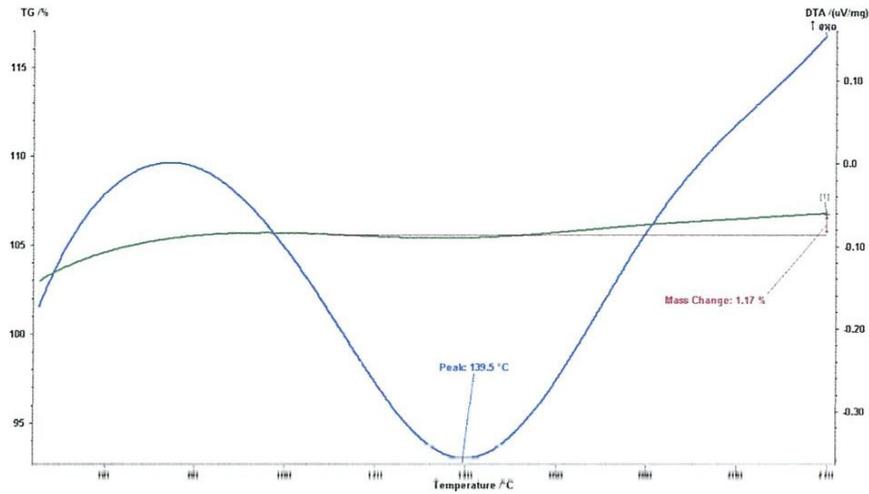


Figure 5.13 – Thermogramme de mélange PLA 80% PMMA 20% +0.3 Ultranox

La figure 5.13, présente autour 75°C un pic exothermique, qui est attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée dans l'échantillon. Suivi d'un deuxième pic endothermique apparu à 139,5 °C qui correspond à un gain de masse attribuable aussi à une oxydation.

L'analyse ATG indique un gain de masse de l'ordre de 1.17% attribuable à l'oxydation de l'échantillon.

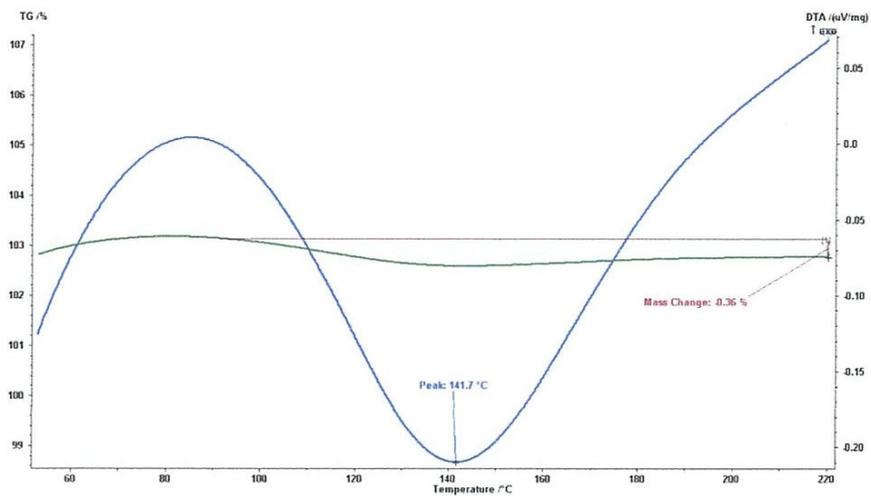


Figure 5.14 – Thermogramme de mélange PLA 60% PMMA 40% +0.3 Ultranox

La figure 5.14, présente un pic exothermique autour de 85°C, qui est attribué à l'eau adsorbée dans l'échantillon. Cette désorption de l'eau adsorbée est justifié par la perte en poids qui est environ de 0,36%, suivi d'un pic endothermique autour de 141,7°C. Ce pic corrobore aussi à un gain de masse.

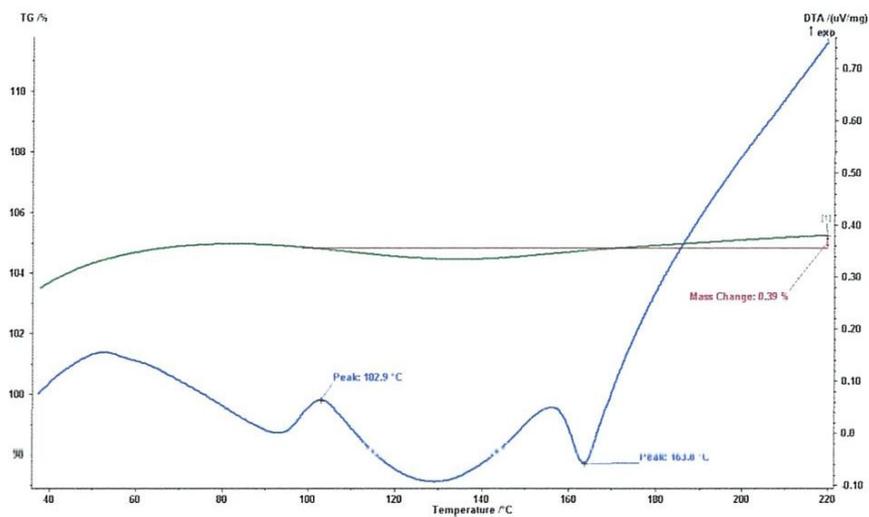


Figure 5.15 – Thermogramme de mélange PLA 40% PMMA 60% +0.3 Ultranox

La figure 5.15 montre un pic exothermique autour 103°C, suivi d'un deuxième pic endothermique à 164°C. Le premier pic est attribué à la désorption de l'eau adsorbée, tandis que le deuxième est attribué à l'oxydation de l'échantillon.

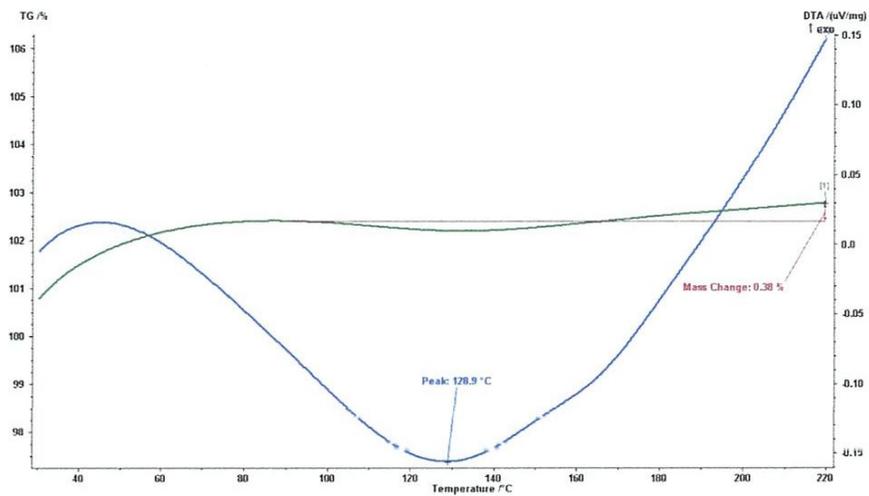


Figure 5.16 – Thermogramme de mélange PLA 20% PMMA 80% +0.3 Ultranox

La figure 5.16, présente un pic endothermique autour à 128.9 °C correspond à l'évaporation de l'eau fortement adsorbée.

La courbe ATG montre une perte de masse suivie d'un gain de masse de l'ordre de 0.38%.

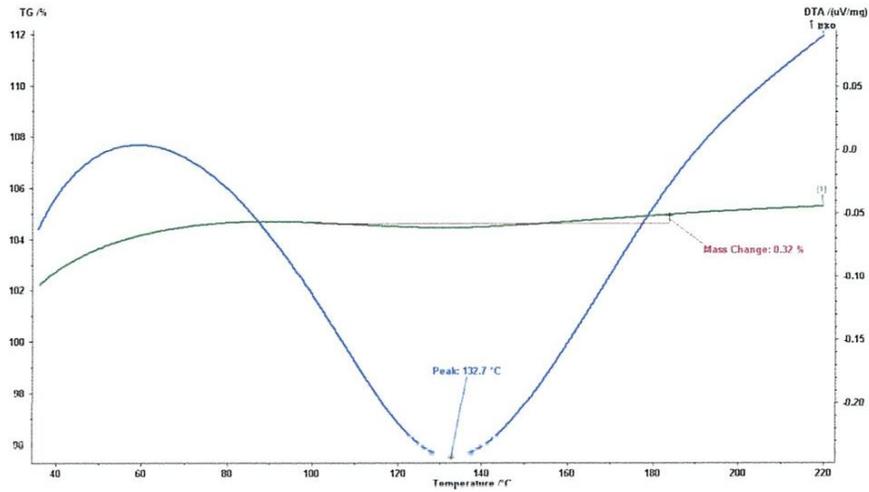


Figure 5.17 – Thermogramme de PMMA +0.3 Ultranox

Pour le PMMA, nous observons autour de 132,7°C un seul pic endothermique correspond à une perte de masse presque négligeable suivi d'un gain de masse de l'ordre de 0,32%.

5.3.6 La thermogravimétrie différentielle (DTG)

Parfois, les courbes de l'ATG ne permettent pas de distinguer clairement les processus superposé ; ces derniers sont plus évidents par l'utilisation de la thermogravimétrie différentielle (DTG) qui enregistre la dérivée de la perte de masse en fonction de la température. Les courbes obtenues des échantillons sont illustrés sur la figure 5.18.

On peut remarquer facilement que les résultats obtenus sont en bon accord avec celles obtenus précédemment.

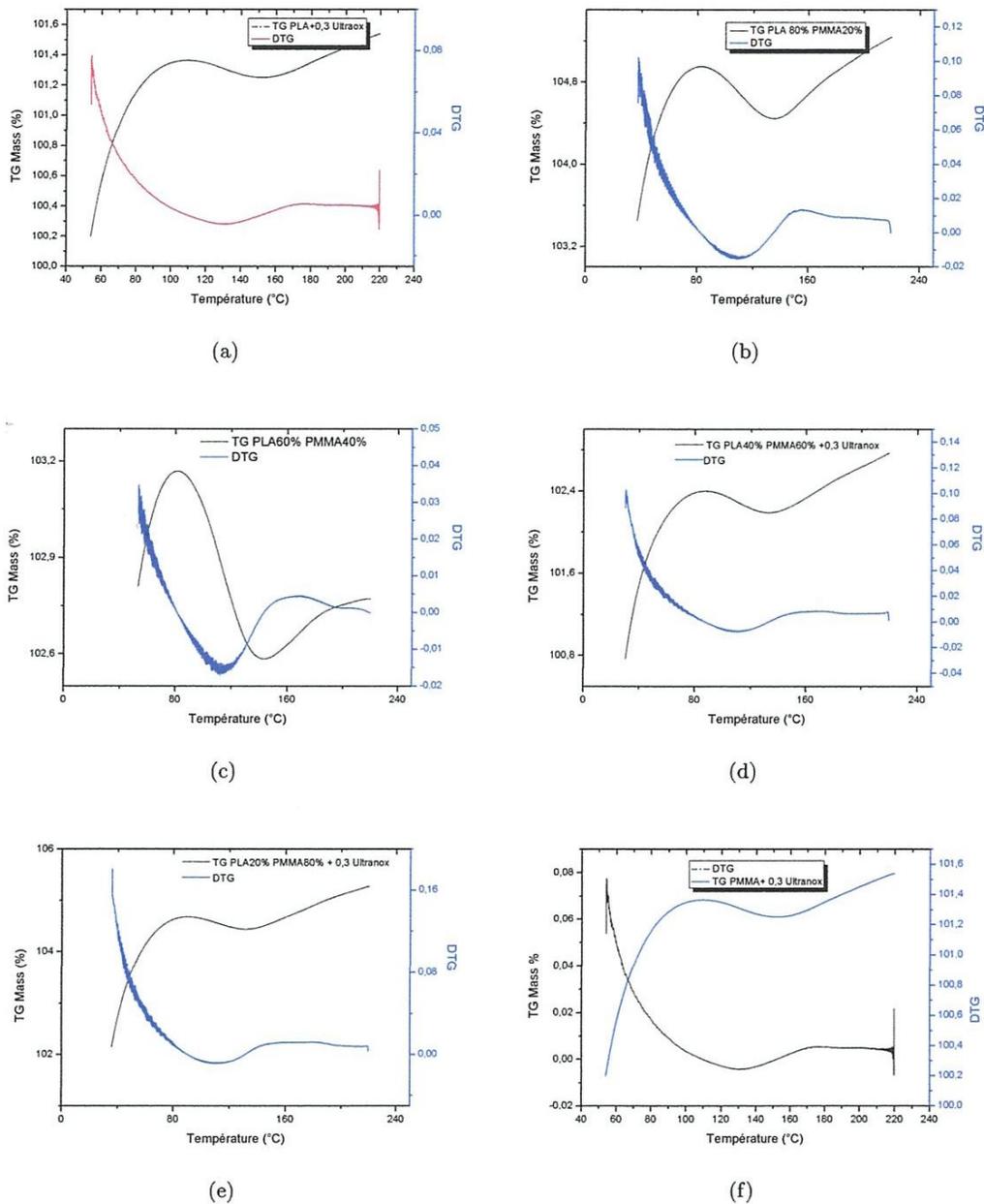


Figure 5.18 – Thermogramme TG et DTG du PLA, PMMA et ses mélanges.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre six échantillons préparés avec le plastographe brabender, ont été étudiés. Ces échantillons ont été caractérisés par DSC, ATD et ATG.

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

- La cristallisation et la fusion sont mises en évidence par les pics endothermiques et exothermiques,
- La perte et le gain de poids sont confirmés par les thermogrammes d'ATD et ATG.

Conclusion générale

Ce travail de Master sur les mélanges de polyacide lactique et de poly méthacrylate de méthyle (PLA/PMMA) m'a permis dans un premier temps d'acquérir des connaissances de base et un savoir-faire dans le domaine des sciences et de l'ingénierie des polymères.

Cette étude a porté sur la préparation et la caractérisation thermique de mélanges à base de PLA et PMMA avec stabilisant thermique. Ce couple de polymères présente une miscibilité avec des morphologies homogènes.

De différentes techniques ont été utilisées pour la caractérisation thermique des mélanges PLA, PMMA et ses mélanges, telles que la DSC, l'ATG et l'ATD.

A la fin de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées.

Les résultats de l'analyse par DSC ont indiqué que les propriétés thermiques (T_f , T_c et T_g) des mélanges sont variables et que le PLA exhibe une cristallisation au-dessus de sa température de transition vitreuse. Suivie d'une fusion donc le PLA est un polymère semi cristallin.

Les résultats indiquent que le PMMA ne présente ni cristallisation ni fusion, donc il présente une structure amorphe.

On remarque aussi que la T_g du mélange augmente avec l'augmentation du pourcentage du PMMA dans le mélange. Cela signifie une amélioration des propriétés physico-chimiques de l'échantillon (stabilité chimique)

Les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) du PLA ainsi déterminées dépendent de la composition du mélange puisque un changement considérable dans sa position a été observé. De plus, Le mélange PLA/PMMA présente une unique région de transition vitreuse ce qui indique que ce dernier est miscible

Les résultats de l'analyse par l'ATD et l'ATG ont indiqué qu'il y a :

- une perte à basse température correspond à la désorption de l'eau dans le composé,
- un gain de masse attribuable à un phénomène d'oxydation qui se manifeste à hautes températures.

Bibliographie

- [1] Lionel Sambha'A. "Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale", thèse de doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011.
- [2] G. Subhas and V. Nadarajah, "Structure development of poly(L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 101 1210-1216. 2006.
- [3] Vincente Berthe, "Développement de mélanges à base de polylactide a durée de vie contrôlée. Etude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre", thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
- [4] Wyart, D. "Les polymères biodégradables", *Techniques de l'Ingénieur AM 35791-21*, 2007.
- [5] Mohammad-Basem Bilal, "Etude des corrélations structure-propriétés Tinctoriales des Fibres d'acide polylactique (PLA) ", Thèse de doctorat, Université de HAUTE ALSACE, 2010.
- [6] Cristelle Reti, "Procédé d'élaboration de matériaux biosourcés à propriété retard au feu amélioré : application à l'acide polylactique", thèse de doctorat, université de Lille, 2009.
- [7] W. Amass, A. Amass, B. Tighe, "A review of biodegradable polymers : uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies", *Polymer international* 1998 ; 47(2) : 89-144, 1998.
- [8] <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/amidon pla20111297333283.pdf>.
- [9] Colin Bonduelle, "Hétérocycles Oxygénés : Synthèse, Réactivité et Application à la Préparation de Polymères Biodégradables", Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2008.
- [10] Nicolas Susperregui, "Étude théorique de la polymérisation d'esters par voie organométallique et organique", thèse de doctorat, l'Université Toulouse III, 2010.
- [11] Mohamed RAGOUBI, "Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne", thèse de doctorat l'Université Henri Poincaré Nancy, 2010.
- [12] L Cartier, T Okihara, Y Ikada, H Tsuji, J Puiggali, B Lotz, "Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides", *Polymer* ; 41(25) : 8909-8919, 2000.
- [13] Stoclet. Grégory, "Etude de la structuration différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide poly lactique", thèse de doctorat, Université de Lille, 2009.

- [14] Najafi Chaloupi. Naqi, "development of polylactide-clay nanocomposites for food packaging applications", diplôme de maîtrise es-sciences appliquées (génie chimique) université de montréal, école polytechnique de montréal 2011.
- [15] David E. Henton, Patrick Gruber, Jim Lunt, and Jed Randall, "Polylactic Acid Technology", chapter book, "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites", editors Amar K . Mohanty , Manjusri Misra , and Lawrence T . Drzal, CRC Press 2005.
- [16] http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid.
- [17] Saliha Chaoui, "Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale", thèse de Doctorat, Université ferhat abbas- Sétif, 2012.
- [18] Alain Roche, "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.
- [19] Jean-Marie Michel, "Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France"
http://www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/b_6_200_000.vfx2_sav.pdf.
- [20] <http://www.goodfellow.com/F/Polymethacrylate-de-methyle.html>.
- [21] Sebai Moufida, "Etude des mélanges à base du Polylactide (PLA) et du Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), Mémoire de Master, Université de Guelma, 2014.
- [22] [http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl_methacrylate\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate)).
- [23] <http://www.resinex.fr/types-de-polymeres/pmma.html>.
- [24] Sebastien Lafaye, "propriétés mécaniques de friction et de déformation des surfaces de polymères solides", thèse doctorat, l'université louis pasteur Strasbourg école doctorale de physique, chimie-physique, mathématiques spécialité : physique des polymères, 2002.
- [25] <http://protheseshanche-genou.e-monsite.com/pages/les-differents-materiaux.html>.
- [26] Zerouali Zina, "Etude de la tension de retour des matériaux diélectriques utilisés dans l'isolation électrique", mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [27] http://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9thacrylate_de_m%C3%A9thyle
- [28] http://fr.wikipedia.org/wiki/Méthacrylate_de_méthyle.
- [29] Samir Mouffok, "compatibilisation des mélanges Polyamide6/Polypropylène par le Polypropylène greffé par l'Anhydride Maléique PP-g-MAH", mémoire de magister, université M'hammed Bouguera de Boumèrdès ,2006.
- [30] François Besson. "Mélanges de polymères thermoplastiques 'à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique", thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [31] Bouterfa Meriem, "Etude de la détermination du paramètre d'interaction entre deux polymères par voie mécanique, effet du comptabilisant sur ce paramètre", mémoire de magister, université ferhat abbas setif, 2011.
- [32] Fabien Teyssandier, "Formulation et morphologies de mélanges de polymères Thermoplastiques à base d'amidon", thèse de doctorat. INSA de Lyon, 2011.

- [33] Maria Graciela, Chavez Garcia, "Etude des mélanges co-continus d'acide polylactique et d'amidon thermoplastique (PLA/TPS) ", Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke (Québec) Canada ,2013.
- [34] Mathieu Savard, "Plastification de composites à base de polyacrylates pour le développement d'une matrice polymère alternative au pvc, Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences (M. Sc.), Université de Sherbrooke, Québec, Canada, 2013.
- [35] Soltani Sara, "Étude de l'influence des charges minérales sur les propriétés élastomères synthétique", mémoire de magister, Université Guelma, 2012.
- [36] Guemaz, Nora, "Préparation et étude de la stabilité thermique des polyuréthane", mémoire magister, Université ferhat Abbas Setif, 2012.
- [37] [http ://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html](http://materiaux.ecam.fr/savoirplus/dsc/dscla.html)
- [38] Boureghda Hichem , "Etude De L'Influence De La Mise E Ee En Forme Sur La Cristallisation et Les Proprietes Physiques Des Polymeres Mémoire Magister, Université Hadj Lakhdar,Batna, 2006.
- [39] Labed Abdellatif, "Caractérisation Morphologique et Mécanique du Polyéthylène Semi Cristallin Extrudé", Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [40] Mouna Ben Hassine, "Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid", Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France, 2013.
- [41] Djellali Souad, "Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA", These De Doctorat, Université Setif, 2014.
- [42] Laachachi Abdelghani, "Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) :Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme à base de nanocharges minérales. Recherche de synergies avec des montmorillonites et des composés phosphorés ,l'Université de Metz, 2005.
- [43] A-P.Rollet et R.Bouaziz., "L'analyse thermique tome 1 : Les changements de phase" , Gauthier-VillaRS, p.40, 1972.
- [44] M. Naceur Rabie , "Etude des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques dans le but de leur utilisation dans un concentrateur solaire", Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen , Memoire De Magister ,2013
- [45] Frédéric peurton, "Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : relations-élaboration-structure-propriétés", Thèse de doctorat, université Lille 1, 2008.

Annexe

Propriétés :

	Paramètre	Unité	Norme	PLEXIGLAS® 8N
Propriétés mécaniques				
Module en traction	1 mm/mln	MPa	ISO 527	3300
Contrainte à la rupture	5 mm/mln	MPa	ISO 527	77
Déformation à la rupture	5 mm/mln	%	ISO 527	5,5
Résistance au choc Charpy	23°C	kJ/m²	ISO 179/1eU	20
Propriétés thermiques				
Température de ramolliss. Vicat	B / 50	°C	ISO 306	108
Température de transition vitreuse		°C	IEC 10006	117
Température de fléchissement s/chrg	0,45 MPa	°C	ISO 75	103
Température de fléchissement s/chrg	1,8 MPa	°C	ISO 75	98
Coeffic. de dilatation therm. Linéique	0 - 50°C	E-5 /°K	ISO 11359	8
Classement au feu			DIN 4102	B2
Inflammabilité UL 94	1,6 mm	Classe	IEC 707	HB
Propriétés rhéologiques				
Indice de fluidité à chaud en volume, MVR	230°C / 3,8kg	cm³/10min	ISO 1133	3
Propriétés optiques				
Transmission lumineuse	d=3 mm	%	ISO 13468-2	92
Haze			ASTM D1003	< 0,5
Indice de réfraction			ISO 489	1,49
Propriétés diverses				
Masse volumique		g/cm³	ISO 1183	1,19
Mise en oeuvre				
Température d'étuvage		°C		max. 98
Durée d'étuvage dans l'étuve à air sec		h		2 - 3
Température de la matière		°C		220 - 260
Température du moule (moulage par injection)		°C		60 - 90

Toutes les données techniques décrites sont des valeurs type servant d'orientation. Elles sont sans engagement et ne représentent aucune spécification matière.

Nos informations correspondent à nos connaissances et expériences actuelles les plus avancées. Nous les transmettons cependant sans engagement. Celles-ci restent sous réserve dans le cadre du progrès technique et du développement de l'entreprise. Nos informations décrivent uniquement la nature de nos produits et services et ne représentent pas de garanties. L'acheteur n'est pas dispensé d'un contrôle approfondi des fonctions ou possibilités d'application des produits par un personnel qualifié. Cela s'applique également à la garantie de brevets de tiers. La mention de noms commerciaux d'autres entreprises n'est pas une recommandation et n'exclut pas l'utilisation d'autres produits similaires.

* = marque déposée

PLEXIGLAS et PLEXIMID sont des marques déposées de Evonik Röhm GmbH, Darmstadt, Allemagne.

Evonik Röhm GmbH Kirschenallee 64293 Darmstadt
Téléphone +49 6151 18-4711 Télécopie +49 6151 18-3177
www.plexiglas-polymers.com

No. de réf.: MC106-F v0160 Date : 04.04.2011