



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Physique des Polymères

Par :

Mr MANSOURI Mohammed

Sur le thème

ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES DES BIOPOLYMERES SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS

Soutenue publiquement le 23 Avril 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MECHERNENE Lahcene	Professeur	Univ- Tlemcen	Président
Mr BERRAYAH Abdelkader	Professeur	Univ- Tlemcen	Directeur de thèse
Mr MASCHKE Ulrich	Directeur de recherche	Univ- Lille1	Co-Directeur de thèse
Mr KADRI Abderrahmane	Professeur	Univ- Oran1	Examineur
Mme ARABECHE Khadidja	Maître de Conférence A	Univ- Tlemcen	Examineur
Mr LOUNIS Mourad	Professeur	USTO- Oran	Examineur
Mr HAMOUNI Mohammed	Professeur	Univ- Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche sur les macromolécules, à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, en collaboration avec l'Unité Matériaux et Transformations (l'UMET) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille1.

*Avant tout, je remercie le **Bon Dieu** de m'avoir donné beaucoup de force et de patience pour mener à bien le travail de cette thèse.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude et mes profonds remerciements à mon directeur de thèse monsieur **Abdelkader BERRAYAH**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour ses conseils précieux et encouragements continus, ainsi que pour le temps qu'il m'a consacré au cours de la réalisation de ce travail. Un grand merci pour sa gentillesse ainsi que sa grande disponibilité.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à monsieur **Lahcene MECHERNENE**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Mes remerciements s'adressent également au Docteur **Ulrich MASCHKE**, Directeur de Recherche au CNRS, pour son implication directe dans ce travail, sa patience, sa disponibilité et pour son accueil au sein de l'Unité Matériaux et Transformations à l'Université des Sciences et Technologies de Lille pour réaliser les parties expérimentales. Un grand merci pour m'avoir encouragé et aidé à finaliser ce travail.*

*Mes remerciements aux Professeurs **Abderrahmane KADRI** de l'Université d'Oran1 **Ahmed Ben Bella** et **Mourad LOUNIS** de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran pour avoir accepté de donner une partie de leur temps en tant qu'examineurs de ce manuscrit.*

*Je remercie vivement Madame, **Khadidja ARABECHE** et le Professeur **Mohammed HAMOUNI** de l'Université de Tlemcen d'avoir accepté d'être membres de jury de cette thèse.*

*Je remercie monsieur **Christophe BAYENS** de l'UMET Lille1 pour son aide précieuse et ses conseils judicieux. J'adresse mes remerciements aussi à madame **Christine ROSENAUER** de « Max Planck Institute for Polymer Research » Mainz Allemagne, pour son aide dans la caractérisation.*

Je n'oublierais pas ma Femme pour ses encouragements, son aide précieuse et sa patience durant toutes ces années de travail, je lui souhaite toute la réussite.

J'aimerais remercier aussi l'ensemble des personnes du laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen et de l'UMET Lille1, ainsi que mes collègues au travail pour leurs encouragements.

Mohammed MANSOURI.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents et ma grande Mère

À ma chère épouse, ma fille Meriem et mon

fils Mohammed Soufiane

À toute ma famille

À tous mes amis

Mohammed.

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Sommaire

Introduction générale 1

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Introduction aux biopolymères ; enjeux scientifiques, technologiques et industriels.

I.1. Classification des biopolymères	4
I.1.1. Les polymères biodégradables	5
I.1.2. Les polymères durables issus de ressources renouvelables.....	7
I.2. Propriétés des biopolymères.....	7
I.2.1. La biodégradabilité.....	7
I.2.2. La biocompatibilité et biorésorbabilité.....	8
I.2.3. Propriété de perméabilité aux gaz	8
I.3. Applications des biopolymères	9
I.3.1. Application dans l'emballage.....	9
I.3.2. Applications médicales	9
I.3.3. Applications agricoles	10
I.4. Capacités de production des biopolymères	10

Chapitre II : L'acide polylactique PLA.

II.1. Synthèse du PLA	13
II.1.1. Polymérisation par ouverture du cycle (lactide), ROP	14
II.1.2. Polymérisation par condensation	16
II.2. Production commerciale du PLA.....	16
II.3. Propriétés de l'acide poly(lactique)	18

II.3.1. Stéréochimie et cristallinité de l'acide poly(lactique)	18
II.3.2. Propriétés physiques	19
II.3.3. Propriétés thermiques	19
II.3.4. Propriétés mécaniques	20
II.3.5. Propriétés électriques	21
II.4. Dégradation du polylactide PLA.....	22
II.4.1. Dégradation par rayonnement ionisant	22
II.4.2. Dégradation thermique	22
II.4.3. Dégradation hydrolytique	23
II.4.4. Biodégradation	23

Chapitre III : Le bombardement électronique.

III.1. Généralités sur le vieillissement radiochimique	25
III.1.1. Dose de rayonnement	26
III.1.2. Débit de dose	26
III.1.3. Rendement radiochimique	26
III.1.4. Pénétration des électrons	27
III.2. Présentation de l'accélérateur d'électrons	28
III.3. Facteurs influant sur la cinétique de vieillissement radiochimique	30
III.4. Conséquences sur les propriétés physiques	31
III.4.1. Propriétés optiques	31
III.4.2. Propriétés électriques	31
III.4.3. Propriétés mécaniques	31
III.5. Applications industrielles des accélérateurs	32

Deuxième partie : Travail expérimental

Chapitre IV : Matériaux et techniques expérimentales.

IV.1. Nature du matériau : l'acide polylactique (PLA)	34
IV.2. Irradiation des films PLA par faisceau d'électron.....	35
IV.3. Chromatographie à perméation de gel.....	35

IV.3.1. Principe	35
IV.3.2. Appareillage et conditions d'essai	36
IV.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	37
IV.4.1. Principe	37
IV.4.2. Appareillage et conditions d'essai	38
IV.4.3. Calcul du taux de cristallinité	39
IV.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)	39
IV.5.1. Principe.....	39
IV.5.2. Appareillage et conditions d'essai	40
IV.6. Essai de traction uniaxiale	40
IV.6.1. Principe	40
IV.6.2. Appareillage et conditions d'essais	41

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1. Evolution de la masse moléculaire moyenne	44
V.2. Effet des conditions d'irradiation sur le mécanisme de dégradation.....	48
V.3. Analyse thermique.....	51
V.3.1.Effet de la dose d'irradiation	51
V.4. Analyse mécanique dynamique	59
V.5. Effet de la vitesse de chauffe: Relation de Fox- Flory.....	61
V.6. Essai de Traction uniaxiale.....	65
V.6.1. Transition Ductile-fragile.....	70
V.6.2. Effet de la vitesse de déformation.....	75

Conclusion générale et perspectives.....	78
---	-----------

Références bibliographiques	81
--	-----------

Liste des abréviations

Liste des figures

Publication

Introduction générale

De nos jours, l'utilisation des matières plastiques est devenue indispensable dans notre quotidien. Ces matériaux sont omniprésents et ont atteint un tel degré d'intégration dans notre mode de vie qu'il est à présent inconcevable de s'en passer. Leur production, toujours en croissance, est devenue un indice économique de développement et la demande croissante des pays émergents pose la question des ressources à l'échelle mondiale. La pression sur la diminution des rejets de CO₂ pour lutter contre le réchauffement climatique, et la contrainte de gestion des ressources fossiles ont amplifié cette dernière décennie la recherche de nouveaux plastiques dits biodégradables issus de la biomasse. L'avantage de faire appel à l'utilisation de ces composés permet, à l'inverse de ceux provenant de ressources fossiles, d'inclure le produit d'utilisation au sein du cycle biologique (ou cycle du carbone) et donc ainsi de diminuer son impact sur l'environnement. C'est dans ce contexte que le PLA a vu le jour.

Le PLA autrement appelé *polylactic acid* ou *acide poly lactique* ou encore le *poly- α -hydroxy acide propanoïque*, est un polyester aliphatique, biodégradable, non toxique, recyclable, thermoplastique, transparent, synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100%, riches en amidon telles que le maïs, la betterave ou la pomme de terre. De plus, il présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques, mais il est rigide et cassant à la température ambiante en raison de sa température de transition vitreuse T_g qui est aux alentours de 55°C.

Une façon de remédier à cet inconvénient est l'utilisation des techniques des rayonnements ionisants, telles que les particules (électrons, protons, particules alpha, bêta et ions lourds) ou des photons (rayons X et rayons gamma). Dans le premier cas, le transfert d'énergie linéaire est plus efficace, ce qui permet une cadence de production élevée. L'irradiation ionisante est un outil très pratique pour la

modification des matériaux polymères grâce à des techniques de dégradation, réticulation et greffage, et offre des opportunités uniques pour la résolution du problème de recyclage des matériaux polymères. Selon les principes de la chimie des radiations, des radicaux libres se forment lorsque les macromolécules sont excitées électroniquement sous rayonnements ionisants [1-6]. Deux processus, la scission de chaîne et la réticulation ou la recombinaison dans les régions amorphes et cristallines, se déroulent simultanément pour de nombreux polymères.

L'utilisation de l'irradiation par faisceau d'électrons (EB) dans le domaine des polymères est apparue il y a 80 ans [7]. Avec le développement d'équipements spécifiques pour délivrer une irradiation par un faisceau bien contrôlé, les applications ont subi une importante expansion. L'EB a été utilisé pour irradier des films PLA et de suivre l'évolution chimique, mécanique et morphologique du matériau. L'irradiation des polymères en milieu anaérobie donne essentiellement lieu à des réticulations ou des scissions de chaînes qui sont deux types de réactions en compétition, dans la plupart des cas l'une d'eux est prédominante [7].

Dans cette thèse, nous nous intéressons au mécanisme de la réaction de dégradation et à son influence sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux PLA. Ce travail se concentrera en particulier sur la transition entre la scission de chaînes et la recombinaison des radicaux libres sous l'effet de l'irradiation EB. Ces phénomènes seront corrélés par différentes méthodes d'analyse.

Cette thèse est organisée en deux parties comportant cinq chapitres;

La première partie concerne la synthèse bibliographique.

Cette synthèse permet d'appréhender la globalité de l'étude et donc d'apporter les éléments nécessaires à sa mise en place. Dans cette optique, les différents aspects susceptibles d'être traités ainsi que les connaissances scientifiques requises à la

compréhension des résultats sont présentés afin de servir de base aux futures investigations.

Dans un premier chapitre, une description générale des biopolymères est réalisée. Elle vise à introduire les notions sur les matériaux polymères biosourcés et de biocomposites.

Le second chapitre traite une synthèse détaillée de l'acide polylactique PLA qui englobe les voies de synthèse, les propriétés et l'analyse du cycle de vie.

Dans le troisième chapitre, une description de la technique de l'irradiation par faisceau d'électron EB est élucidée, afin de comprendre les mécanismes de dégradation engendrés par l'interaction du rayonnement ionisant avec la matière.

La seconde partie concerne le travail expérimental, elle comporte deux chapitres ;

Le premier (chapitre IV) présente le matériau étudié ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

Dans le deuxième chapitre (chapitre V), les résultats trouvés seront discutés et comparés à ceux existants dans la littérature.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail de thèse et donnera des perspectives pour compléter les résultats expérimentaux.

Première partie :

Etude bibliographique

Chapitre I :

Introduction aux biopolymères ; enjeux scientifiques, technologiques et industriels

Depuis la découverte du pétrole, la production des matériaux plastiques augmente chaque année, mais leur caractère polluant a altéré le système écologique. L'impact de ces matériaux sur l'environnement a incité les scientifiques à la recherche de nouvelles alternances pouvant diminuer l'utilisation massive de ressources fossiles, c'est ainsi qu'apparaît de nouveaux matériaux issus de la biomasse. Ces nouveaux matériaux, issus de la biomasse possèdent des propriétés particulièrement intéressantes pour l'industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective, les propriétés physico-mécaniques modifiables... [8,14]. Ces propriétés trouvent leurs applications dans des domaines très variés [8-13] notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine. Ce sont les biopolymères ou polymères biosourcés, c'est-à-dire directement ou indirectement issus de la biomasse. Ils peuvent être présent à l'état naturel (agropolymères) ou bien synthétisés artificiellement à partir de produits issus de la biomasse (biomonomères) [15].

I.1. Classification des biopolymères :

Shen [16] a classé les polymères biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité comme l'illustre la Figure I.1. On retrouve les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables (Biomasse), les polymères biodégradables issus de ressources fossiles (Pétrochimie) et les polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables.

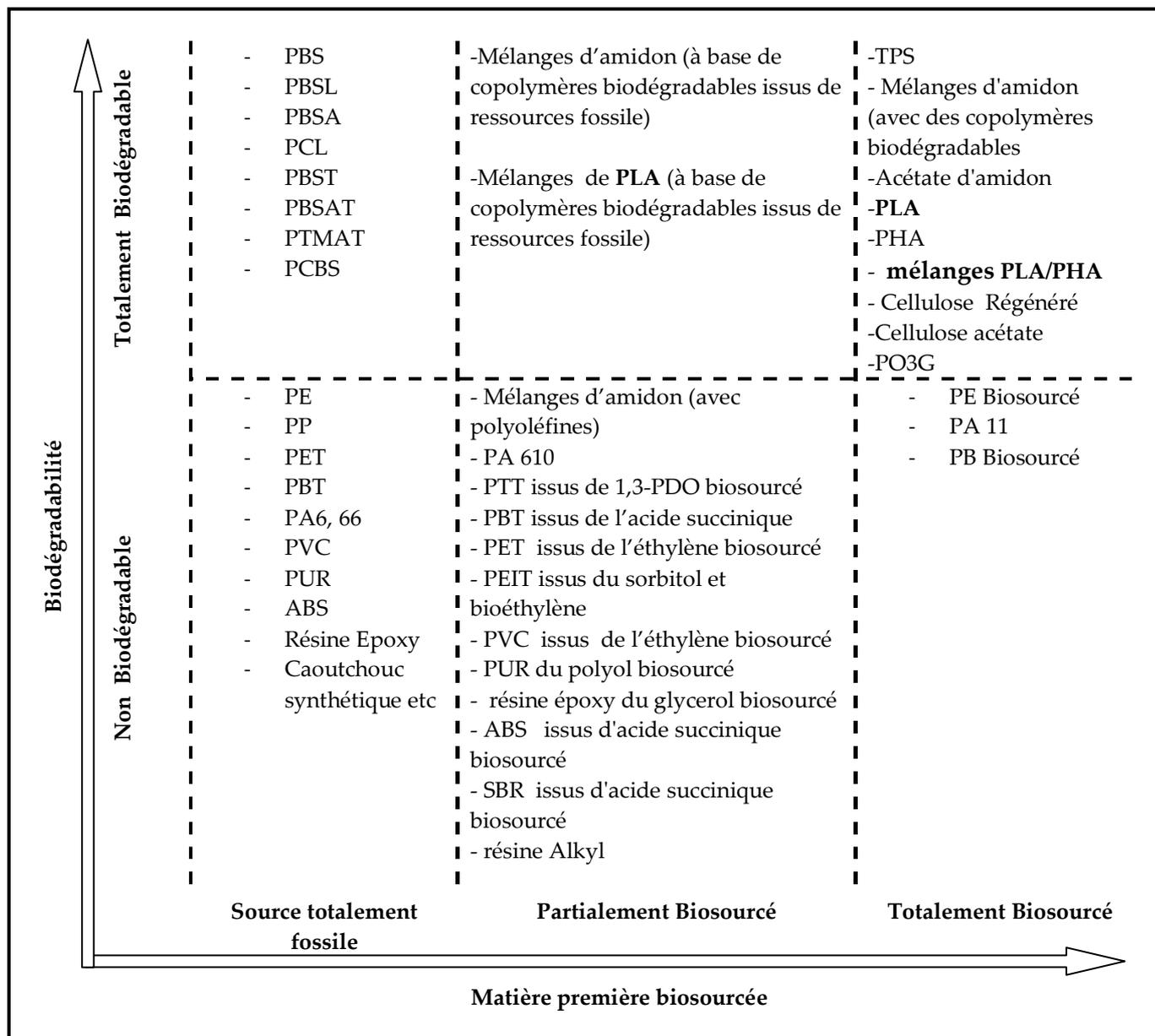


Figure I.1 : Principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [16]

Selon la bio- ou la non-biodégradabilité, nous allons présenter quelques polymères issus de la biomasse et de sources fossiles.

I.1.1. Les polymères biodégradables :

Les polymères biodégradables existent sous une grande variété. La Figure I.2 représente une classification de ces polymères d'après Avérous [17]. Il a considéré quatre grandes catégories de polymères biodégradables selon leur mode de

synthèse, l'origine et la nature de la matière première, qui se résument en produits de la biomasse, de micro-organismes, de monomères renouvelables et de la synthèse classique.

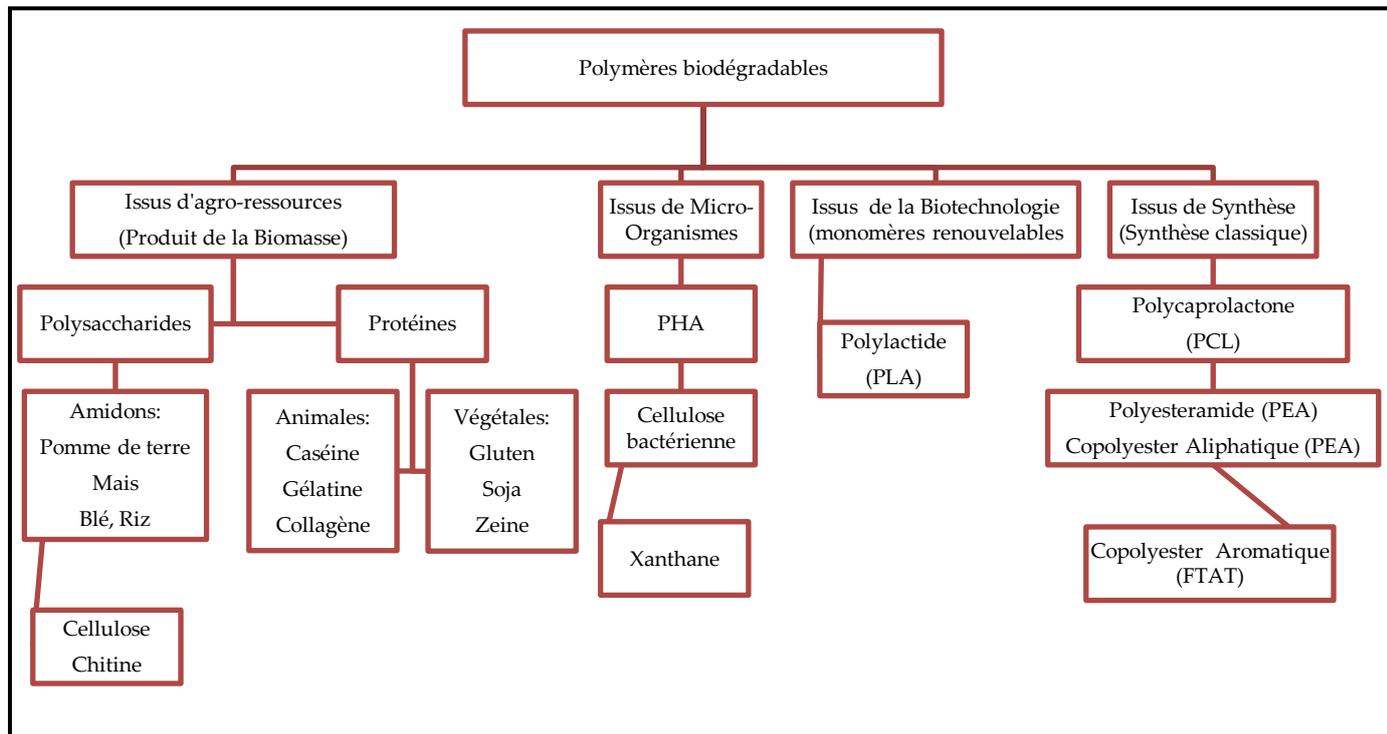


Figure I.2 : Classification des polymères biodégradables d'après Avérous [17].

Parmi les polymères biodégradables, on peut citer les polymères d'origine naturelle qui sont des biopolymères issus du milieu végétal englobant les polysaccharides et les protéines. Les polymères d'origine bactérienne ou biopolyesters utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters constitués principalement des polyhydroxyalcanoates (PHA), des polyhydroxybutyrates (PHB) et des polyhydroxyvalerates (PHV).

Parmi les polymères biosynthétiques, le polymère modèle le poly (acide lactique) ou PLA, est un polyester aliphatique synthétisé à partir de l'amidon du maïs. L'amidon est premièrement transformé en sucre sous haute température, ensuite soumis à une fermentation bactérienne pour l'obtention de l'acide lactique. L'acide

lactique dimérisé ainsi obtenu subira par la suite une polymérisation par ouverture du cycle. Ce polymère est le plus intéressant de tous les biopolymères et fera l'objet de notre étude.

I.1.2. Les polymères durables issus de ressources renouvelables

Souvent, le préfixe « Bio » est piégeant en termes de recherche de matériaux issus partiellement ou en totalité de la biomasse car un grand pourcentage d'entre eux n'est forcément pas biodégradable, ils sont durables. On trouve parmi eux les polyamides biosourcés (Polyamide PA11), les polyesters biosourcés (polytriméthylène téréphtalate PTT et le polyéthylène téréphtalate PET) et les polyoléfines biosourcées (Polyéthylène PE et Polypropylène PP). Selon Shen [16], comme le montre la figure I.1, ces polymères sont classés comme totalement biosourcés et non biodégradables.

I.2. Propriétés des biopolymères :

Les biopolymères possèdent des propriétés intéressantes qui peuvent concurrencer celles des polymères classiques issus de ressources pétrolières. C'est dans ce cadre que s'inscrit le développement de cette famille de polymères pour remplacer l'utilisation massive des plastiques traditionnels. Parmi ces propriétés on cite particulièrement, la biodégradabilité, la compatibilité, la perméabilité aux gaz, la résistance aux sollicitations mécaniques et aux rayonnements ionisants ou photoniques... etc.

I.2.1. La biodégradabilité :

C'est une propriété qui concerne l'étape de fin de vie d'un matériau et se définit par la capacité d'un matériau à être dégradé biologiquement. Auparavant, la valorisation d'un matériau se faisait par le recyclage et l'énergie récupérée lors de l'incinération, car les polymères pétrosourcés mettent beaucoup plus de temps

pour se dégrader. L'utilisation des catalyseurs ou des irradiations γ , EB, UV... permet aussi de valoriser les plastiques conventionnels.

Dans le cadre de développement durable et de la protection de l'environnement, la biodégradabilité est une alternative bien appropriée à ces modes de valorisation. Nous pouvons citer comme exemple les films de paillage agricole qui d'un point de vue technique et économique il est préférable de les laisser dans le sol. Aussi, lors d'un processus de compostage de produits, il est souhaitable d'utiliser des sacs à déchets biodégradables.

I.2.2. La biocompatibilité et biorésorbabilité:

Face aux enjeux scientifiques et industriels concernant les implants médicaux en matériaux inertes (comme les céramiques, le titan...) en termes de rejet de greffe, de coût de production élevé et des complications médicales, les biopolymères, par leur biocompatibilité sont de plus en plus utilisés dans ces domaines très spécifiques [18]. La biorésorbabilité, c'est-à-dire la capacité à se dégrader naturellement dans le corps humain [19] est une propriété recherchée dans les applications médicales; les biopolymères ont cette aptitude en se dégradant par hydrolyse enzymatique [20].

I.2.3. Propriété de perméabilité aux gaz :

L'utilisation des biopolymères dans l'emballage alimentaire exige des matériaux avec des propriétés contrôlées en termes de barrières aux gaz, essentiellement l'eau et l'oxygène afin de remplacer les emballages en verre ou en métal aux capacités barrières très élevées. Ce type d'emballage est très demandé en plus de l'alimentaire, dans des domaines divers tels que le médical et l'optoélectronique. La plupart des biopolymères (l'amidon, la cellulose et les protéines) sont hydrophiles, avec des propriétés naturelles de perméabilité à la

vapeur d'eau. La présence de fonctions polaires hydroxyle ou amine contribue à la formation de ponts hydrogènes [21].

I.3. Applications des biopolymères :

En conséquence des propriétés citées, plusieurs domaines et industries font appel aux biopolymères. Les grands axes d'applications concernent l'emballage, la médecine et l'agriculture.

I.3.1. Application dans l'emballage :

L'utilisation continue des plastiques traditionnels dans le domaine de l'emballage conduit à un problème de gestion et de l'élimination de déchets ce qui permet aux matériaux biopolymères, du fait de leur biocompatibilité, de s'accaparer d'une grande part dans ce secteur toujours en expansion. On les retrouve, de part leur biodégradabilité, recyclabilité et effet barrière, dans l'emballage alimentaire, industriel et dans l'encapsulation médicale. Leur transparence et leur résistance aux sollicitations mécaniques consolident aussi l'utilisation des matériaux biopolymères dans des secteurs spécifiques.

I.3.2. Applications médicales :

L'utilisation des biomatériaux dans ce secteur nécessite une très bonne maîtrise de la technologie thérapeutique. Ainsi le choix de l'utilisation d'un matériau biosourcé dans un corps vivant doit être accompagné d'une connaissance approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation [22]. On peut trouver ces biopolymères dans les fils de sutures chirurgicales, le greffage vasculaire, les peaux artificielles et comme système de libération contrôlée de médicaments [23].

I.3.3. Applications agricoles :

Dans le domaine de l'agriculture, il est important de savoir les enjeux économiques et environnementaux. Les biopolymères utilisés doivent remplir quelques critères, tels que la biodégradation et la durée de vie [24]. Parmi les applications, on trouve les films plastiques pour la protection de semences, ces films se dégradent dans le sol après que les semences germent et s'enracinent. Les biopolymères sont utilisés aussi dans de nouvelles techniques de libération contrôlée des engrais [24]...etc.

I.4. Capacités de production des biopolymères :

Vu leur intérêt, les capacités de production de biopolymères à l'échelle mondiale n'ont cessé d'augmenter chaque année avec des prévisions très prometteuses. D'après les statistiques et les prévisions d'European Bioplastics [25], la production des biopolymères est passée d'une capacité de 500 tonnes en 1990 à plus de 4 millions de tonnes en 2016; les prévisions pour 2020 sont de l'ordre de 6 millions de tonnes. Ceci montre clairement l'intention des industriels de substituer intelligemment les plastiques traditionnels par les biopolymères. La Figure I.3 montre l'évolution des capacités mondiales de production de bioplastiques d'après European Bioplastics, 2016.

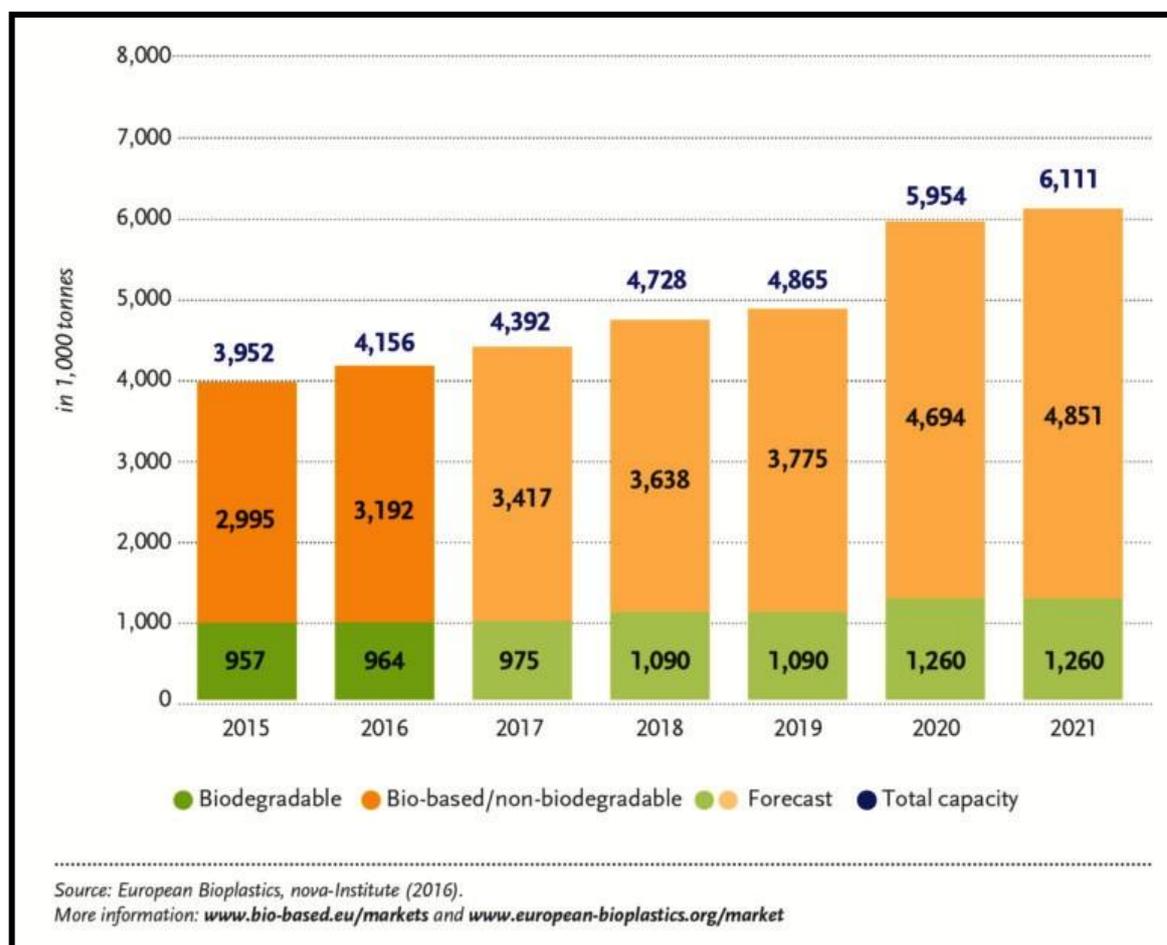


Figure I.3 : Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics, 2016 [25])

On remarque aussi que pour la production de 2016, seulement 1 million de tonnes (presque 25%) des polymères biosourcés produits sont biodégradables alors que le reste ne l'est pas.

La figure I.4 représente les capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2016 selon European Bioplastics 2016. La production mondiale du PLA est en augmentation continue avec un pourcentage de 5.1% équivalent à plus de 200 000 tonnes. Elle est classée en deuxième position dans la famille des matériaux biosourcés et biodégradables, confirmant ainsi les nouvelles tendances vers les biopolymères à durée de vie contrôlée.

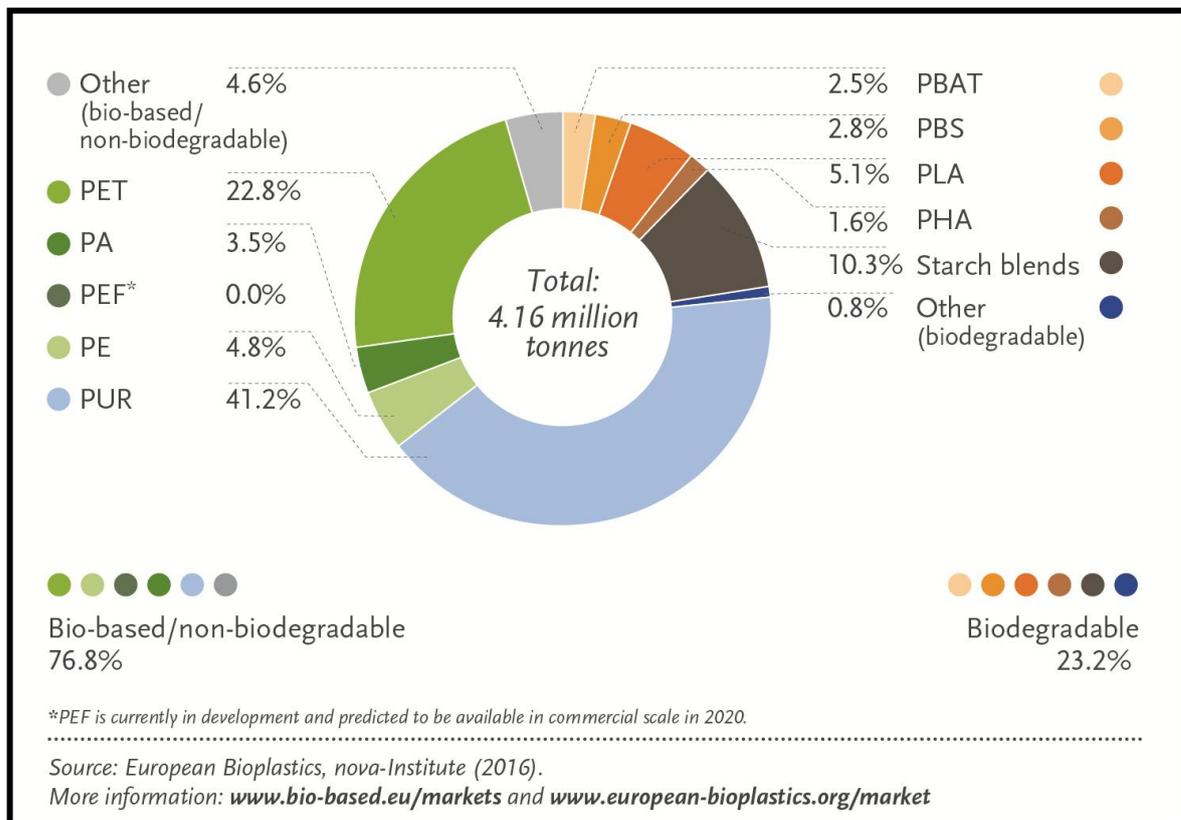


Figure I.4: Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2016 (European Bioplastics, 2016 [25]).

En conclusion, la production des biopolymères ne cesse d'augmenter en raison de leur faible impact sur l'environnement malgré les enjeux qui les opposent, tels que l'impossibilité parfois de les produire industriellement en raison des coûts de production élevés, les faibles propriétés dans quelques domaines (rigidité, faible allongement à la rupture, instabilité thermique...). La réponse à ces défis peut venir par les charges, les renforts ou les mélanges avec d'autres polymères biodégradables ou pétrosourcés afin d'améliorer leurs propriétés.

Chapitre II :

L'acide polylactique PLA

L'acide polylactique ou PLA a fait l'objet de nombreux travaux depuis plusieurs années. Sa première production commerciale remonte à l'année 1881 [26]. Le suédois Carl Wilhelm SHEELE [26-30] est parmi les premiers chimistes qui ont mis en évidence la formulation de l'acide lactique. L'élaboration de l'acide polylactique PLA à partir du dimère cyclique (lactide) de l'acide lactique a été étudiée par Wallace Hume Carothers [31] dès 1932. Des dimères et des oligomères de faible poids moléculaire ont été détectés lors de la condensation de l'eau d'une solution aqueuse de l'acide lactique [32]. La collaboration en 1997 des compagnies Cargill et *Dow Chemical Company, Inc.* a favorisé la commercialisation du PLA et le lancement de la firme **NatureWorks™ PLA technology** en 2001 [33-35]. La fabrication du PLA à grande échelle a été réalisée par la suite grâce à l'usine Blair, Nébraska USA.

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcée et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères classiques dans de nombreuses applications. Cependant, la complexité scientifique en termes de formulation chimique et de mise en œuvre doit être surmontée afin d'obtenir les propriétés requises et d'élargir son domaine d'applications. Les études les plus optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits dégradables (films d'emballages), des produits semi-durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie...) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, aéronautique, médicale, électronique...) [36].

II.1. Synthèse du PLA :

L'acide lactique est le composant de base pour la fabrication du PLA. Il est obtenu par plusieurs voies comme la fermentation du sucre, la purification, la déshydratation et la polymérisation. La présence d'un centre asymétrique dans l'acide chiral contribue à la formation de différents polymères tels que le Poly L-

lactique acide (PLLA), le Poly D-lactique acide (PDLA) ou le Poly DL-lactique acide (PDLLA).

Il existe deux voies établies pour la synthèse du PLA à partir du monomère, la polymérisation d'ouverture de cycle (ROP) et la polycondensation. Les polymères dérivés de l'acide lactique par la polycondensation directe sont désignés sous le nom d'acide polylactique tandis que ceux par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP : Ring Opening Polymerization) sont appelés polylactides. Cependant, dans la terminologie commune, ces deux produits sont appelés PLA.

II.1.1. Polymérisation par ouverture du cycle (lactide), ROP :

La technique ROP est souvent la plus utilisée car elle permet de synthétiser des polymères de haut poids moléculaire avec un contrôle efficace de la polymérisation. Les propriétés du polymère résultant peuvent être modifiées pour satisfaire à l'application considérée. On peut citer le PLLA de haut poids moléculaire qui est produit commercialement par la technique ROP de L-lactide obtenu par décomposition de PLLA de faible poids moléculaire. La voie ROP comprend la polycondensation de l'acide lactique suivie d'une dépolymérisation du dimère cyclique déshydraté, qui subit par la suite une ROP pour élaborer un PLA de masse molaire élevée.

Puisqu'il existe deux configurations stéréochimiques, le D-Lactide et le L-Lactide, le lactide optiquement actif peut être trouvé dans ces trois différentes formes. La Figure II.1 montre les dimères D-lactide, L-lactide et DL-lactide [37]. La composition du polymère en L-lactide et D-lactide affecte les propriétés du polymère [38, 39].

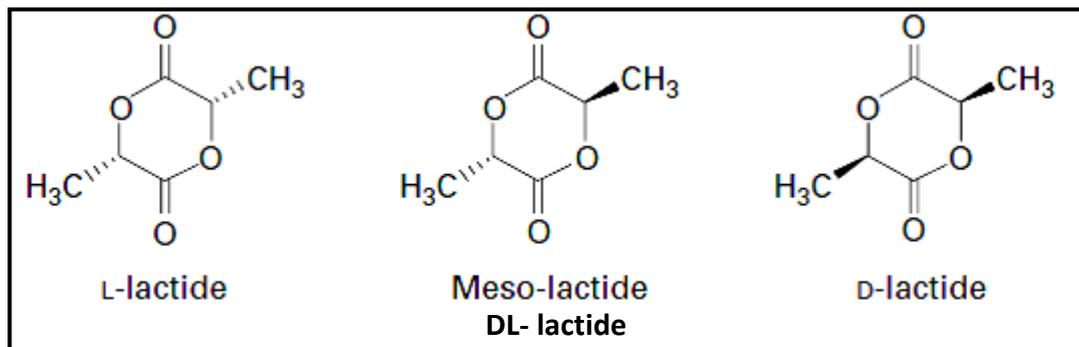


Figure II.1 : Les trois formes isomériques du lactide.

La polymérisation par ROP pour la production du PLA de différents poids moléculaires est utilisée principalement utilisée par les firmes Cargill Dow (Nature Works LLC), Shimadzu et Dupont [14]. Le catalyseur Octanoate de l'étain $Sn(Oct)_2$ [40,41] est le plus souvent utilisé pour la production du PLA de haut poids moléculaires allant jusqu'à 1000 000g/mol avec la technique ROP de lactide, à des températures variant de 140 à 180°C et pour un temps de polymérisation de 2 à 5h [42,43]. L'ouverture du cycle du lactide se fait à travers une distillation sous pression et sans solvant comme le montre la Figures II.2.

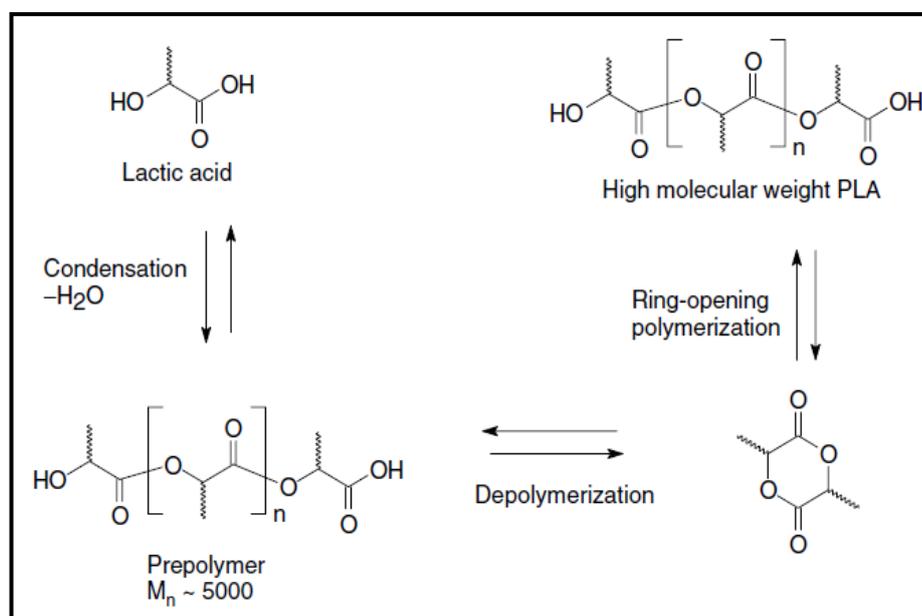


Figure II.2: Schéma représentant la production du PLA via le prépolymère et le lactide.

II.1.2. Polymérisation par condensation :

La polymérisation par polycondensation directe de l'acide lactique est une polymérisation en une seule étape. Elle consiste en l'élimination d'eau et permet d'obtenir le polymère PLA [44,45]. La présence dans ce type de synthèse de réactions de dépolymérisation ainsi que la viscosité importante du milieu ne permettent pas d'obtenir des PLA de masses moléculaires élevées. Dans ce cas là, l'ajout d'un solvant de type aromatique est nécessaire pour l'obtention d'un PLA de masses molaires élevées et des propriétés mécaniques intéressantes. L'élimination du solvant du produit final est souvent compliquée ce qui est non conforme au niveau environnementale [44].

II.2. Production commerciale du PLA:

Divers processus de production du PLA sont utilisés dans l'industrie. Le tableau II.1 présente quelques propriétés générales du PLA commercialisé par les trois principales firmes dominant le marché international.

Tableau II.1 : Production industriel du PLA.

Nom de l'entreprise / emplacement	Nom commercial	Capacité de production (T mét/an)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Processus utilisé
NatureWorks (cargill/Teijin)/NB, USA ^a	NatureWorks PLA (Eco PLA)	140 000	ND	1.22×10 ⁴ (94% L-LA)	Sans solvant PC fondue /ROP
Toyota (Shimadzu Co.)/Kyoto. Japan	LACTY™ 5000 LACTY™ 2012	>100	2.89×10 ⁵ 1.6×10 ⁵	1.7×10 ⁵ 1.883×10 ⁵ (100% L-LA)	ROP
Dupont/ USA ^b	Medisorb	ND	1.0×10 ⁵	NA	ROP

ND: non disponible; M_w : masse moléculaire moyenne en poids; M_n : masse moléculaire moyenne en nombre ; PC : polycondensation.

^a <http://www.natureworkslc.com>, ^b <http://www.lakeshorebiomaterials.com>

Les résines PLA commercialisées se présentent sous forme de pastilles cristallines et amorphes. Les granulés cristallins sont opaques et les amorphes transparents. Quelques grades, produits et commercialisés par NatureWorks sous le nom Ingeo™ [46] selon l'application et l'usage désirés, sont donnés sur le tableau II.2.

Tableau II.2 : Quelques résines commerciales PLA Ingeo™ [46].

Code du produit	Applications	Usages
2002D	Extrusion, thermoformage	Récipients pour produits laitiers, aliments, emballages alvéolés...
3001D 3051D	Moulage par injection : applications dont la température de déflexion thermique inférieure à 55°C.	Couverts, tasses, assiettes ...
3251D	Moulage par injection, ayant une capacité d'écoulement à l'état fondu plus élevée que les autres résines PLA pour faciliter le moulage de pièces à parois minces.	Applications de moulage par injection, à la fois claires et opaques, nécessitant un brillant élevé, une résistance aux UV et une rigidité
4032D	Films bi-orientés avec des températures d'utilisation jusqu'à 150°C, barrière à la vapeur et la graisse, et la résistance à l'huile.	Stratifiés, films imprimés à températures de durcissement plus élevées.
4042D	Films bi-orientés avec des températures d'utilisation allant jusqu'à 130°C, barrière à la vapeur, la graisse...	Sacs de légumes, film de couvercle, film d'étiquette...
4060D	Inhibiteur de chaleur avec une température d'amorçage d'étanchéité de 80°C.	Peut être coextrudé avec une autre résine PLA pour former une couche d'étanchéité pour un film PLA orienté biaxialement.
7000D	Moulage par soufflage-injection	Emballage de : produits laitiers frais, huiles alimentaires, eau douce.
7032D	Moulage par soufflage-injection	Conditionnement de : jus de fruits, boissons pour sportifs, gelées...

Le produit PLA utilisé dans notre travail est le **PLA4042D** qui se présente sous la forme de films bi-orientés avec des températures d'utilisation allant jusqu'à 130°C.

II.3. Propriétés de l'acide poly (lactique) :

Le rapport et la distribution des deux stéréoisomères de l'acide lactique (L- et D-) dans les chaînes polymères, contrôle en grande partie les propriétés thermiques, mécaniques et de biodégradation du PLA. La présence en pourcentage élevé de l'isomère L- produit des polymères cristallins alors que des grands taux de l'isomère D- (> 15%) donnent un produit amorphe [14]. Les produits PLLA commerciaux sont des polymères semi-cristallins ayant un point de fusion élevé, de l'ordre de 180°C et une température de transition vitreuse comprise entre 55 et 60°C [26, 47].

II.3.1. Stéréochimie et cristallinité de l'acide poly(lactique) :

Le polylactide se présente en générale sous trois différentes formes : le poly(L-acide lactique) (PLLA), le poly(D-acide lactique) (PDLA) et le poly(D,L-acide lactique) (PDLLA) [48,49].

La cristallinité dépend de plusieurs facteurs tels que la masse molaire, la mise en œuvre, la température, le temps de séjour, la contrainte... Les propriétés barrières comme la perméabilité à la vapeur d'eau [50] sont aussi influencées par la cristallinité.

Selon les conditions opératoires, le PLLA peut cristalliser sous trois formes différentes, α , β ou γ [51], caractérisées par des mailles orthorhombiques mais différent dans leurs paramètres dimensionnels (a, b et c).

- forme α : cristallisation fondue ou froide.
- forme β : étirement mécanique de la forme α la plus stable.
- forme γ : cristallisation dans un substrat d'hexaméthylbenzène.

II.3.2. Propriétés physiques :

Les propriétés physiques des matériaux polymères dépendent de leur agencement moléculaire ainsi que des structures ordonnées telles que l'épaisseur cristalline, la cristallinité, la taille des sphérolites, la morphologie et le degré d'orientation de la chaîne. Les propriétés physiques sont très importantes car elles reflètent la structure hautement ordonnée du polymère et influencent les propriétés mécaniques comme les propriétés élastiques, la résistance à la traction, la contrainte et l'élongation à la rupture [14]. Ces propriétés peuvent être aussi altérées pendant la dégradation du matériau. Quelques propriétés significatives du PLA selon les isomères L- et D- sont données dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Propriétés physiques du PLA : données par DURECT Corporation, Birmingham Polymers, AL, USA^a.

Propriété	L-PLA	DL-PLA
Température de transition vitreuse T_g (°C)	60-65	50-60
Point de fusion T_m (°C)	184	Amorphe
Densité	1.24	1.25
Résistance à la traction (MPa)	55.2 – 82.7	27.6 - 41.4
Allongement (%)	5 – 10	3 – 10
Module (MPa)	2758 – 4137	1379 – 2758
Viscosité inhérente (dl/g)	0.90 – 1.2	0.55 - 0.75

^a <http://www.absorbables.com/technical/properties.html>

II.3.3. Propriétés thermiques :

Les techniques d'analyses thermiques souvent utilisées telles que la TGA, la DSC et la DMA permettent d'étudier les propriétés thermiques, la transition vitreuse T_g , la température de cristallisation T_c et la température de fusion T_m [14].

L'analyse thermique peut être couplée à un spectromètre de masse, RMN, HPLC, etc. pour suivre les produits et la cinétique de dégradation.

Le PLA pur est un polymère semi-cristallin ayant une température de transition vitreuse T_g d'environ 55 à 60°C, une température de fusion T_m d'environ 180°C et une température de dégradation T_d vers 300°C [10, 14]. Les polymères contenant entre 50 et 96% de l'isomère L- sont en général amorphes et n'ont pas de point de fusion clair. L'enthalpie de fusion pour un PLA 100% cristallin est estimée à 93J/g [52], valeur souvent utilisée dans la littérature pour la détermination du taux de cristallinité.

Les valeurs de T_m , T_g et ΔH dépendent principalement de la structure du PLA et du poids moléculaire [53,54]. Dorgan et al. [55] ont montré que la T_g du PLA augmente avec la masse molaire et le taux de l'isomère L-.

II.3.4. Propriétés mécaniques :

Les PLA, préparés par ROP ou polycondensation [14,45] ont les propriétés mécaniques très différentes que les polymères conventionnels de mêmes masses molaires, préparées par différents procédés. Les propriétés mécaniques du PLA peuvent aller du plastique élastique aux matériaux rigides. Pour de meilleures propriétés mécaniques le PLA semi-cristallin est souvent préféré au polymère amorphe. La masse molaire du polymère [56-59] ainsi que le degré de cristallinité [60,61] ont une influence significative sur les propriétés mécaniques [14]. Dans plusieurs types de PLA, les propriétés mécaniques avoisinent celles de certains polymères de grande diffusion [62] tels que le PS ou le PET (tableau II.4).

Le PLA présente des propriétés mécaniques relativement bonnes (module de Young de 2 à 4 GPa, contrainte à la rupture 40-60MPa), cependant son allongement à la rupture faible limite son utilisation.

Tableau II.4 : Propriétés mécaniques de quelques polymères [62].

Polymère	Contrainte à la rupture [MPa]	Allongement à la rupture [%]	Module d'Young [GPa]	Température maximale d'utilisation [°C]
PLA	40 - 60	4-7	2.0 – 4.0	50 – 60
PET	69	300	2.8 – 4.1	204
PS	41 – 52	3	3.1	78
LDPE	6 – 17	-	0.1 – 0.2	65
HDPE	20 – 37	-	-	121
PA6	62 – 83	-	1.2 – 2.8	-
PP	33 – 38	-	1.1 – 1.5	121

II.3.5. Propriétés électriques :

L'utilisation du PLA comme matériau d'isolation dans les fils électriques et les câbles, nécessite une étude approfondie de la résistivité volumique, la constante diélectrique et la tangente de perte diélectrique à différentes températures et cristallinités [14]. Nakagawa et al. [63] ont trouvé que ces propriétés sont, à la température ambiante, comparables à celles du polyéthylène réticulé (XLPE) utilisé actuellement comme matériau isolant pour câbles et fils électriques [14]. Le tableau II.5 récapitule quelques valeurs de ces propriétés à la température ambiante pour les PLLA pour des taux de cristallinité différents.

Tableau II.5 : Propriétés électriques du PLLA comparées avec le XLPE réticulé [63].

Matériau	c-PLLA	a-PLLA	XLPE
Résistivité volumique (Ω cm)	55×10^{16}	49×10^{16}	46×10^{16}
Constante diélectrique	3.8	3.0	2.4
Perte diélectrique	0.020	0.022	0.018

c-PLLA : degré de cristallinité supérieur à 50% ; a-PLLA : degré de cristallinité inférieur à 10%.

II.4. Dégradation du polylactide PLA:

Le PLA, comme tout polymère, peut subir plusieurs formes de dégradation induites telles que la dégradation par rayonnement ionisant, la dégradation thermique, mécaniques, hydrolytique...etc, ou naturelle comme la biodégradation.

II.4.1. Dégradation par rayonnement ionisant :

Ce mode de dégradation, très utilisée dans l'industrie de l'emballage, l'agroalimentaire et le médical, se base sur l'interaction rayonnement-matière comme le rayonnement γ , les rayons X, les ions lourds, les électrons accélérés [67]... Le mode sous faisceaux d'électrons ou bombardement électronique (EB) sera utilisé lors de notre travail de thèse. Lors de cette dégradation le poids moléculaire diminue rapidement avec l'augmentation de la dose de rayonnement [14,64]. Une forte diminution de la résistance à la traction et une fragilisation importante sont aussi observées pour des doses élevées [65-67]. Les réactions induites par le rayonnement EB ont lieu principalement dans la phase amorphe du polymère, gouvernées par le degré de cristallinité du polymère. A des faibles doses d'irradiation, la scission de chaîne se produit principalement dans les régions amorphes et se poursuit dans les régions cristallines pour des doses plus élevées [14]. D'autre part Gupta et al. [66] ont étudié l'effet de l'irradiation γ sur le PLA sous air et en milieu inerte N₂, ils ont remarqué que la présence d'air provoque une diminution de la scission et de la réticulation de la chaîne avec une diminution de la température de fusion.

II.4.2. Dégradation thermique :

La dégradation thermique est souvent observée lors de l'exposition des matériaux aux sources thermiques. Il a été rapporté [68] que la dégradation thermique du PLA consiste principalement en des réactions de scission de la chaîne principale. Cette dégradation est favorisée par la présence des groupes terminaux

actifs, des catalyseurs résiduels, des monomères résiduels et les impuretés. Ainsi, lors de la mise en œuvre du PLA à l'état fondu, il se produit une perte de masse molaire à des températures élevées. L'utilisation du PLA avec sa stabilité thermique médiocre limite son utilisation dans certains domaines [69].

II.4.3. Dégradation hydrolytique :

La caractéristique hydrophile naturelle du PLA est responsable de sa décomposition modérée en fonction de l'humidité et de la température environnantes. Généralement, le taux de dégradation hydrolytique des biopolymères est contrôlé par la détérioration de leurs propriétés physiques telles que la chute de la masse molaire et de la température de transition vitreuse (T_g), et l'augmentation du taux de cristallinité [69].

La première étape de la dégradation du PLA est habituellement la réduction de sa masse molaire par hydrolyse donnant des fragments d'acide lactique, des oligomères et d'autres produits solubles dans l'eau qui peuvent être ensuite consommés par des microorganismes pour produire du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O) et de la biomasse solide [14]

Tsuji et al. [50] ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA était inversement proportionnelle au taux de cristallinité, mais indépendante de la masse molaire et du rapport des isomères L- et D- lactide.

II.4.4. Biodégradation :

Généralement, la biodégradation de l'acide polylactique se fait en trois étapes [14]. Dans la première, la dépolymérisation du PLA se produit, et ensuite le PLA dépolymérisé produit de l'acide lactique dans la deuxième étape. Enfin, dans la troisième étape, l'acide lactique se décompose en CO_2 et H_2O en présence d'une enzyme produite par des microorganismes [14]. Parmi les paramètres influant sur la biodégradation du PLA, on peut citer la morphologie à l'état solide, le degré de

crystallinité et la structure chimique primaire du PLA [70]. La vitesse de la biodégradation des polymères solides est souvent déterminée par le degré de cristallinité [71].

Chapitre III :

Le bombardement électronique

III.1. Généralités sur le vieillissement radiochimique :

Les années 1950-70 ont connus un très grand intérêt dans l'étude du vieillissement des polymères sous rayonnements ionisants où on trouve les noms de Charlesby, Bovey, Chapiro entre autres [72-75] qui ont étudiés les mécanismes physico-chimiques de ce type de vieillissement dit radiochimique. Cet intérêt est quelque peu retombé dans les années 1980-90, mais les besoins industriels à l'heure actuelle fait relancer cet axe de recherche tels que l'accélération de la dégradation des matériaux et les applications d'amélioration de la durée d'utilisation des installations nucléaires.

Par définition, le terme vieillissement correspond à tout phénomène se traduisant par une évolution plus ou moins lente et irréversible de la structure, de la composition ou de la morphologie d'un matériau polymère. Il existe plusieurs types de vieillissements à savoir : le vieillissement thermique, physique, chimique, hydrolytique, radiochimique, photochimique...

Nous nous intéressons dans notre travail au vieillissement radiochimique qui est un phénomène résultant de l'interaction du matériau avec des radiations ionisantes caractérisées par une haute énergie [72,76]. Ces radiations sont des particules chargées (électrons, protons, particules alpha, ions lourds), ou de radiations électriquement neutres telles que les radiations de photons ou de neutrons (Ultra-Violet, X et rayonnement gamma).

Lors d'un vieillissement radiochimique, la structure du motif monomère est affectée par ces interactions, et la transformation chimique induite affecte alors des sites répartis aléatoirement le long des macromolécules.

Plusieurs auteurs [76-79] ont rapporté que dans ce cas de vieillissement, l'amorçage radiochimique est aléatoire, il présente un caractère non sélectif le long de la chaîne.

Par contre, sous des radiations photoniques (UV ou visibles), l'amorçage

photochimique se fait par absorption sélective au niveau de certains groupements de la macromolécule, induisant ainsi une rupture des liaisons située préférentiellement au voisinage des sites d'absorption [77].

Les grandeurs importantes concernant le traitement des matériaux par les radiations ionisantes sont les suivantes :

III.1.1. Dose de rayonnement :

La quantité d'énergie absorbée par le polymère est appelée la dose et s'exprime en Gray (Gy); le Gray correspond à l'absorption d'un Joule par kilogramme de matière. Aujourd'hui encore, de nombreux auteurs continuent à utiliser l'ancienne unité le rad qui vaut un centième de Gray.

III.1.2. Débit de dose :

L'intensité du rayonnement, définie comme l'énergie absorbée par la matière par unité de temps, est appelée débit de dose ; son unité officielle est le $\text{Gy}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.1.3. Rendement radiochimique :

Le facteur G (G value ou rendement radiochimique) représente le nombre de réactions du même type survenues pour 100 eV absorbés. Par exemple, on parlera de G réticulation noté G_x ou de G scission noté G_s qui sont respectivement le nombre de sites de réticulation ou de coupure de chaînes pour 100eV absorbés.

La nature de l'irradiation ionisante affecte le rendement radiochimique d'un processus donné [72], elle détermine en effet le mode précis de transfert d'énergie et l'atténuation dans l'épaisseur traversée. Le tableau III.1, montre une comparaison des résultats d'un échantillon de PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)) sous quatre sources d'irradiation différentes, d'après Moore et Choi [80], qui ont étudié la coupure de chaîne (s) et la destruction des esters (de).

Tableau III.1. Rendement en coupures de chaînes G_s et G_s/G_{de} pour différentes sources de rayonnement [80].

Source	Protons	Rayons X	Electrons	UV lointains
G_s ($J.cm^{-2}$)	28	20	13.5	7.2
G_s/G_{de}	0.23	0.29	0.18	0.026

D'après les résultats obtenus par ces auteurs, l'influence du type de l'irradiation sur la réponse de l'échantillon est claire, on remarque par exemple que dans le cas des UV lointains et des électrons, la destruction d'esters est plus favorisée à la coupure de chaîne, la coupure est particulièrement favorisée dans le cas des rayons X.

III.1.4. Pénétration des électrons :

L'énergie cinétique acquise par un électron soumis à une tension accélératrice de 1kVolt vaut par définition 1 kiloelectronVolt (keV). Les électrons perdent leur énergie au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans la matière. Pour les énergies supérieures à 20keV, la profondeur atteinte est alors directement proportionnelle à la tension d'accélération des électrons et inversement proportionnelle à la densité du matériau irradié. La Figure III.1 présente les courbes de dépôt d'énergie dans la profondeur de la matière selon la tension d'accélération des électrons pour un matériau de densité l'unité.

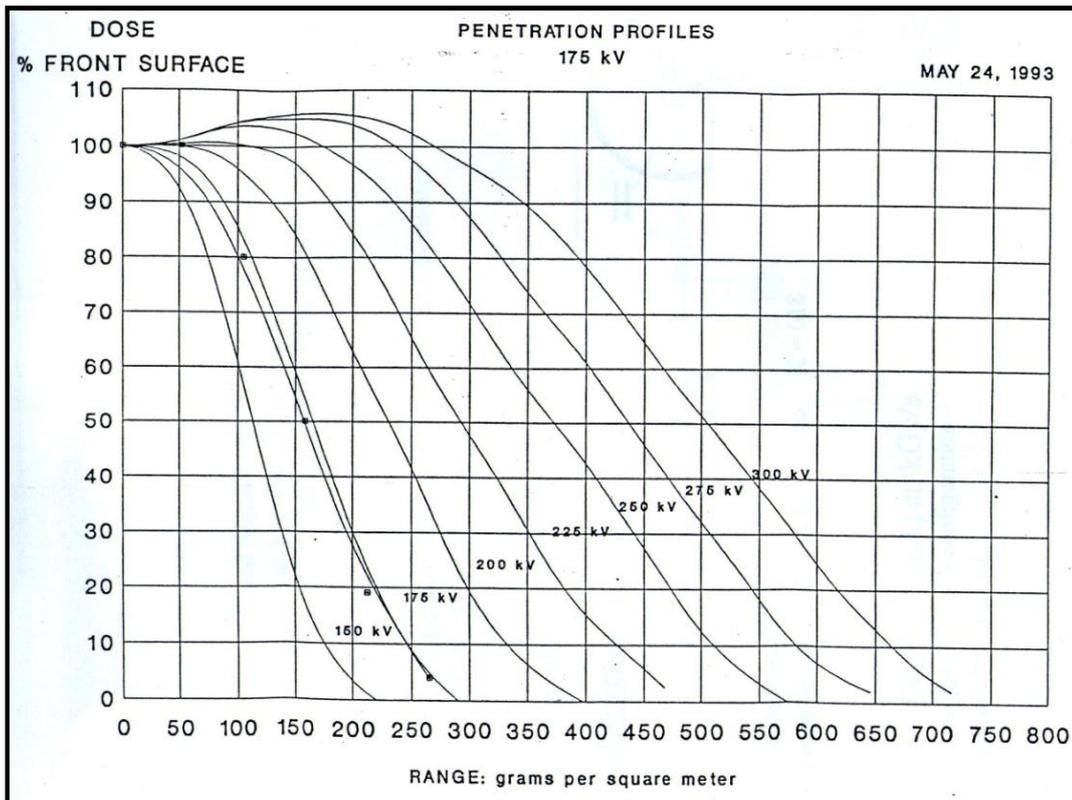


Figure III.1: Courbes de dépôt d'énergie dans la matière selon la tension d'accélération des électrons pour un matériau de densité unité [81].

III.2. Présentation de l'accélérateur d'électrons :

Il existe deux grands types d'accélérateurs d'électrons : les appareils à faisceau pulsé, ou « scanné » (balayage de la surface de travail), et les modèles à cathode linéaire (faisceau homogène d'électrons en rideau). Plusieurs machines sont maintenant commercialisées, produisant des faisceaux très intenses, d'énergie comprise entre 0,05 et 10MeV.

L'UMET (Unité de Matériaux et Transformations) de Lille, dispose d'un modèle à cathode linéaire : le CB 150 Electrocurtain® de la société Energy Sciences Inc. Cet appareil permet de soumettre l'échantillon à un faisceau d'électrons en rideau d'intensité contrôlée. La dose appliquée est alors directement proportionnelle à la

vitesse de défilement de l'échantillon sous le faisceau. La Figure III.2 présente le procédé d'irradiation d'un film par cet accélérateur.

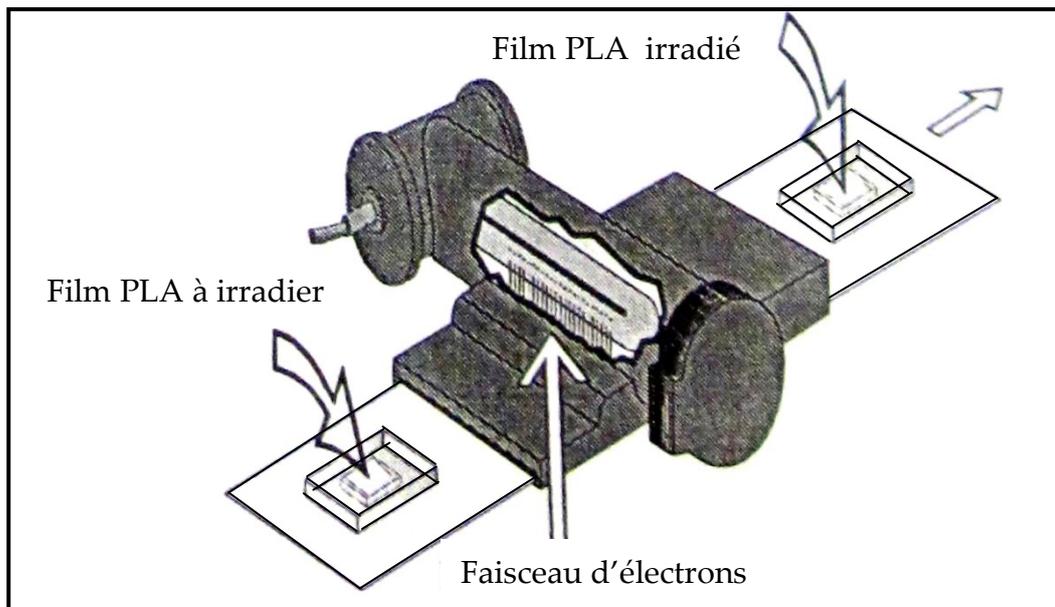


Figure III.2 : Irradiation d'un film par un accélérateur d'électrons à cathode linéaire.

L'appareil est composé de cinq sous systèmes : la source d'électrons est un filament linéaire enfermé dans une enceinte cylindrique sous vide poussé. Les électrons sont accélérés sous haute tension (175 kV) et traversent une fenêtre métallique (titan ou aluminium, choisis pour leur faible densité) sous forme d'un rideau de longueur et de largeur parfaitement définies pour venir frapper l'échantillon. Le convoyeur a une vitesse de défilement réglable de 6 à 60 m/min. L'irradiation se fait soit sous air, soit sous atmosphère inerte, en générale l'azote, dans un tunnel protégé par des feuilles de plomb, ce qui réduit suffisamment les fuites de rayonnement (essentiellement des rayons X) pour ne pas nécessiter d'équipement spécial tant pour le local où la machine est installée que pour le manipulateur.

Le CB 150 Electrocurtain® permet un dépôt d'énergie uniforme dans la matière sur une profondeur de 100µm. Il délivre des doses comprises entre 0,6 et 200kGy par passe. Le débit de dose peut aller de 10 à 400kGy.s⁻¹.

L'équation suivante permet de calculer la dose déposée en fonction des paramètres de la machine :

$$D_{\text{kGy}} = K \times \frac{I_{(\text{mA})}}{V_{c(\text{m/min})}} \quad (1)$$

avec $K = 615 \text{ KGy.m.min}^{-1}.\text{mA}^{-1}$, constante de l'appareil

I : intensité du faisceau d'électrons

V_c : vitesse du convoyeur

La dose s'ajuste donc par modulation du courant émis par la cathode ou par modification de la vitesse du convoyeur.

III.3. Facteurs influant sur la cinétique de vieillissement radiochimique :

Les cinétiques de vieillissement radiochimique sont généralement exprimées sous la forme : propriété = f (dose) [82]. Les facteurs influents sont les suivants :

- **Le débit de dose :**

Le rendement décroît avec le débit de dose.

- **La température :**

Elle influence en particulier sur la propagation des réactions radicalaires et la diffusion de l'oxygène. Les énergies d'activation sont généralement assez faibles souvent $\leq 50 \text{ kJ/mole}$ car elles ne comportent pas le terme correspondant à l'amorçage, particulièrement important en vieillissement thermique.

- **L'atmosphère :**

L'oxygène joue un rôle important, l'humidité peut avoir un rôle accélérateur (amorçage par les espèces radicalaires provenant de la radiolyse de l'eau). Certains gaz paraissent avoir un effet stabilisant, par exemple CO_2 dans le vieillissement photochimique du PTFE.

- **Les charges et additifs :**

Les produits comportant des structures aromatiques peuvent avoir un effet stabilisant plus au moins marqué (noir de carbone, phénol ...), sans que l'on puisse faire la part exacte de l'effet d'absorption et du rôle retardateur encore mal compris.

III.4. Conséquences sur les propriétés physiques :

III.4.1. Propriétés optiques :

L'irradiation induit des colorations dans de nombreux polymères (jaune, vert, brun ...). Cette coloration peut être due à :

- des radicaux ou ions piégés,
- des séquences de doubles liaisons conjuguées (en particulier PVC),
- des chromophores divers spécifiques de la structure de polymère (quinones, etc.).

III.4.2. Propriétés électriques :

Outre les conséquences de l'oxydation, on peut noter l'apparition d'une conductivité induite liée au débit de dose I par une relation de type :

$$C = K I^\alpha \quad (2)$$

avec K = constante et $0.6 < \alpha < 0.8$ pour une large gamme de polymères.

III.4.3. Propriétés mécaniques :

Leur évolution dépend de la prédominance des réactions de coupure de chaîne ou de réticulation et de l'efficacité de ces processus, donc de la nature et de composition du matériau, mais aussi de la nature du rayonnement ;

- le module d'élasticité varie peu (coupure de chaînes prédominantes) ou augmente (réticulation). Dans ce dernier cas, l'augmentation est surtout importante dans le cas des élastomères.

- la contrainte à la rupture augmente, diminue, varie de façon non monotone en fonction des cas.
- l'allongement à la rupture diminue généralement dans tous les cas.

III.5. Applications industrielles des accélérateurs :

Les faisceaux d'électrons peuvent créer des flux d'électrons qui décomposent les liaisons atomiques et moléculaires des matériaux ou de promouvoir de nouvelles liaisons moléculaires qui se polymérisent et durcissent les plastiques [83]. Un grand nombre de procédés industriels font usage de faisceaux d'électrons; de nombreux objets du quotidien reposent sur le durcissement par faisceau d'électrons, parmi eux les disques informatiques, emballage rétractable, pneus de voiture, les câbles et les conduites d'eau chaude en plastique. L'énergie et l'intensité des faisceaux nécessaires varient considérablement. L'énergie est généralement déterminée par la profondeur de pénétration requise, nécessitant seulement quelques centaines de keV, pour le traitement de matériau en vrac, où un faisceau de plusieurs MeV peut percer plusieurs dizaines de centimètres de matériau.

La nanotechnologie est l'un des nouveaux domaines les plus dynamiques de la science et de l'ingénierie. Le rayonnement est un outil très appliqué dans ce domaine; l'arrangement d'atomes et d'ions est effectué en utilisant des faisceaux d'ions ou d'électrons depuis de nombreuses années. Les nouvelles applications concernent la synthèse de nanocluster et nanocomposites.

Le traitement par faisceau d'électrons est utilisé principalement dans l'industrie pour modifier les propriétés physiques des matériaux:

- la réticulation des produits à base de polymères pour améliorer d'autres propriétés mécaniques, thermiques, chimiques,

- les effets induits tels que la scission de chaîne (ce qui rend la chaîne de polymère plus courte) dégradant le polymère. **La dégradation des matériaux est souvent utilisée dans le recyclage des matériaux,**
- la modification de la cristallinité ainsi que la microstructure, et
- la stérilisation des produits médicaux et pharmaceutiques.

Les doses requises pour les diverses applications couvrent une large gamme.

Le tableau suivant (Tableau III.2), donne les doses exigées pour quelques cas.

Tableau III.2 : Dose exigée pour quelques applications.

Effet du rayonnement	Dose exigée
Radiographie	1- 10 mGy
Dose mortelle humaine	4 - 5 Gy
Inhibition de la germination (pommes de terre, oignons)	100 - 200 Gy
Nettoyage de l'eau potable	250 - 500 Gy
Désinfection des eaux usées	0,5 - 1 kGy
Contrôle de champignons et moisissures	1 - 3 kGy
Détérioration des bactéries des aliments	1 - 3 kGy
Stérilisation des spores bactériennes	10 - 30 kGy
Stérilisation des particules de virus	1 - 30 kGy
Polymérisation de monomères	10 - 50 kGy
Modification de polymères	50 - 250 kGy
Dégradation des matériaux celluloseux	100 - 500 kGy

Deuxième partie :

Travail expérimental

Chapitre IV :

Matériaux et techniques expérimentales

IV.1. Nature du matériau : le polyacide lactique (PLA)

Le matériau étudié se présente sous la forme de films de polymères thermoplastiques amorphes : l'acide polylactique (PLA). Le PLA est un polymère issu de ressources renouvelables, provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par une fermentation bactérienne de l'amidon ou une synthèse chimique. La fermentation est très utilisée grâce à l'abondance de l'amidon.

Le film polymère PLA utilisé dans cette étude est élaboré par Naturework© sous le nom **PLA 4042D** de masses molaires $M_n = 116000$ g/mol et $M_w = 188\ 000$ g/mol. Son motif de répétition est $\text{CH}_3\text{-CH-COO}$ (Figure II.1). Il est délivré sous la forme de rouleaux d'épaisseurs différentes. Dans notre cas les films PLA utilisés sont amorphes et d'une épaisseur de $100\mu\text{m}$. Ils sont élaborés par la méthode d'extrusion soufflage, et de qualité optique moyenne et anisotrope (le matériau est transparent). En fonction du ratio entre D-isomère et L-isomère, le PLA peut être soit semi-cristallin soit complètement amorphe. Le grade du film **PLA 4042D** utilisé dans cette étude contient 4,3% de D-isomère.

L'analyse thermique, réalisée par la technique de calorimétrie différentielle de Perkin Elmer (DSC), montre un taux de cristallinité inférieure à 4%, ce qui confirme l'état amorphe du grade du film utilisé, et une température de transition vitreuse de l'ordre de 56°C . Les masses molaires moyennes en nombre et en poids ont été déterminées par GPC comme étant égale respectivement à $M_n = 133000$ g/mol et $M_w = 194000$ g/mol. Ces données sont obtenues par la technique chromatographique à perméation de gel (GPC) que nous allons détailler par la suite.

Il est à noter que ce même PLA a été divisé en deux grades : PLA1 est le PLA vierge (neuf) et le PLA2 représente le PLA conservé pendant trois années dans des conditions naturelles à la température ambiante ($20 - 25^\circ\text{C}$). Les films, en sandwich

entre deux feuilles de polyéthylène, ont été conservés dans l'air sans exposition à l'irradiation, dans un environnement à faible humidité.

IV.2. Irradiation des films PLA par faisceau d'électron:

Les films PLA ont été irradiés à température ambiante par un faisceau d'électrons d'intensités comprises entre 0,5 et 4mA en utilisant une machine EB, modèle Electrocurtain CB 150 (Energy Sciences Inc, UMET Lille1), avec une tension du filament de 175 kV. Les échantillons sont mis dans un convoyeur soumis à la source d'irradiation dans une atmosphère d'azote. Différentes doses d'exposition EB (15, 30, 45, 60, 90 et 120kGy) ont été choisies pour étudier les effets sur les propriétés du PLA. L'épaisseur du film est d'environ 100 μ m, ce qui permet une pénétration complète et homogène de l'irradiation EB dans les conditions de l'expérimentation.

IV.3. Chromatographie à perméation de gel :

IV.3.1. Principe :

Pour la détermination de la distribution des masses molaires, la chromatographie par perméation de gel (GPC) est certainement la méthode la plus employée par l'expérimentateur. À l'instar de la viscosité, cette technique est avant tout sensible au rayon de giration de la molécule [84]. Elle est basée sur la séparation et le tamisage de macromolécules dissoutes dans un solvant selon leur taille en les passant dans des colonnes remplies de particules sphériques d'un "gel" poreux rigide. Cette technique appelée aussi chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a connu des développements [84], les plus récents concernent l'utilisation de détecteurs de masse (viscosimètre, diffusion de la lumière) couplés au détecteur de concentration habituel [84]. La présence de ces détecteurs permet des analyses des données GPC beaucoup plus précises et puissantes comme la distribution des ramifications longues [84].

La GPC est employée pour la caractérisation des polymères, des biopolymères, des protéines ou des nanoparticules naturelles ou synthétiques.

IV.3.2. Appareillage et conditions d'essai :

Les masses molaires moyennes en nombre et en poids M_n et M_w des échantillons vierges et irradiés du PLA1 et PLA2 ont été déterminées. Les mesures par l'analyse GPC ont été effectuées en utilisant un système SECcurity GPC (PSS Polymer Standards Service GmbH Mainz, Allemagne). L'instrument est constitué d'une pompe isocratique, d'un dégazeur, d'un injecteur d'échantillon automatisé et d'une colonne. Une combinaison de trois colonnes SDV (PSS) de dimensions 300 x 8 mm a été utilisée à 30°C avec le solvant tétrahydrofurane (THF) à un débit de 1ml/min. La taille de particule est de 10µm, le diamètre des pores étant de 1e6Å, 1e4Å et 500Å. Pour la détection, un détecteur RI (SECcurity RID) est employé. Pour l'acquisition et l'évaluation des données, un logiciel PSS WINGPC Unichrome (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Allemagne) est utilisé. L'étalonnage est effectué avec le polystyrène standard (PS) acheté auprès de PSS (Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Allemagne). Au cours des expériences de dégradation réalisées par l'irradiation EB, les masses molaires des PLA sont déterminées par un étalonnage universel en utilisant des constantes Mark-Houwink (MH) provenant à la fois des polymères, l'étalon PS et du PLA dans le THF à 30°C; pour le PS: $K=0,01363\text{ml/g}$ et $a=0,714$ [85], et pour le PLA: $K=0,0174\text{ml/g}$, et $a = 0,736$ [55].

IV.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

IV.4.1. Principe :

La DSC est une méthode d'analyse thermique permettant de déterminer les variations d'énergie issues de processus survenant durant le chauffage ou le refroidissement des échantillons. Elle permet une mesure qualitative et quantitative des phénomènes thermiques accompagnant une transformation de phase ou une évolution structurale des matériaux. Ainsi la transition vitreuse par son saut endothermique et sa température T_g , les températures et enthalpies de fusion et de cristallisation, la détection de la flammabilité, les réactions de réticulation etc. pourront être observées et/ou quantifiées.

Les flux de chaleur ainsi que les cinétiques de chauffe peuvent être contrôlés simultanément. Les mesures calorimétriques obtenues sont comparées à celles d'une référence thermiquement inerte placée dans la même enceinte et subissant le même traitement thermique (Figure IV.1). Le four subit une rampe linéaire ascendante ou descendante en température, les températures T_E de l'échantillon, et T_R de la référence sont mesurées grâce à des thermocouples fixés en-dessous des plateaux supportant les coupelles. La température T_0 du four est mesurée grâce à un thermocouple placé entre les deux coupelles. Ces thermocouples mesurent le flux de chaleur différentiel par l'équivalent thermique de la loi d'Ohm :

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{\Delta T}{R} \quad (1)$$

où dQ/dT est le flux de chaleur, ΔT la différence de température entre la référence et l'échantillon et R la résistance thermique du disque support. Un signal proportionnel à la masse m de l'échantillon et à la différence entre la température de l'échantillon (T_E) et de la référence (T_R) est enregistré en fonction de la température moyenne de l'échantillon et de la référence, c'est à dire :

$$m(T_E - T_R) = m\Delta T \quad (2)$$

Les phénomènes énergétiques observés peuvent ensuite être associés à une transition thermique du matériau ou à une réaction chimique. On distingue principalement les changements endothermiques (fusion par exemple) de ceux qui sont exothermiques (cristallisation par exemple). De plus, les variations de capacité calorifique peuvent également être enregistrées. Ces dernières permettent notamment de distinguer la transition vitreuse des matériaux.

Ces données calorimétriques sont représentées en fonction de la température ou du temps (courbe de puissance calorifique). Les essais peuvent être réalisés en condition inerte (hélium, azote, argon) ou active (oxygène, air...). Il est donc possible de mesurer les états énergétiques liés à l'évolution de la phase cristalline du polymère tels que le pic de fusion et le pic de cristallisation froide. L'évolution de la phase amorphe avec la température est caractérisée par la transition vitreuse.

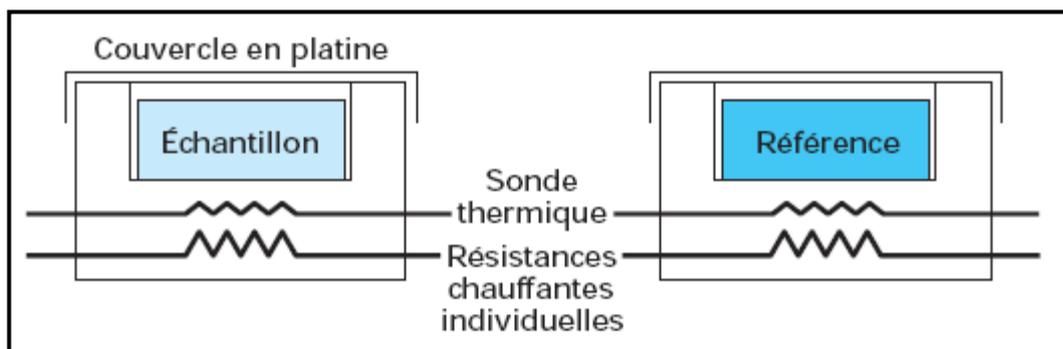


Figure IV.1 : Schéma de principe d'une DSC.

IV.4.2. Appareillage et conditions d'essai :

Les mesures de DSC ont été réalisées sur un appareil Perkin-Elmer DSC Pyris diamant. La température et le flux de chaleur ont été étalonnés avec de l'indium de haute pureté. Des échantillons d'environ 7 mg ont été analysés sous un flux d'azote gazeux à une vitesse de chauffage de 10°C/min entre -72°C et 200°C. Ils sont maintenus à 200°C pendant 2min puis refroidis à -72°C, suivi d'une isotherme

pendant 2min. Les mêmes étapes ont été répétées au cours du deuxième et du troisième cycle de chauffage-refroidissement. D'autres taux de chauffage, 5, 15 et 20°C/min, ont été appliqués pour étudier leur effet sur les thermogrammes. Au moins deux échantillons ont été analysés pour chaque dose, afin de vérifier la reproductibilité des résultats. La température de fusion (T_m) est prise à partir du seuil du pic de fusion, tandis que la température de cristallisation (T_c) est considérée comme étant le minimum du pic exothermique. Les températures T_m , T_c et T_g sont prélevées dans le second cycle de chauffage-refroidissement. L'aire sous la courbe donne l'enthalpie, est calculée à l'aide du logiciel de l'instrument.

IV.4.3. Calcul du taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité χ_c induite par irradiation peut être déduit à partir du signal du flux de chaleur obtenue par DSC, en utilisant l'équation suivante:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (3)$$

où ΔH_f et ΔH_f^0 (en J/g de polymère) sont respectivement l'enthalpie de fusion de l'échantillon et l'enthalpie de fusion d'un PLA 100% cristallin, $\Delta H_f^0 = 93.1$ J/g d'après Fisher 1973 [86].

IV.5. Analyse mécanique dynamique (DMA) :

IV.5.1. Principe:

L'analyse mécanique dynamique et thermique (DMA) permet de mesurer les propriétés viscoélastiques en fonction de la température en appliquant une force-déformation cyclique modifiable à une fréquence donnée modifiable sur l'échantillon. Les essais permettent de déterminer le module de conservation (E') qui caractérise la partie élastique du matériau et le facteur de perte $\tan\delta$ (ou d'amortissement) qui caractérise la partie visqueuse. Plusieurs modes de

sollicitations peuvent être utilisés (traction/compression, flexion simple, flexion trois points, cisaillement, torsion). Lors d'une transformation de phase on observe une chute du module de conservation E' et une variation brusque du facteur de perte $\tan\delta$ dues aux phénomènes de réorientation qui sont des processus inélastiques [87]. A noter que de par leur conception, les dispositifs DMA conventionnels ont des résolutions très précises, des amplitudes d'effort de 5 à 35N avec de faibles déplacements (quelques millimètres) et ne permettent pas d'appliquer des contraintes importantes pendant le cycle de refroidissement-réchauffement. La mesure des modules d'élasticité de conservation et des facteurs d'amortissement des différentes phases, s'effectue essentiellement par des balayages en température.

IV.5.2. Appareillage et conditions d'essai :

Les essais sur la DMA ont été effectués par un appareil de Perkin Elmer DMA 8000 (UMET Lille1). Des expériences ont été effectuées en mode de traction à une fréquence de 1Hz. Les courbes affichent le module de conservation E' , le module de perte E'' ainsi que la $\tan\delta$ en fonction de la température, entre - 40°C et 150°C à une vitesse de chauffe de 3°C/min. La forme des films PLA est rectangulaire, avec des dimensions de 10 x 6 x 0.1 [mm³].

IV.6. Essai de traction uniaxiale :

IV.6.1. Principe :

Les essais de traction consistent en la mesure de la contrainte exercée par un échantillon en fonction de sa déformation. Ce test permet d'accéder aux caractéristiques de base du matériau (module de Young, contrainte seuil, contrainte à la rupture, élongation au seuil de plasticité et élongation à la rupture). Les

éprouvettes sont testées en position verticale et maintenues dans cette position par le biais de mors serrant leurs extrémités. Le mors supérieur est relié à une traverse mobile dans le sens vertical alors que le mors inférieur est relié au bâti fixe. Les éprouvettes sont soumises à une sollicitation uniaxiale à vitesse constante. Un capteur de force adapté au matériau mesure la force nécessaire pour permettre d'allonger l'éprouvette jusqu'à la rupture. Ainsi, il est possible d'obtenir la contrainte supportée par l'échantillon (force mesurée rapportée à la section de l'éprouvette) en Pa en fonction de la déformation exprimé en %. Les courbes obtenues, permettent d'accéder à plusieurs grandeurs caractéristiques telles que :

- E , le module de Young ou module d'élasticité en traction. Il est calculé à partir de la pente de la courbe initiale pour de faibles déformations, c'est-à-dire, dans le domaine élastique (typiquement compris entre 5% et 20%).

- σ_y et ε_y , la contrainte et la déformation au seuil d'écoulement. C'est la plus petite contrainte et la plus petite déformation à partir desquelles une augmentation de la déformation se produit sans accroissement de la contrainte

- σ_r et ε_r , la contrainte et la déformation à la rupture. C'est la contrainte et la déformation mesurées au moment où le matériau rompt.

IV.6.2. Appareillage et conditions d'essais :

Les expériences de traction uniaxiale ont été effectuées sur une machine de traction Versa Test (MECMESIN, UMET Lille1), équipé d'un dynamomètre avancé (AFG) de 100N possédant une résolution de 0,02N. Des échantillons de forme rectangulaire sont découpés à partir des films d'épaisseur 100 μ m et les dimensions des échantillons sont 24 x 5 x 0,1 [mm³]. Les mesures sont réalisées à la température ambiante (20°C) en utilisant des vitesses de la traverse de 12, 25, 50 et 75 mm/min. La contrainte en fonction de l'élongation λ est enregistré, λ étant le rapport de la longueur finale l de l'éprouvette à la longueur initiale l_0 avant l'application de la

contrainte. Les courbes de traction sont données en fonction de la déformation ε ($\varepsilon = \lambda - 1$). Cinq à huit tests indépendants de traction ont été réalisés, les résultats recueillis dans le présent travail représentent des valeurs moyennes. La courbe contrainte-déformation jusqu'à la rupture de l'échantillon permet d'accéder aux différentes valeurs correspondant aux propriétés mécaniques telles que le module de Young, la contrainte à la limite d'élasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture.

Chapitre V :

Résultats et discussions

Les films amorphes du polyacide lactique (PLA), irradiés par des faisceaux d'électron à différentes intensités du courant électrique du filament, voient la plupart de leurs propriétés physiques profondément modifiée par une chute du poids moléculaire due à une scission de chaînes ou par son augmentation synonyme d'une formation d'un réseau réticulé. Un changement complet du comportement mécanique est ainsi observé. La perte de la masse moléculaire est mesurée par la technique chromatographique à perméation de gel (GPC). Le comportement mécanique des films PLA est décrit à partir des essais de traction avant et après l'exposition aux irradiations EB. Les propriétés mécaniques sont obtenues à travers des courbes contrainte-déformation résultant d'une sollicitation des films en traction simple.

Notre objectif est d'étudier l'effet de l'irradiation EB sur le matériau PLA et d'apporter des éléments de réponses aux mécanismes de la scission ou la réticulation des chaînes macromoléculaires. L'interaction entre la radio-dégradation et le changement des propriétés structurales et mécaniques du polymère est discutée en fonction de la dose d'irradiation EB.

Pour mener à bien notre investigation, diverses techniques de caractérisation ont été employées : la chromatographie à perméation de gel (GPC) et l'analyse de calorimétrie différentielle (DSC). Les techniques des essais mécaniques, statique (traction simple) et dynamique (DMA), interviennent pour comprendre le comportement mécanique et structural des films polymères PLA avant et après l'irradiation EB.

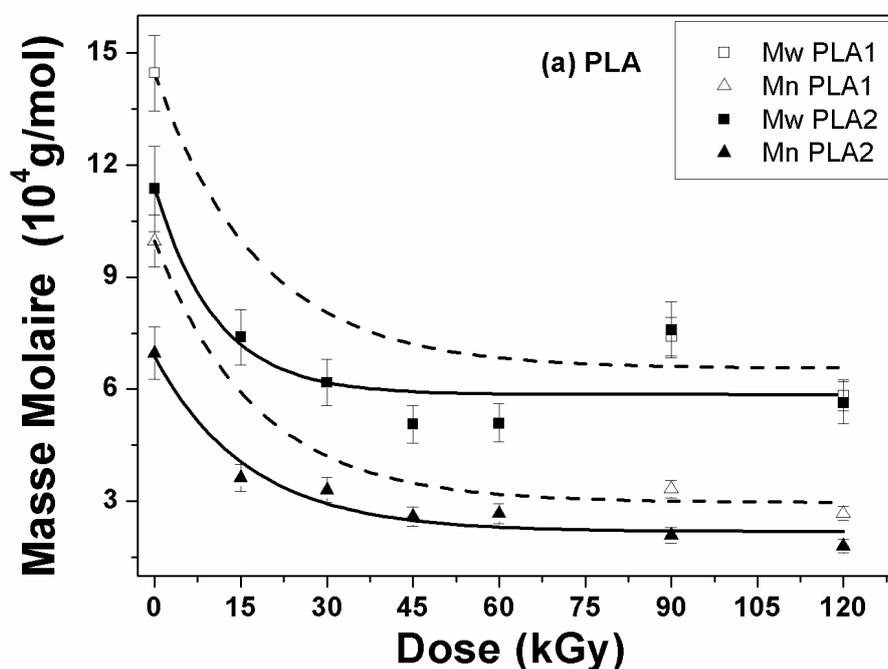
V.1. Evolution de la masse moléculaire moyenne :

La scission d'une chaîne principale d'un polymère doit être distinguée de la dépolymérisation, bien que les deux impliquent une réduction de la masse molaire moyenne, et un changement des propriétés physiques. Indépendamment de la distribution initiale de la masse molaire, celle-ci tend rapidement vers une distribution aléatoire avec la masse moyenne en poids M_w égale deux à trois fois la masse moyenne en nombre M_n [88].

Les masses molaires sont déterminées par la GPC avec un étalonnage universel en utilisant des constantes de Mark-Houwink MH à partir des deux polymères, le PS et le PLA, dans le solvant THF à 30°C. Pour le PS: $K = 0.01363$ ml/g and $a = 0.714$ [85], et pour le PLA: $K = 0.0174$ ml/g et $a = 0.736$ [55]. L'utilisation des constantes MH du PLA donne des valeurs absolues des masses molaires moyennes alors que celles du PS sont des valeurs relatives à l'étalon PS.

La Figure V.1a et b, correspondant aux coefficients MH du PLA et du PS, représentent les masses moyennes en nombre et en poids (M_n et M_w) des films PLA1 et PLA2 irradiées sous différentes doses EB. Dans les deux cas les résultats révèlent une chute de la masse molaire moyenne avec l'augmentation de la dose. Une différence de perte de poids d'environ 20% et 15% en M_n et M_w a été observée entre les deux PLA (étalons PLA et PS). D'une manière générale l'allure des courbes est la même avec des valeurs plus grandes dans le cas de l'étalon PS. L'ampleur de la diminution de la masse molaire est différente pour les échantillons irradiés en dessous et au-dessus de la dose 45kGy. Les échantillons irradiés par des doses inférieures à 45kGy présentent une forte chute de la masse molaire, suivie d'un plateau de faibles masses pour des doses supérieures à 45kGy. Ceci pourrait être lié à deux mécanismes différents, la scission et la recombinaison de chaînes, induits par les irradiations inférieures ou supérieures à 45kGy. La chute brusque de la masse molaire à faible dose est attribuée

à la scission de la chaîne principale, où les longues chaînes du squelette du polymère se brisent en unités plus courtes, puisque l'énergie de la dose EB dépasse les forces d'attraction entre les atomes [89,90]. Cela se produit du fait que les états excités dissipent en partie l'excès d'énergie par une scission de liaison, entraînant la formation massive de radicaux alkyle libres. Au-dessus de 45kGy, les réactions de recombinaison des radicaux libres deviennent à peu près égales aux réactions de scission de chaînes, ce qui explique la tendance plus ou moins plateau pour les faibles masses molaires.



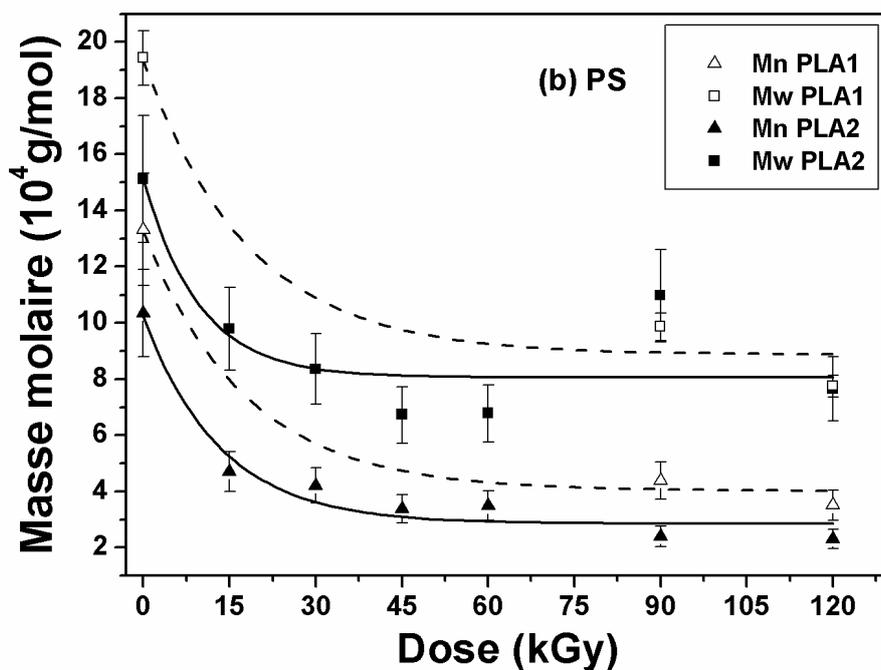


Figure V.1 : Evolution des masses molaires moyennes en poids et en nombre des deux PLA en utilisant comme étalon: (a) PLA et (b) PS

Une polydispersité de la masse, comme le montre la Figure V.2a et b, est observée vers les fortes doses d'irradiation, avec des valeurs de 3.5 et 4.5 pour le PLA et le PS. Ces valeurs, bien au-dessus de 2, sont en bon accord avec les travaux de Charlesby [88] et confirment bien la présence de scission de chaînes.

Dans une première remarque, la dose 45kGy peut être considérée comme le début d'une zone critique au dessous de laquelle une chute brusque de la masse se produit, due à la scission des chaînes avec une monodispersité de la masse molaire. Au dessus de la dose 45kGy la recombinaison des chaînes amortit la chute de la masse molaire, ce qui se traduit par une forte polydispersité.

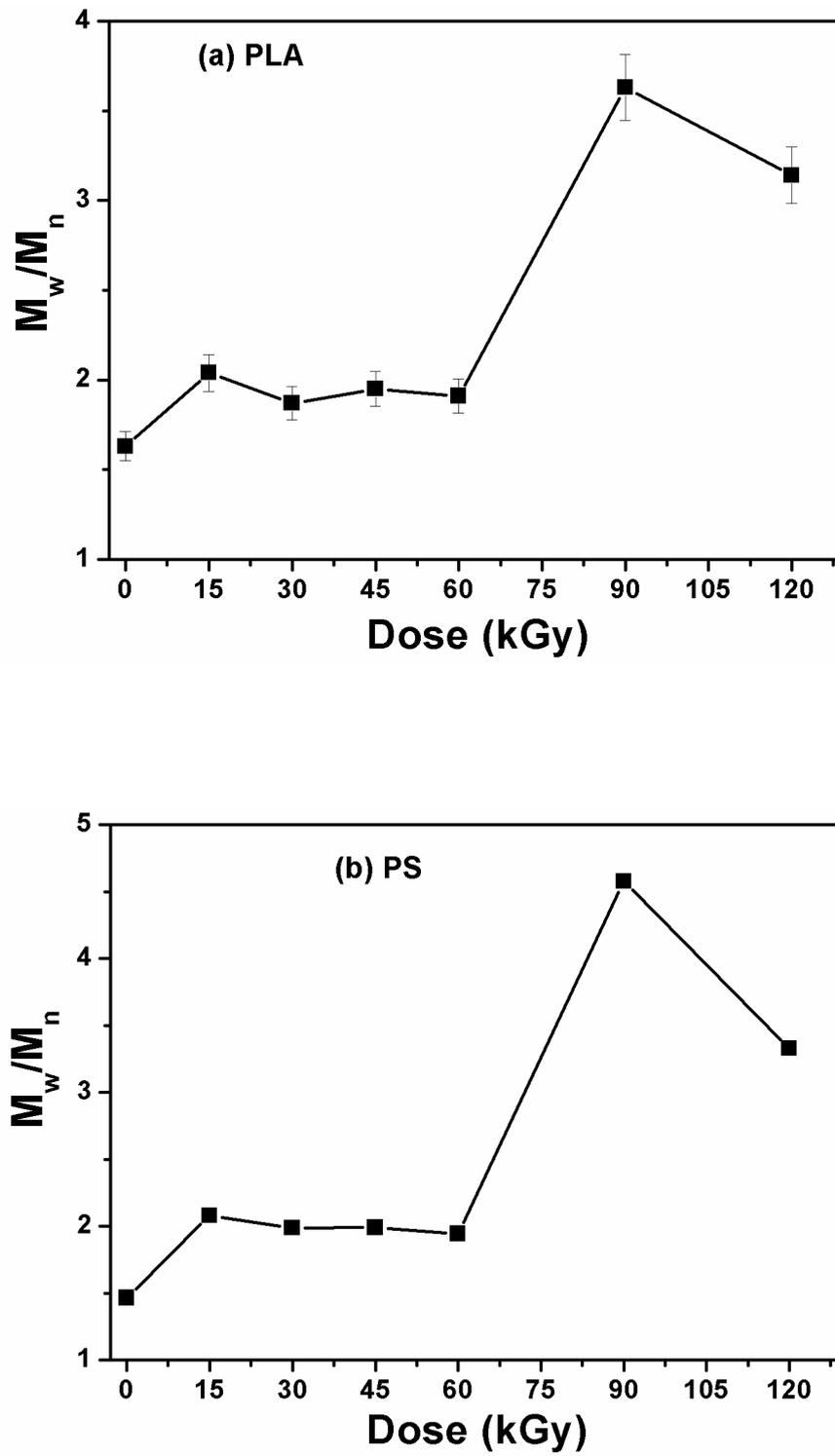


Figure V.2 : Indice de polydispersité du PLA2 ; (a) PLA et (b) PS.

V.2. Effet des conditions d'irradiation sur le mécanisme de dégradation:

Il est bien connu que l'irradiation des polymères provoque deux effets principaux et antagonistes, la scission et la réticulation des chaînes. L'aspect physique important est que la scission de chaîne divise une molécule pour obtenir deux, et la réticulation fait que deux molécules deviennent une seule [91]. Pour évaluer la prédominance de la scission de chaîne par rapport à la réticulation, le concept de rendements chimiques induits par irradiation pour la scission de chaîne (G_s) et la réticulation (G_x) a été appliqué. Ce concept est défini comme étant le nombre de ces réactions par 100 électronvolts d'énergie absorbée. G_s et G_x sont déterminés à partir des équations suivantes [92]:

$$1/M_w = 1/M_{w,0} + (G_s/2 - 2G_x) D 1.038 \times 10^{-6} \quad (1)$$

$$1/M_n = 1/M_{n,0} + (G_s - G_x) D 1.038 \times 10^{-6} \quad (2)$$

où $M_{w,0}$ et $M_{n,0}$ représentent les masses molaires moyennes en poids et en nombre des échantillons non irradiés, et M_w et M_n , les valeurs d'une irradiation D . Les valeurs de G_s et G_x sont déterminées à partir des pentes des courbes $n_w = (1/M_w - 1/M_{w,0})$ et $n_n = (1/M_n - 1/M_{n,0})$ en fonction de la dose d'irradiation comme l'illustre la Figure V.3.

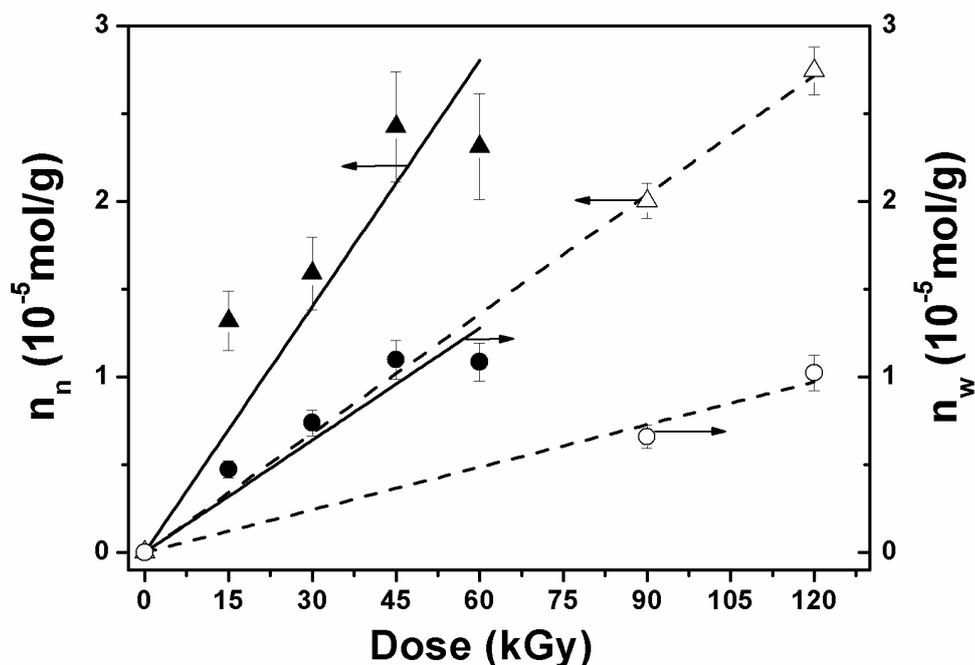


Figure V.3 : n_n (triangles), n_w (cercles) en fonction de la dose d'irradiation pour PLA1 (symboles ouverts) et PLA2 (symboles fermés).

Le tableau V.1 récapitule les valeurs de G_s et G_x avec leur valeur de régression R^2 .

Tableau V.1 : Valeurs de G_s , G_x et G_s/G_x calculées à partir des équations (1) et (2).

Matériau	G_s	G_x	G_s/G_x	n vs. D	R^2
PLA1	0.197	0.021	9.380	$n_n=2.264 \cdot 10^{-7} D$	0.99
				$n_w=0.809 \cdot 10^{-7} D$	0.99
PLA2	0.462	0.013	35.540	$n_n=4.67 \cdot 10^{-7} D$	0.94
				$n_w=2.13 \cdot 10^{-7} D$	0.96

A partir de l'équation (1) on peut déduire que M_w ne varie pas pour $G_s = 4G_x$. Si $G_s > 4G_x$, le polymère se dégrade ; c'est-à-dire M_w diminue fortement avec

l'augmentation de la dose absorbée. Les taux G_s/G_x se sont avérés être largement supérieurs à 4 pour le PLA1 et le PLA2, révélant que la scission de chaîne est largement dominante et que la dégradation se produit sur les échantillons PLA analysés. La valeur de G_s du PLA2 est environ le double de celle du PLA1, en raison du vieillissement naturel pendant trois ans, en plus de l'irradiation EB.

Cairns et al. [93] ont obtenu des taux de dégradation dépendants de la profondeur prévisibles en utilisant des échantillons de 1.1mm d'épaisseur et une énergie EB de 500keV. Les conditions EB appliquées par ces auteurs étaient différentes de celles de notre travail. Les doses utilisées par Cairns et al. (150 et 500kGy) sont situées au-delà de la plage 0 à 120kGy, et de plus, les profils de profondeur de pénétration ne correspondent pas.

L'épaisseur de l'échantillon dans notre étude (100 μ m) a été choisie pour permettre une pénétration complète et homogène de l'EB avec 175keV en un seul passage sans gradient, et aucune érosion superficielle spécifique n'a été observée.

Loo et al ont trouvé que la scission de chaîne était le principal mécanisme de dégradation des films PLGA et PLLA irradiés par EB [94]. Les rapports G_s/G_x correspondants ont été calculés comme 23.1 pour le PLGA et 11 pour le PLLA. PLA2 a montré un rapport G_s/G_x plus élevé (35.5) par rapport à PLGA et PLLA [94], ce qui indique que PLA2 est plus facilement dégradé par l'irradiation EB que PLGA et PLLA. Ceci peut être expliqué en termes de morphologie du polymère, puisque PLA2 était amorphe, et PLGA et PLLA présentaient des phases semi-cristallines. Il convient de mentionner que la méthode de préparation d'échantillon par extrusion appliquée dans notre étude était différente de la méthode de moulage en solvant suivie d'un traitement thermique, utilisée par Loo et al. [94].

Le mécanisme de dégradation et la sensibilité aux radiations d'une série de copolymères impliquant LLA ont été étudiés par Plikk et al. [95], qui ont rapporté une

diminution de la masse molaire lors de l'exposition à l'EB dans le cas de 100% PLLA. Cette diminution semble être moins prononcée, par rapport au PLA utilisé dans notre étude, probablement aussi liée à la faible température d'irradiation de 2.5°C. De plus, les échantillons utilisés par Plikk ont été élaborés par moulage en solvant et de lessivage du sel.

Leonard et al. [96] ont analysé la dépendance des pertes de masse et des masses moléculaires en fonction de la profondeur de pénétration des échantillons PLA et PLGA irradiés (40kGy sous air). Ces résultats ne peuvent être comparés avec les données de ce rapport puisque nos conditions expérimentales ont été choisies pour éviter les effets de gradient pendant l'exposition à l'EB.

Vargas et al. [97] ont étudié des échantillons de PLA irradiés-compostés avec $M_w=3.55E+4$, $1.86E+4$, $1.25E+4$ et $1.06E+4$ g/mol, pour les doses EB absorbées respectivement de 0, 72, 144 et 216kGy. Bien que ces masses molaires soient inférieures à celles utilisées dans notre étude, G_s a été évalué à 0.52, ce qui est comparable à nos résultats ($G_s=0.46$ pour le PLA2).

V.3. Analyse thermique:

V.3.1.Effet de la dose d'irradiation :

Les Figures V.4 a et b représentent les thermogrammes DSC des films PLA1 et PLA2 non irradiés et irradiés avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Les échantillons non irradiés présentent une température de transition vitreuse $T_g \approx 56^\circ\text{C}$ pour PLA1 et $T_g \approx 59.1^\circ\text{C}$ pour PLA2, et de larges pics exothermiques de cristallisation à froid dans la plage de température 110-145°C pour PLA1 et 115-147°C pour PLA2. Le taux de cristallinité χ_c , calculé à partir du pic de fusion, est inférieur à 5% pour les deux PLA. Les films PLA étudiés présentent une faible capacité de cristallisation, et peuvent être considérés comme amorphes.

Pour les échantillons irradiés à 45kGy, les T_g ont été observées à 52.8°C et 57.5°C pour le PLA1 et la PLA2, tandis que la cristallisation à froid a eu lieu à $T_c = 120.2^\circ\text{C}$ (PLA1) et 127.3°C (PLA2). La température de fusion (T_m) est au alentour de 156°C pour le PLA1 et 154°C pour le PLA2, et apparait en double pics, bimodale (T_{m1} et T_{m2}).

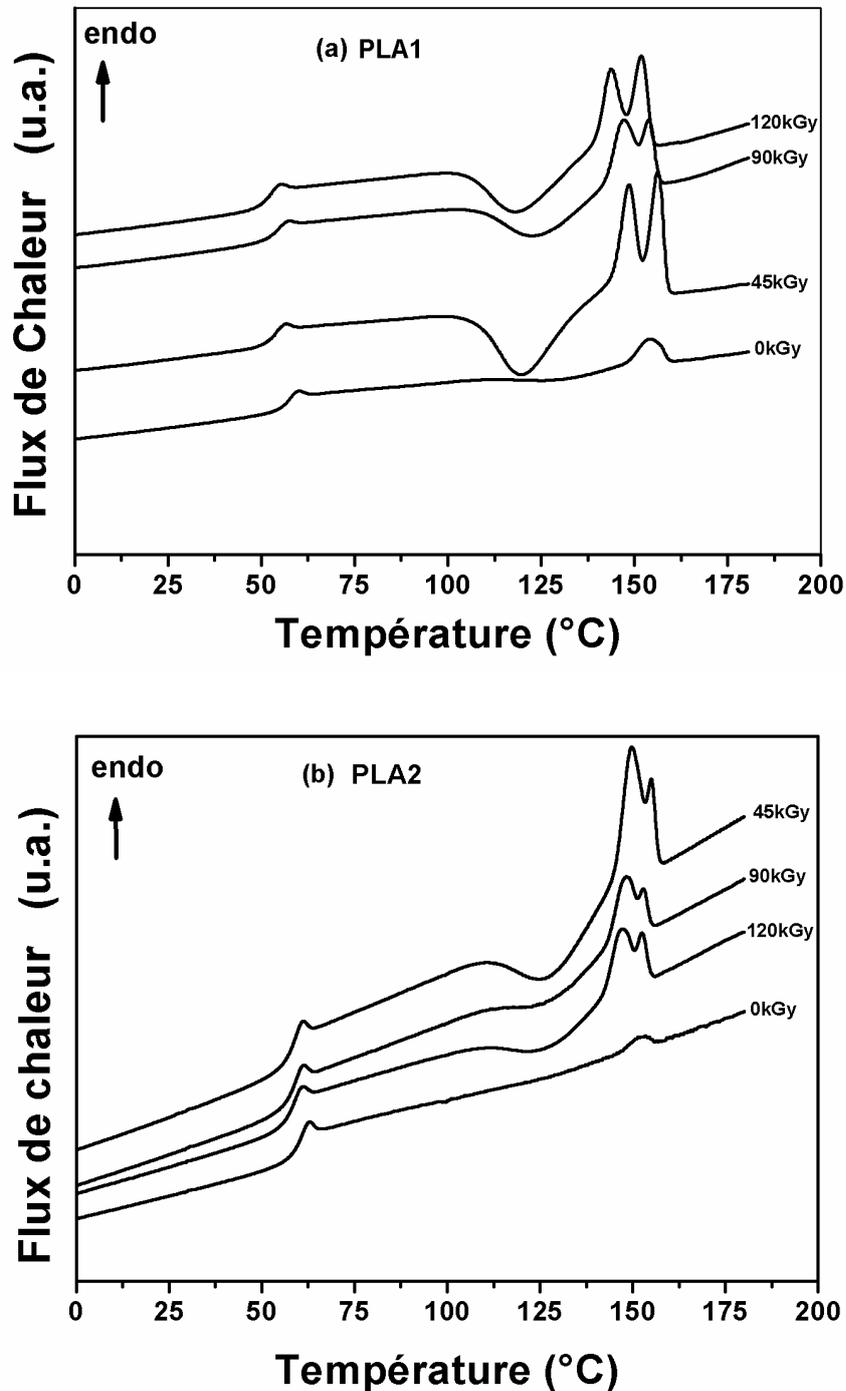
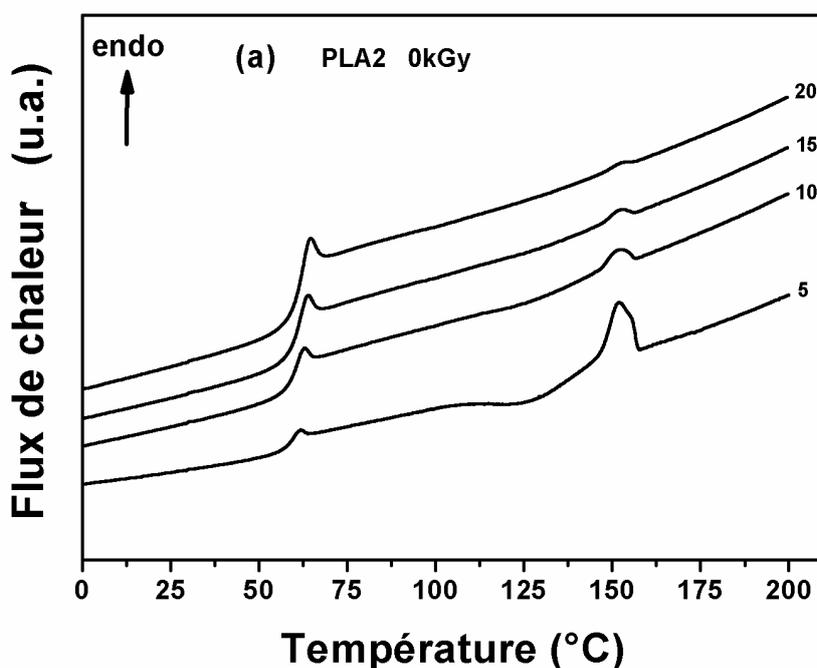
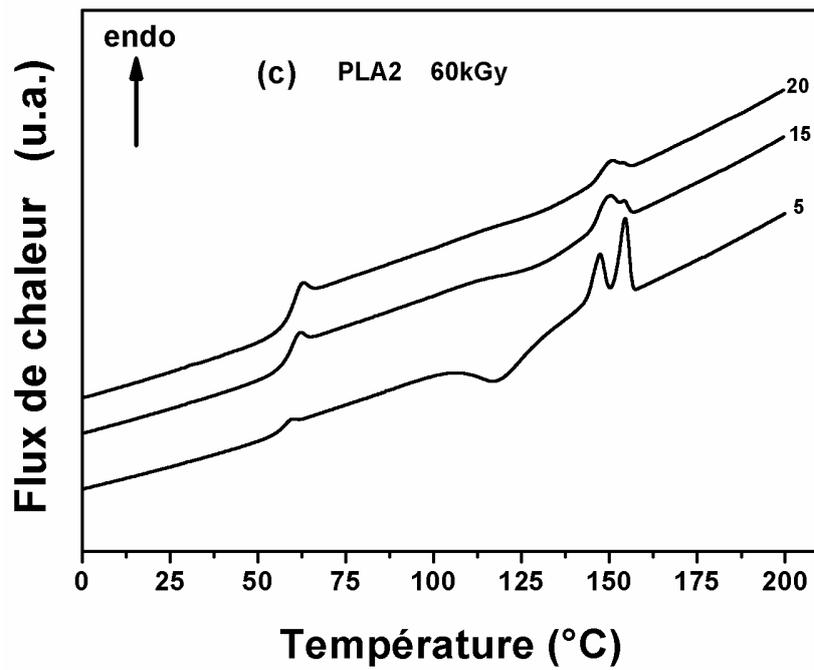
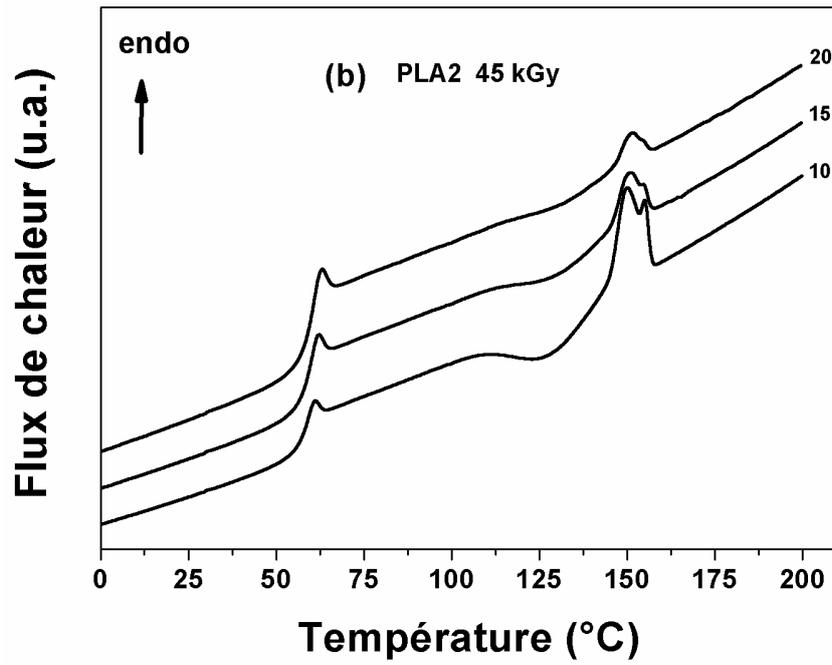


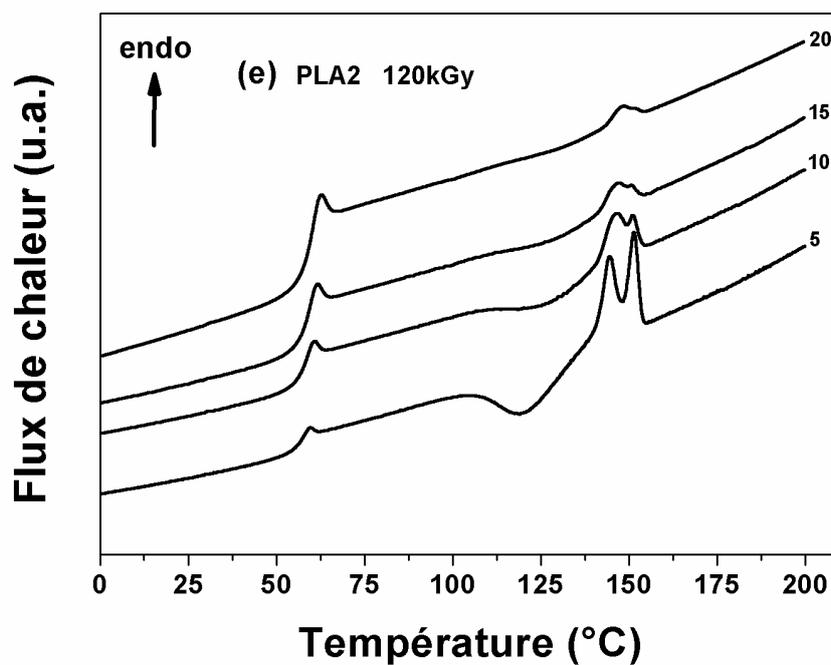
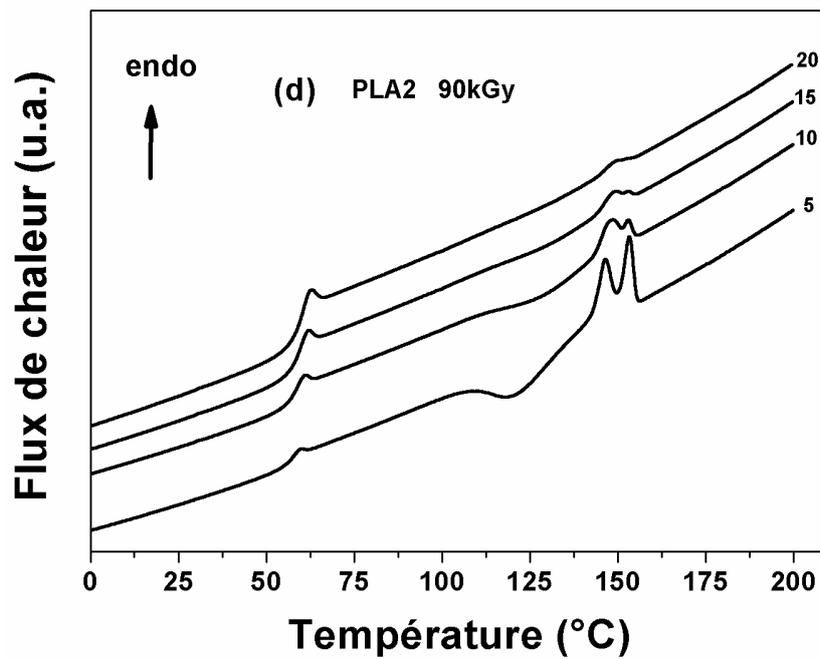
Figure V.4 : Thermogrammes DSC, (a) PLA1 et (b) PLA2, pour différentes doses.

Les Figures V.5 a, b, c, d et e représentent les thermogrammes DSC des échantillons PLA2 non irradiés et irradiés à différentes doses (45, 60, 90 et 120kGy) et différentes vitesses de chauffe. Le pic de cristallinité apparaît légèrement sur le thermogramme du PLA2 non irradiée la vitesse de chauffage 5°C/min, et disparaît complètement pour toutes les vitesses élevées. Pour les échantillons PLA2 irradiés le pic de cristallinité disparaît complètement pour la vitesse 20°C/min.

Le double pic de fusion, inexistant pour le PLA non irradié, disparaît pour toutes les doses à partir de la vitesse de chauffe 15°C/min.







Figures V.5: Thermogrammes DSC du PLA2 pour différentes vitesses de chauffe pour les doses : (a) 0kGy, (b) 45kGy, (c) 60kGy, (d) 90kGy et (e) 120kGy.

La Figure V.6 présente la relation entre les températures de fusion T_m ou T_{m1} et T_{m2} , et la température de cristallisation T_c du PLA1 et PLA2 en fonction de la dose d'irradiation. Le pic de fusion complexe a déjà été étudié par différents auteurs [98-100], et peut être lié à la température de cristallisation, la vitesse de chauffe, et à la masse molaire du polymère M_w . Pour les PLA irradiés, le pic endothermique correspondant à la température inférieure est généralement attribué à la fusion du cristal parfait associée à la transformation du cristal défectueux en cristaux parfaits. Le pic endothermique correspondant à la température la plus élevée est attribué à la fusion du cristal parfait associée à la fusion-recristallisation [101] ou à la transformation du cristal défectueux.

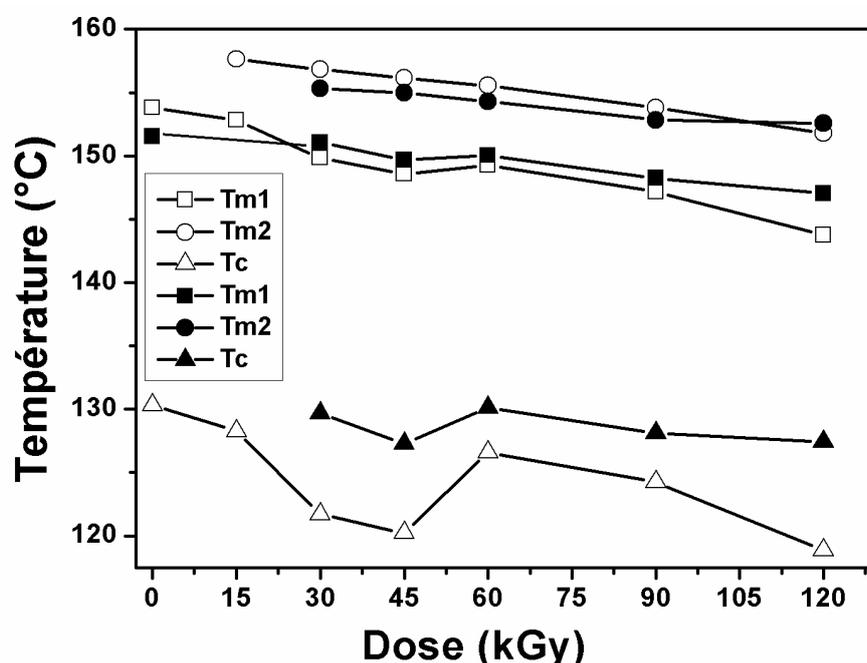


Figure V.6 : Données thermiques obtenues par mesures DSC pour des films de PLA1 non irradiés et irradiés (symboles ouverts) et PLA2 (symboles fermés), à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

La Figure V.7a et b présente respectivement la T_g et le degré de cristallinité χ_c des films PLA non-irradiés et irradiés. La T_g diminue avec l'augmentation de la dose d'irradiation d'environ de 5°C pour le PLA1 et de 3°C pour le PLA2. Cette diminution

peut être attribuée au processus de scission de chaînes se produisant lors de l'irradiation. Le rayonnement induit des réactions de scission de la chaîne qui améliore la mobilité moléculaire, ce qui explique la diminution de la T_g jusqu'à 45kGy. Au dessus de cette valeur, deux phénomènes, les réactions de scission et de recombinaison des radicaux libres coexistent et s'équilibrent. En conséquence, la mobilité des chaînes moléculaires étant limitée, ce qui induit des valeurs plus ou moins constantes de la T_g . Dans le cas de l'évolution du degré de cristallinité, des tendances similaires ont été observées pour les deux PLA; c'est-à-dire une augmentation initiale du taux de cristallinité jusqu'à 45kGy suivie d'une diminution. L'augmentation initiale de χ_c peut être attribuée à la réorientation des chaînes courtes du PLA, et la baisse ultérieure au-dessus de 45kGy est liée à la recombinaison des radicaux libres dans les régions cristallines. Les résultats des degrés de cristallinité sont en bon accord avec ceux de la T_g , qui confirment la présence de scission de chaînes et la recombinaison de radicaux.

L'évolution de la T_g en fonction de la dose du PLA2 montre la même tendance générale par rapport à PLA1, avec un glissement vers des températures plus élevées. Un intervalle de 3°C est observé pour les PLA2 non irradiés, qui atteint environ 6°C vers les doses élevées, en raison de l'effet simultané de la dose et du vieillissement naturel pendant trois ans. Dans le cas du PLA2, la dépendance de χ_c vs. dose montre une diminution de la cristallinité par rapport à PLA1. Ceci est lié à une forte scission de la chaîne qui provoque une diminution brusque de la rigidité des échantillons irradiés (voir V.6).

L'analyse thermique DSC des films PLA1 et PLA2 montre aussi une dose au alentour de 45kGy où la T_g chute brusquement pour des valeurs inférieures à cette dose, dû à la scission des chaînes (augmentation de la mobilité) et se stabilise au delà de cette dose (recombinaison des radicaux). De ce fait on remarque que la T_g à 60 kGy est plus

élevée que celle à 45 kGy. La même tendance est observée pour la cristallinité autour de cette dose critique.

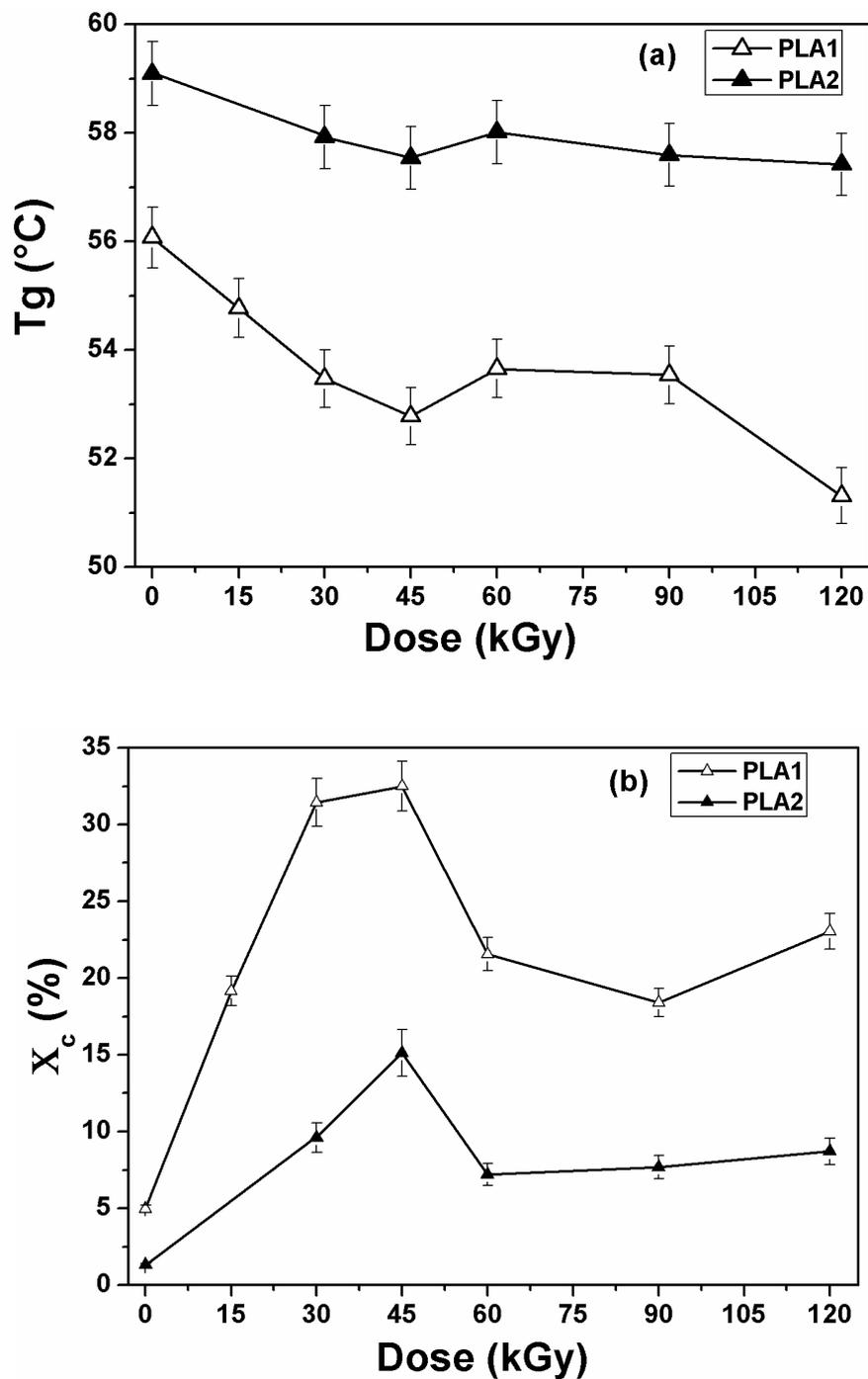
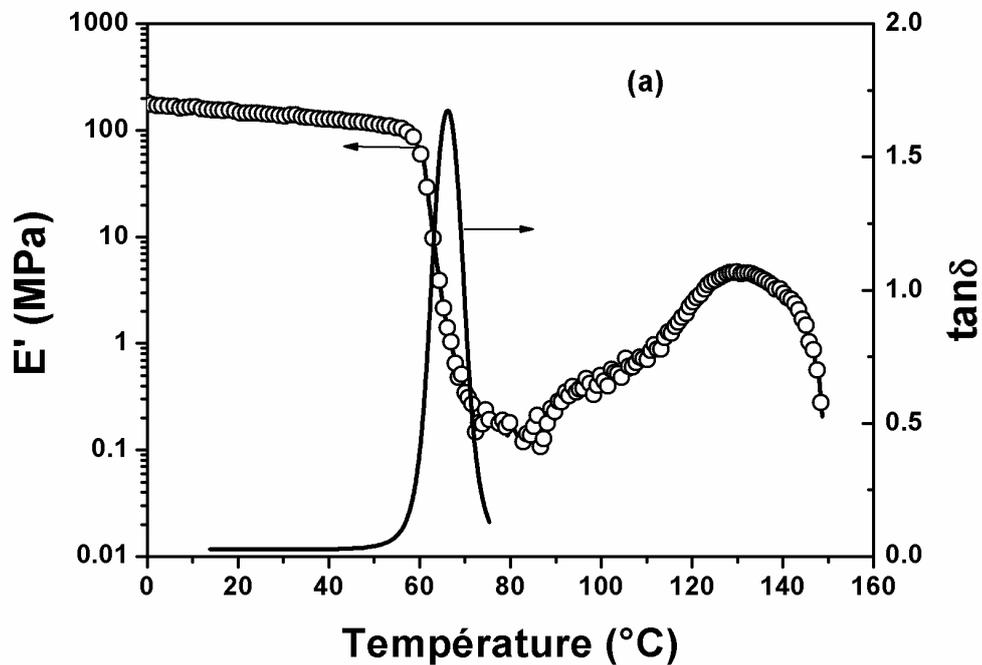


Figure V.7a et b : (a) température de transition vitreuse T_g et (b) degré de cristallinité χ_c par rapport à la dose EB pour PLA1 et PLA2, en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min.

V.4. Analyse mécanique dynamique :

La Figure V.8a représente le module de conservation E' et $\tan\delta$ (décrit comme le pic de la $\tan\delta$) du PLA2 amorphe et non irradié. Le thermogramme présente un plateau de rigidité au dessous de 50°C, suivi d'une transition vitreuse $T_g = 65^\circ\text{C}$, un phénomène de recristallisation exothermique entre 80 et 125°C et une fusion à partir de 145°C. La recristallisation disparaît avec l'augmentation du taux de chauffage et passe à un état semi cristallin [102]. L'analyse DSC nous a permis de confirmer ce changement d'état (passage de l'état amorphe à l'état semicristallin) de l'échantillon amorphe étudié (PLA2) en appliquant différentes vitesses de chauffe (voir Figure V.5a).



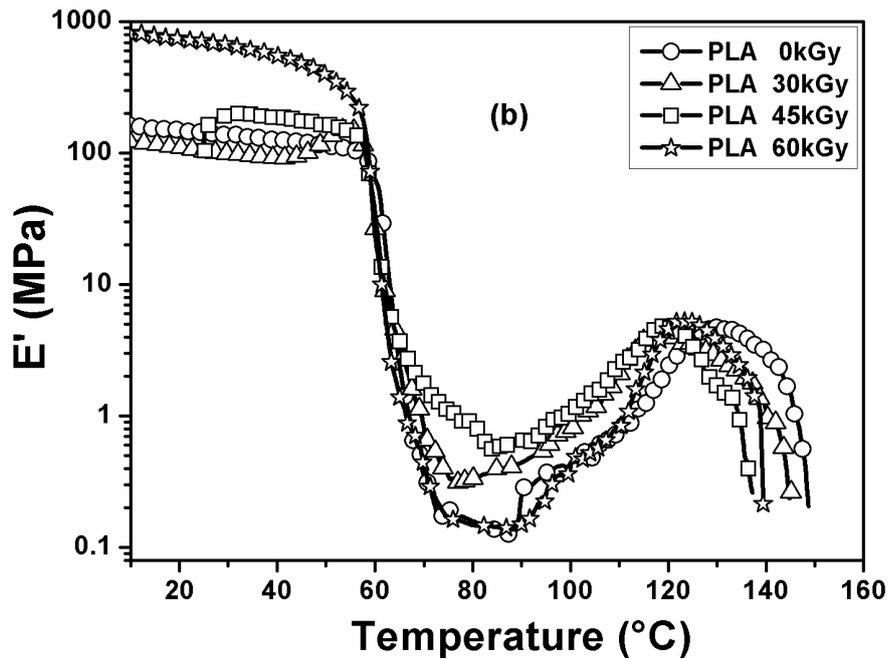


Figure V.8: (a) module de conservation E' et $\tan \delta$ pour le PLA2 non irradié et (b) module de conservation E' pour différentes doses, à une vitesse de $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

La Figure V.8b montre les courbes du module de conservation E' du PLA2 irradié et non irradié. Les échantillons irradiés à 60kGy montrent une plus grande rigidité par rapport à ceux exposés à des doses plus faibles. Une amélioration de la cristallinité est apparue pour 30 et 45kGy, caractérisée par une augmentation de E' dans le voisinage de 80°C . Dans le cas de l'échantillon irradié à 60kGy, le module E' à 80°C rechute brusquement indiquant une baisse significative de la cristallinité. Cette observation est en bon accord avec les résultats de la DSC présentés sur la Figure V.7b où la baisse du taux de cristallinité au-dessus de 45kGy peut être liée à la recombinaison des radicaux libres dans les régions cristallines. Le phénomène de recristallisation exothermique, également observé entre 80 et 130°C pour les échantillons irradiés, disparaît avec l'augmentation du taux de chauffage [102]; ceci a été confirmé par l'analyse DSC (Figure V.5) des échantillons irradiés avec différentes vitesses de chauffe.

V.5. Effet de la vitesse de chauffe: Relation de Fox- Flory:

Dans le cas des polymères linéaires, la T_g et la masse molaire moyenne en nombre sont liées par la relation de Fox-Flory [103]

$$T_g = T_g^\infty - k/M_n \quad (3)$$

où k (K.kg/mol), la constante de Fox-Flory représente l'excès du volume libre des groupes terminaux de la chaîne de polymères et T_g^∞ indique la T_g d'un PLA possédant une masse molaire infinie. Le volume libre dépend non seulement de la température, mais également du nombre d'extrémités de chaînes de polymère. Les échantillons avec de longues chaînes (masses molaires élevées) auront moins de bouts de chaînes par unité totale et moins de volume libre qu'un échantillon de polymère possédant des chaînes courtes.

La Figure V.9 présente l'évolution de la T_g en fonction de $1/M_n$ du PLA2, selon la vitesse de chauffe et la dose d'irradiation suivant les analyses DSC et DMA. Une corrélation linéaire est trouvée, confirmant ainsi l'approche de Fox-Flory pour prédire les changements de la T_g lors d'un processus de scission de chaînes. Il est à noter que la T_g décroît proportionnellement avec l'avancement des réactions de scission de chaînes.

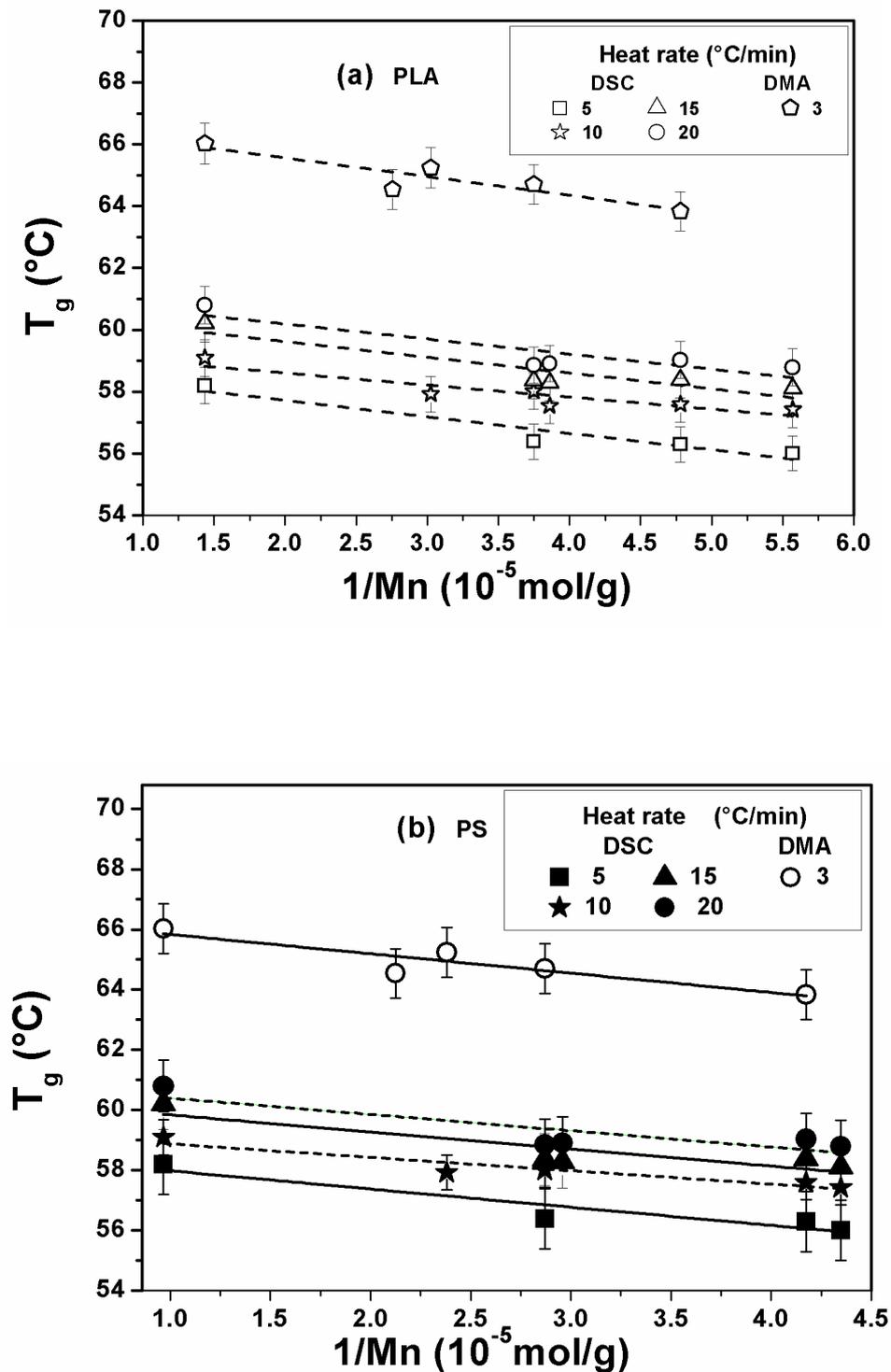


Figure V.9 : Température de transition vitreuse T_g en fonction de $1/M_n$ pour le PLA2 en appliquant différentes doses d’irradiation et différentes vitesses de chauffe : (a) PLA et (b) PS.

Le tableau V.2 résume les paramètres T_g^∞ , k et R^2 , correspondant à l'équation de Fox-Flory. Les fits linéaires de la T_g vs. $1/M_n$ présentent une régression satisfaisante pour les faibles taux de chauffage, 5 et 10°C/min pour la DSC et 3°C/min pour la DMA. Cette régression devient plus ou moins acceptable à des taux élevés en DSC (15 et 20°C/min).

Tableau V.2 : Paramètres de l'équation de Fox-Flory pour différentes vitesses de chauffe.

Paramètres		DSC				DMA
Eq. Fox-Flory		5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min	3°C/min
T_g^∞ (°C)	PLA2 _{PS}	58.6	59.3	60.4	60.9	66.5
	PLA2 _{PLA}	58.8	59.4	60.6	61.2	66.8
k (K.kg/mol)	PLA2 _{PS}	6.04 10 ⁴	4.44 10 ⁴	5.68 10 ⁴	5.42 10 ⁴	6.43 10 ⁴
	PLA2 _{PLA}	5.33 10 ⁴	3.89 10 ⁴	5.09 10 ⁴	4.87 10 ⁴	6.04 10 ⁴
R^2	PLA2 _{PS}	0.84	0.80	0.71	0.64	0.86
	PLA2 _{PLA}	0.88	0.79	0.77	0.71	0.77

Selon la relation Fox-Flory dans le cas du PLA2_{PLA}, les valeurs de T_g^∞ peuvent être estimées à 58,8°C et 61,2°C correspondant respectivement à des taux de 5 et 20°C/min, montrant ainsi une augmentation environ de 2.4°C. Dans le cas de la DMA, T_g^∞ est de 66.8°C.

En ce qui concerne le PLA2, les résultats de la DSC (Figure V.5) montrent des pics de cristallinité pour la plus faible vitesse de chauffe (5°C/min), et qui disparaissent pour les vitesses plus élevées. La vitesse de chauffe affecte donc directement le

comportement thermique du matériau. L'analyse DMA donne la plus grande valeur de k ($k = 6,04 \cdot 10^4$) pour la vitesse $3^\circ\text{C}/\text{min}$; ceci peut-être dû, en plus des effets de chauffage, aux mouvements particuliers de la technique DMA. L'augmentation de la vitesse de chauffe dans le cas de la DSC conduit à une diminution de k , d'environ 30% à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, avec une réduction significative de l'excès de volume libre. Pour 15 et $20^\circ\text{C}/\text{min}$, k présente des valeurs du même ordre que celle de la vitesse $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La courbe correspondante à 10 et $15^\circ\text{C}/\text{min}$ représente le début de la stabilisation de k et, éventuellement de T_g^∞ , à environ 60°C . Le taux (vitesse) de chauffage influe le volume libre des groupes terminaux des chaînes de polymère et d'où le choix de ce taux doit être soigneusement considéré pour l'analyse thermique. Ceci explique l'utilisation de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en vitesse de chauffage dans nos applications, ce qui est souvent appliquée dans la littérature pour l'analyse de DSC sans donner les raisons scientifiques pour son utilisation.

Jamshidi et al. [104] ont étudié la température de transition vitreuse, la température de fusion et le comportement de dégradation de l'acide poly-L-lactique (PLLA) et de l'acide poly-D, L-lactique (PDLLA) sous atmosphère d'hélium à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ et ont trouvé : $T_g^\infty = 58^\circ\text{C}$ et 57°C , et $k = 5,5 \cdot 10^4$ et $7,3 \cdot 10^4$ pour respectivement le PLLA et de PDLLA.

Rasselet et al. [105] se sont intéressés à la dégradation oxydative du PLA dans son état semi-cristallin vierge. Lors de l'oxydation thermique à 70, 100, 130 et 150°C , ils ont montré que la dégradation par oxydation conduit à une scission aléatoire de la chaîne qui est responsable de la réduction de la masse molaire. Ces auteurs ont trouvé $k = 84$ et $T_g^\infty = 55^\circ\text{C}$ en appliquant une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour un PLA ayant subi un traitement thermique à 130°C .

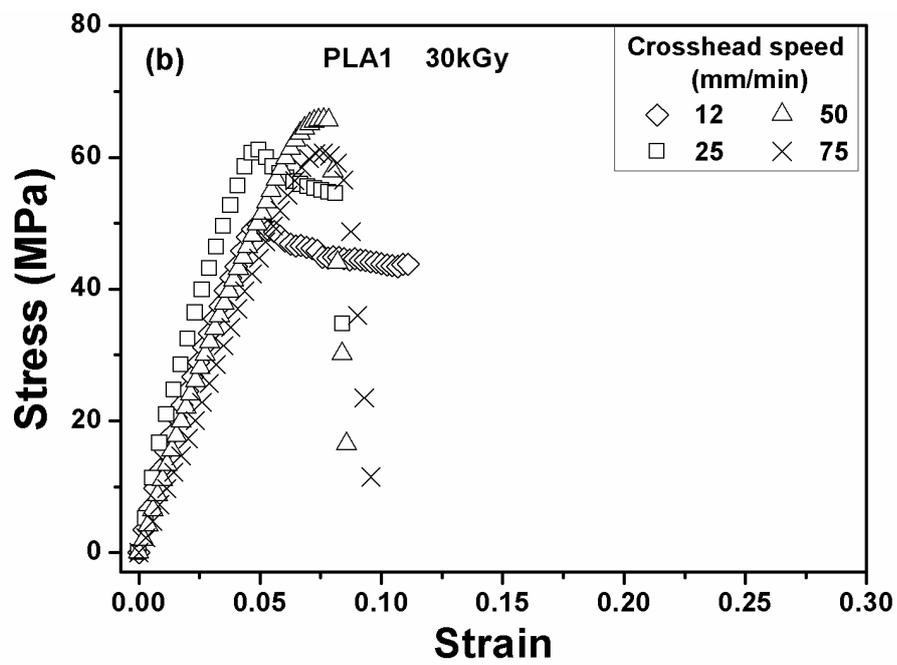
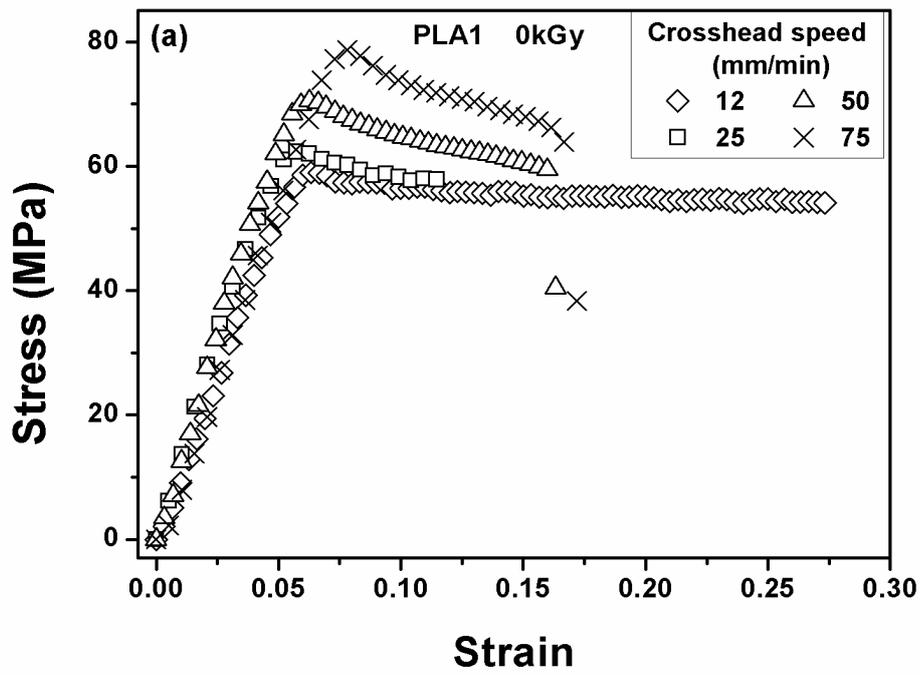
Les valeurs de T_g^∞ observées par Jamshidi et al. [104] et Rasselet et al. [105] sont en bon accord avec nos résultats. D'autre part, les valeurs de k présentent des écarts avec

la littérature, en raison de la nature différente des échantillons, de l'élaboration et des effets de vieillissement.

V.6. Essai de Traction uniaxiale:

Le traitement EB joue un rôle important dans la modification des propriétés mécaniques du PLA. Les expériences de traction ont été effectuées en utilisant les vitesses d'étirement 12, 25, 50 et 75 mm/min pour différentes doses d'irradiation, 0, 30, 45, 60 et 90kGy. Ces expériences ont été réalisées dans la direction parallèle à l'extrusion de l'échantillon à une température de 20°C. Les Figures V.10 et 11 montrent les courbes contrainte-déformation des deux types de PLA en fonction des doses EB appliquées. Les courbes ne présentent pas de durcissement avant la rupture, ce qui indique une forte cristallinité induite par la vitesse de déformation pour les deux PLA et pour toutes les vitesses de traction.

La Figure V.10 montre un plateau plastique pour le PLA1 non irradié qui diminue fortement à partir de la dose 30kGy, et disparaît pour des doses élevées. Ce plateau est moins prononcé dans le cas du PLA2 non irradié (Figure V.11), en raison de trois années de stockage dans des conditions ambiantes, et disparaît au-dessus de 30kGy.



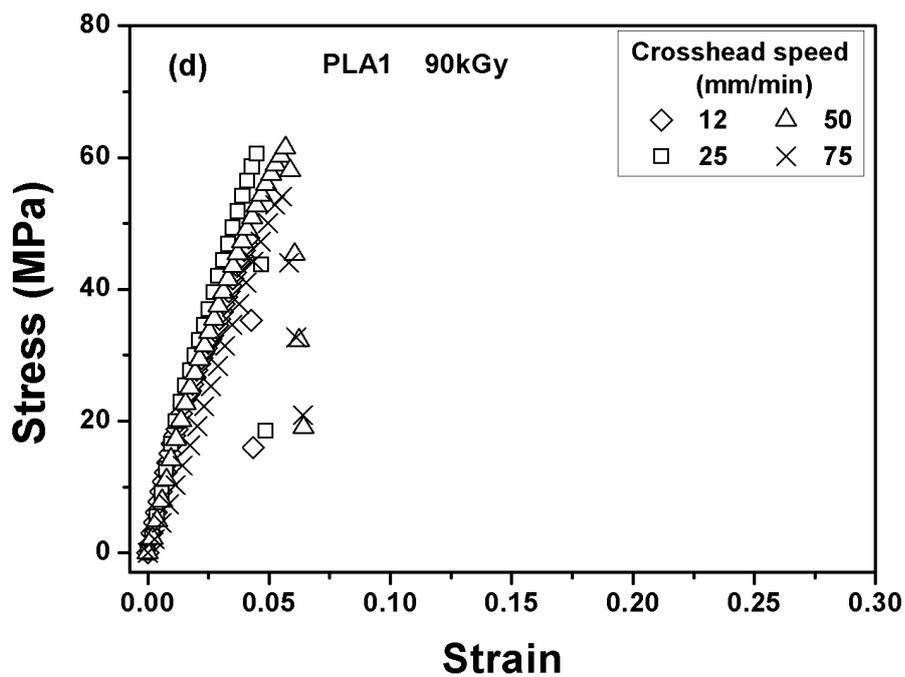
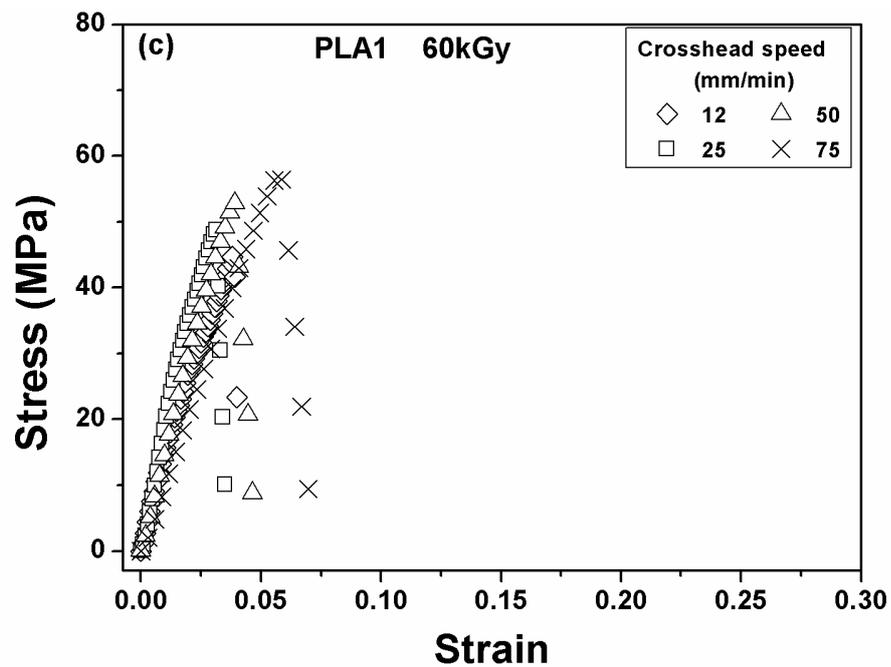
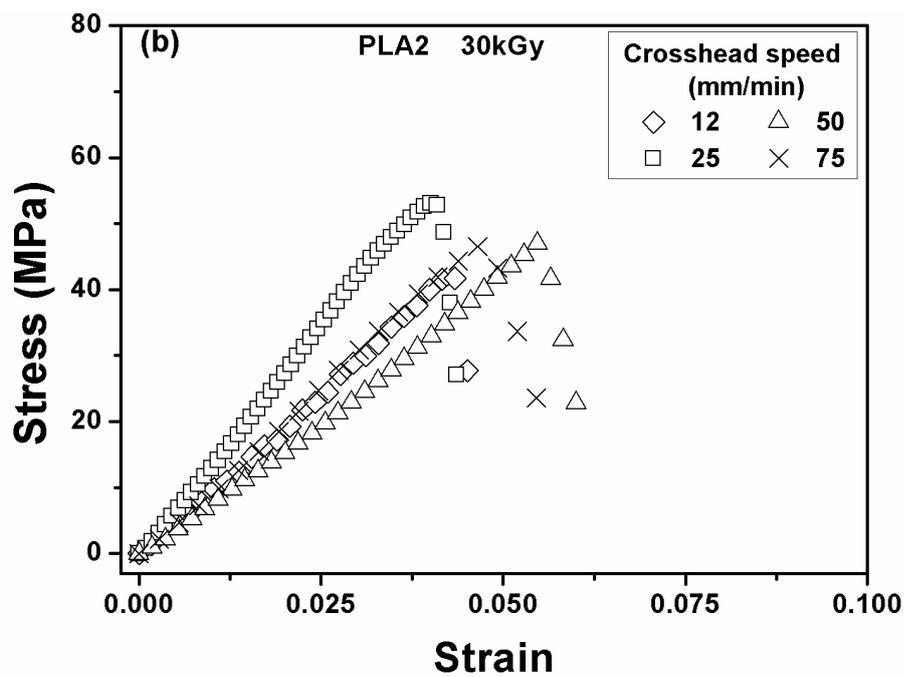
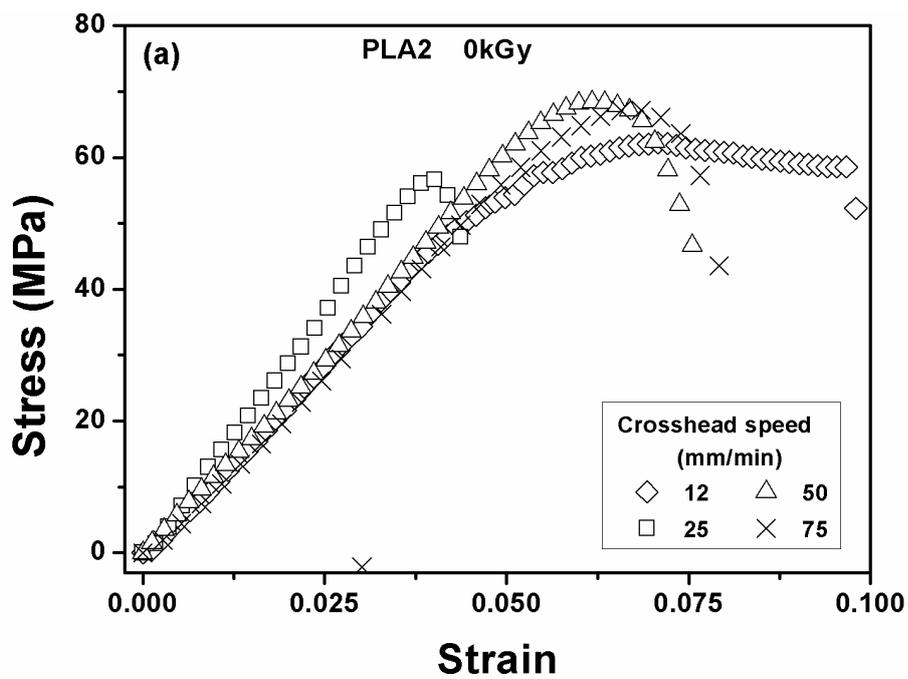


Figure V.10 : Courbes contrainte-déformation à différentes vitesses de traction pour le PLA1 irradié à ; (a) 0kGy, (b) 30kGy, (c) 60kGy et (d) 90kGy.



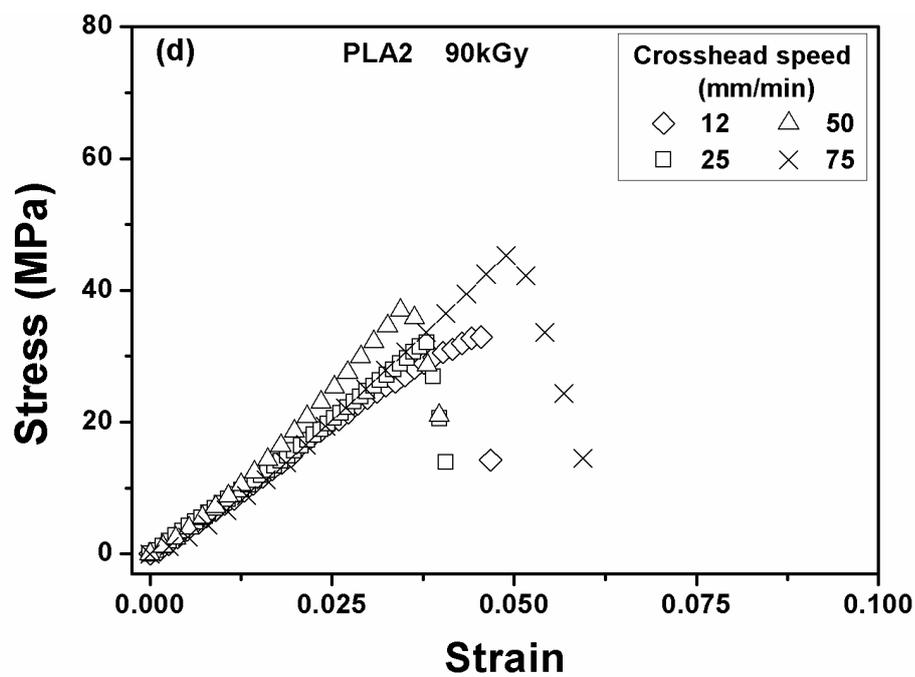
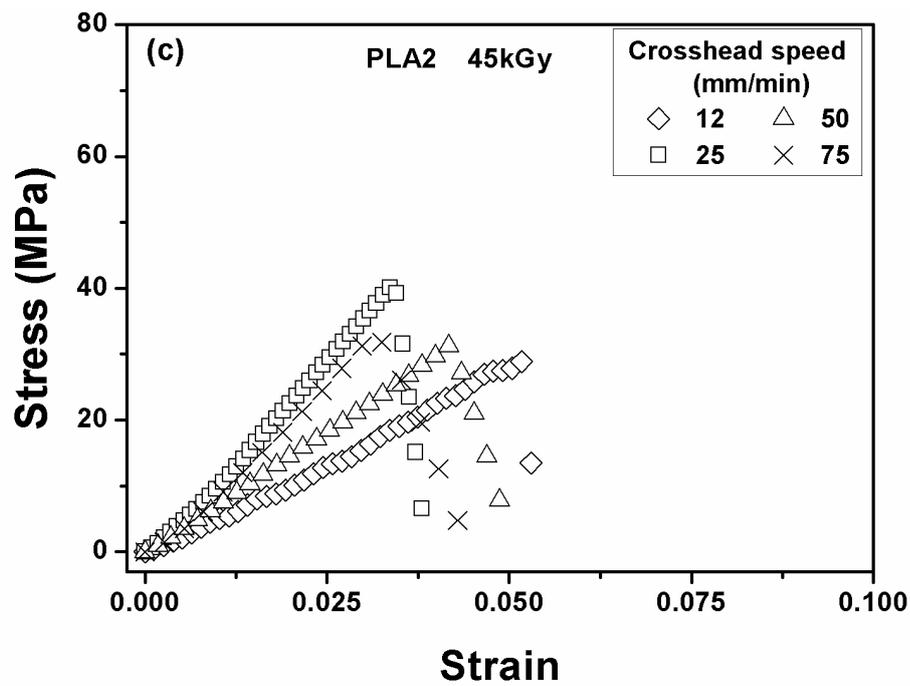


Figure V.11 : Courbes contrainte-déformation à différentes vitesses de traction pour le PLA2 irradié à ; (a) 0kGy, (b) 30kGy, (c) 60kGy et (d) 90kGy.

V.6.1. Transition Ductile-fragile:

Selon les conditions de chargement, le même matériau peut se rompre de manière fragile ou ductile. Si la rupture se produit dans le régime de déformation élastique, le comportement est fragile caractérisé par une déformation nommée contrainte fragile σ_B . La rupture ductile, caractérisée par l'écoulement plastique de la matière σ_y (contraint au seuil d'écoulement plastique), se produit après la déformation plastique du matériau.

Le PLA1 non irradié présente une ductilité pour une vitesse de la traverse de 12mm/min qui tend vers une semi-ductilité en augmentant la vitesse, accompagnée d'une augmentation de la limite d'élasticité σ_y . Pour le PLA2 non-irradié, la ductilité passe de semi-ductile à semi-fragile avec l'augmentation de la vitesse, probablement en raison de différente nature des PLA1 et PLA2. En augmentant la dose d'irradiation, tous les systèmes tendent vers un état fragile, par exemple pour une dose de 30kGy, le plateau plastique du PLA1 diminue et tend pour les vitesses élevées vers l'état semi-fragile. Le PLA2 passe directement à l'état fragile. Pour 90kGy les deux systèmes sont dans un état fragile avec une résistance à la traction de l'ordre de 60MPa pour le PLA1, et de 30 à 40MPa pour le PLA2.

En modifiant les conditions de déformation du moins au plus sévère; diminution de la température, augmentation du taux de cisaillement ou en irradiant le matériau comme dans notre étude, le comportement du PLA peut subir une transition ductile-fragile.

Souvent, dans la pratique, des expériences sont réalisées à une vitesse de déformation constante et le paramètre variable est la température [106,107]. Dans cette étude, la dose d'irradiation représente le paramètre variable, et la dose à laquelle la transition se produit est appelée dose de transition ductile-fragile. De même, la vitesse de la

traverse peut être utilisée comme paramètre de la transition ductile-fragile; une augmentation de la vitesse peut provoquer une telle transition.

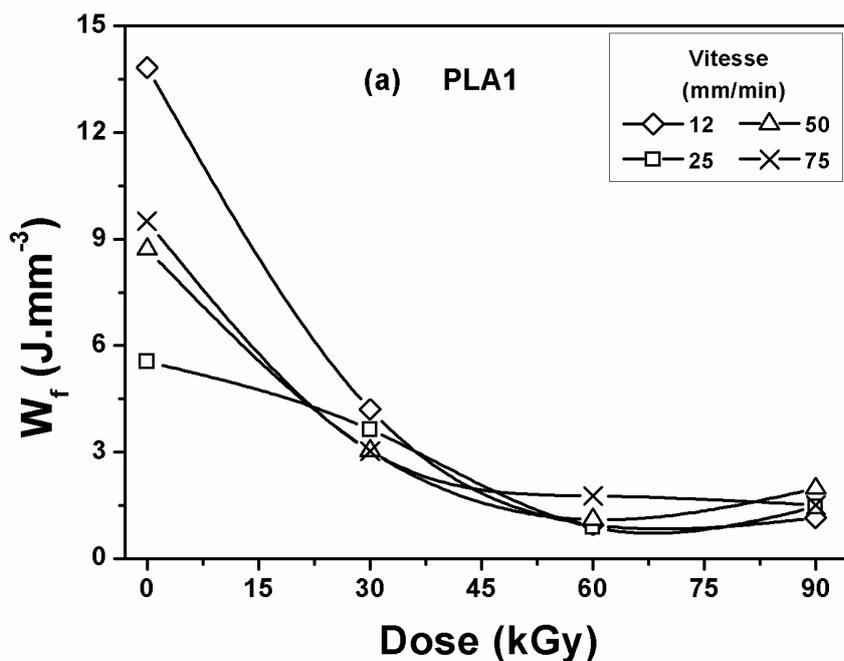
Le PLA1 non irradié montre un mécanisme de rupture ductile avec une contrainte seuil $\sigma_y = 59\text{MPa}$ et une contrainte à la rupture $\sigma_r = 54.08\text{MPa}$. Le PLA1 irradié (60kGy) montre un mécanisme de rupture fragile, caractérisé par la contrainte fragile $\sigma_B = 45.02\text{MPa}$. Le PLA2 non irradié présente un mécanisme de rupture semi-ductile avec $\sigma_y = 62.22\text{MPa}$ et une contrainte à la rupture $\sigma_r = 58.76\text{MPa}$. Le PLA2 irradié avec la dose 30kGy montre un mécanisme de rupture fragile caractérisé par une contrainte à la rupture fragile $\sigma_B = 41.86\text{MPa}$. Dans les deux cas, PLA1 et PLA2, la rupture est fragile lorsque σ_y dépasse σ_B . Ces deux variables, supposées être indépendantes, changent très différemment avec les conditions de déformation. Le tableau V.3 résume les différentes valeurs de la contrainte au seuil d'élasticité et la résistance fragile pour les deux PLA pour une vitesse 12 mm/min. Ces résultats indiquent l'apparition de la transition ductile-fragile autour de 60kGy pour le PLA1, et moins de 30kGy pour le PLA2. Cette transition peut être expliquée pour le PLA2 par une baisse de la masse molaire jusqu'à 30kGy, ce qui est en bon accord avec les résultats fournis par la GPC et illustrés par la Figure V.1.

Tableau V.3 : Valeurs de σ_y et de σ_B pour le PLA1 et le PLA2 en fonction des doses.

Dose (kGy)	PLA1		PLA2	
	σ_y (MPa)	σ_B (MPa)	σ_y (MPa)	σ_B (MPa)
0	59	-	62.22	-
30	49.96	-	-	41.86
60	-	45.02	-	28.88
90	-	47.8	-	27.32

La vitesse de la traverse, caractérisant la transition ductile-fragile pour PLA1 non irradié, est censée être au-delà du domaine étudié, puisque le matériau est dans un état semi-ductile à vitesse maximale 75 mm/min. Pour 30kGy, la vitesse caractérisant la transition est trouvée autour de 50 mm/min. Pour 60 et 90kGy, le PLA1 présente un état fragile parfait; et la vitesse de la transverse caractérisant la transition est supposée être inférieure à la plage de vitesses accessibles. Pour le PLA2 non irradié, comme le montre la Figure V.11a, la vitesse de la transition a été estimée à environ 75mm/min. Pour 30, 45 et 90kGy, le PLA2 présente un état fragile et la vitesse de la transition est considérée comme étant inférieure à la limite minimale de la machine de traction (12 mm/min).

Les courbes obtenues par les essais de la traction montrent une zone de transition de ductile-fragile, accompagnée d'une chute d'énergie. Le travail absorbé, par tous les échantillons PLA jusqu'à la rupture, est mesuré pour différentes doses EB et différentes vitesses de traction, est donné sur la Figure V.12a.



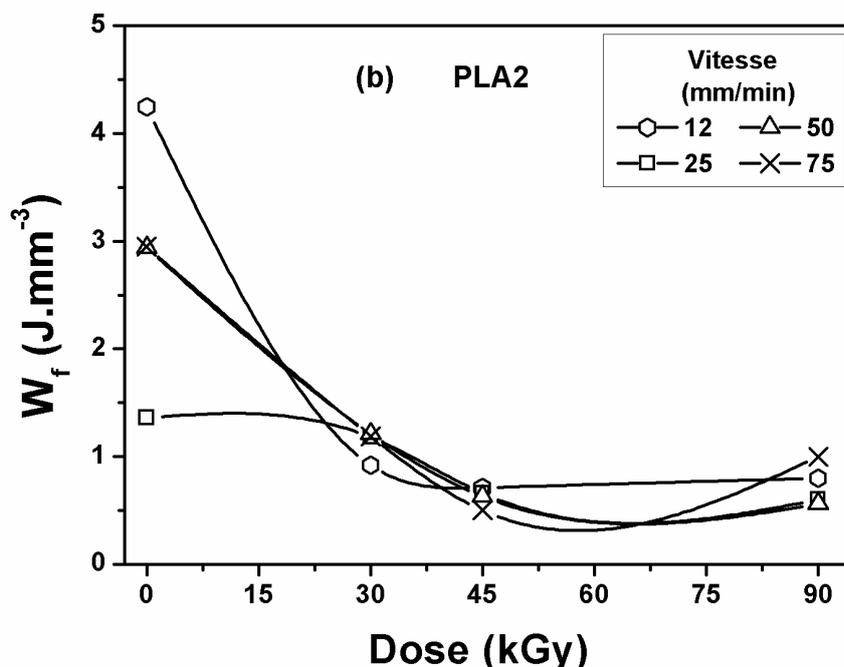


Figure V.12 : Le travail absorbé jusqu'à la rupture de (a) PLA1 et (b) PLA2, obtenue à partir des courbes de traction à différentes doses.

La Figure V.12a montre une diminution de l'énergie de traction à la rupture pour le PLA1 à différentes vitesses. Pour la vitesse 12 mm/min, une chute d'environ 12J.mm⁻³ est observée jusqu'à la dose 60kGy, qui peut être considérée comme la dose de transition ductile-fragile. Pour les autres vitesses 25, 50 et 75 mm/min, le PLA1 passe de l'état semi-ductile à l'état fragile avec une baisse d'énergie de 5 à 8J.mm⁻³.

Pour le PLA2, cette baisse d'énergie, donnée sur la Figure V.12b, est respectivement d'environ 4, 0.5, 2.25 et 2.5J.mm⁻³ pour les vitesses 12, 25, 50 et 75 mm/min, indiquant une transition ductile-fragile autour 30- 50kGy. Ces résultats concordent bien avec les courbes de contrainte-déformation de la Figure V.10b, caractérisant la transition semi ductile-fragile.

La Figure V.13a et b présente respectivement la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ε_r . Une forte diminution est observée dans σ_r et ε_r , due à la perte de poids lors de la scission de chaînes au-dessous de 50kGy et la recombinaison

de groupes alkyle au-dessus de cette dose, confirmant ainsi les effets de l'irradiation observés par la DSC et la GPC sur la T_g , le degré de cristallinité et la perte de masse.

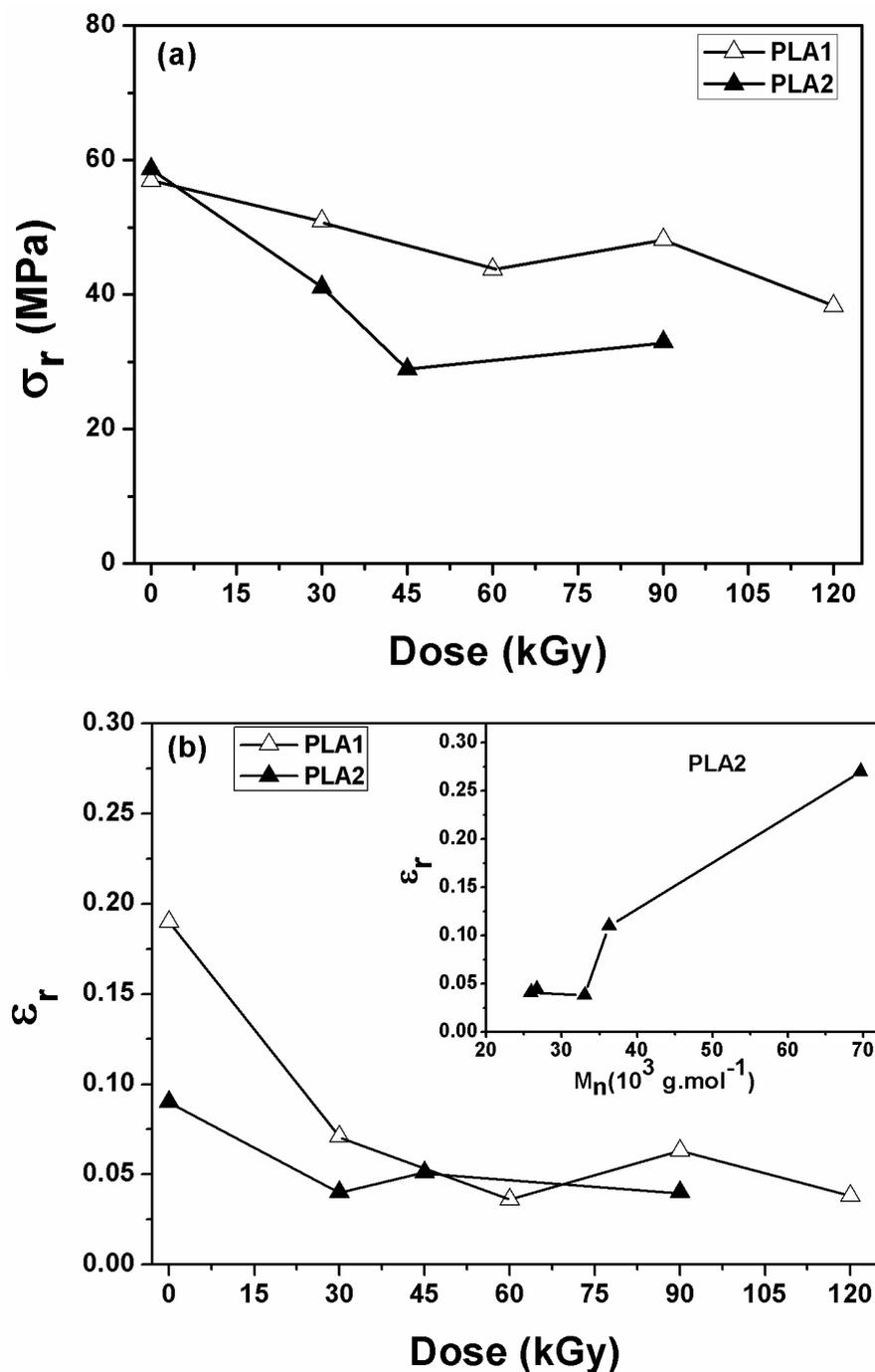


Figure V.13 : Effet de la dose sur (a) la contrainte à la rupture σ_r et (b) la déformation à la rupture ϵ_r pour la vitesse 12 mm/min. L'insert dans la Figure V.13b donne ϵ_r en fonction de la masse molaire M_n .

Dans les deux représentations, σ_r et ε_r en fonction de la dose, la transition ductile-fragile est observée autour 60kGy pour le PLA1 et entre 30 et 45kGy pour le PLA2, ce qui confirme les résultats illustrés précédemment sur les Figures V.12a et b. L'insert dans la Figure V.13b montre la dépendance de la déformation à la rupture en fonction de la masse molaire (M_n) à une vitesse de 12mm/min. En effet, il a été rapporté que la masse M_n peut être corrélée avec les propriétés à la rupture des polymères linéaires vitreux [108]. La déformation à la rupture diminue fortement lorsque M_n décroît et tend vers un plateau à 4% de la déformation avec une masse molaire critique d'environ 33000g/mol correspondant à la dose 30kGy. Cette constatation confirme la transition ductile-fragile du PLA2 décrite précédemment.

V.6.2. Effet de la vitesse de déformation:

Le comportement mécanique des polymères dépend fortement de la température. Pour les modes de déformation pré-plastique et plastique, la réponse mécanique repose non seulement sur la déformation et la nature de l'échantillon, mais aussi de la vitesse de déformation. L'approche phénoménologique du modèle d'Eyring [109] décrit le comportement thermo-cinétique entre ces différents paramètres. Le formalisme d'Eyring est donné par l'équation suivante :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{2} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{v\sigma}{RT}\right) \quad (4)$$

où ΔH est l'énergie d'activation, σ représente la contrainte de traction appliquée et v représente le volume d'activation. Le terme pré-exponentiel $\dot{\varepsilon}_0$ tient en compte de la taille et le nombre de défauts. La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_0$ a été obtenue comme le rapport de vitesse de la traverse à la longueur effective de l'échantillon, qui est de 24mm. Pour des valeurs élevées de la contrainte, $\sinh x = \frac{1}{2} \exp x$, ce qui conduit à l'expression pour la contrainte au seuil d'élasticité σ_y :

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{R}{v} \left[\frac{\Delta H}{RT} + \ln \frac{2\dot{\epsilon}}{\epsilon_0} \right] \quad (5)$$

En se référant au formalisme d'Eyring, la contrainte au seuil est tracée sur la Figure V.14 en fonction du logarithme de la vitesse de déformation à la température 20°C qui se situe bien au-dessous de la T_g du PLA.

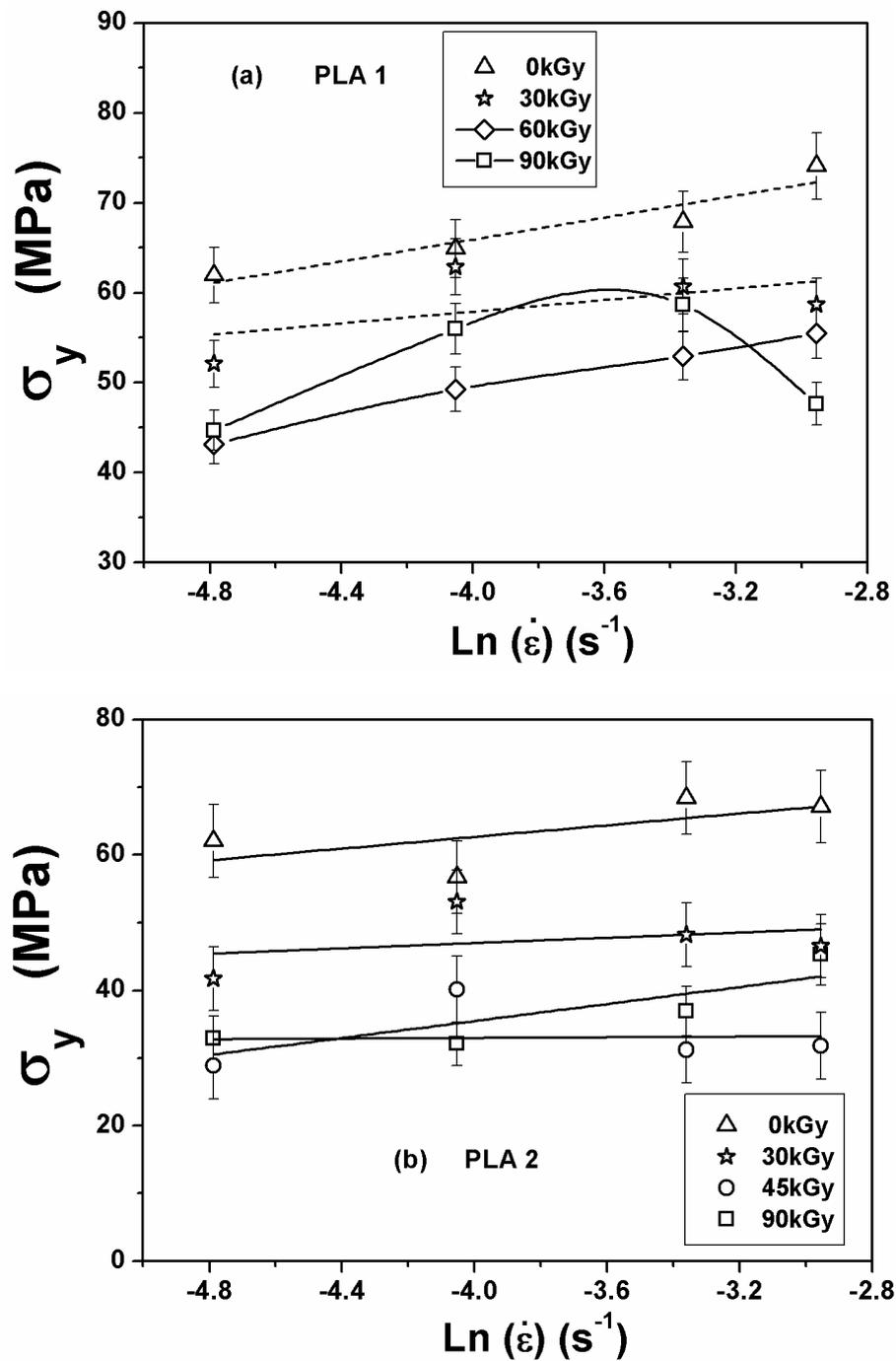


Figure V.14 : σ_y en fonction de la vitesse de déformation: (a) PLA1 (les lignes en pointillé représentent des fits linéaires pour 0 et 30kGy), et (b) PLA2.

Sur la Figure V.14a, la pente positive calculée par la régression linéaire dans le cas du PLA1 non irradié, peut être liée à une certaine sensibilité à la vitesse de la déformation. L'échantillon conserve son état amorphe et ductile dans la plage de vitesses appliquées. Pour 30kGy, la pente positive diminue au voisinage de la condition fragile, impliquant une perte de sensibilité à la vitesse de déformation. L'échantillon à 30kGy se caractérise par une forte cristallinité (31,5%, voir Figure V.7b), impliquant généralement une plus grande contrainte au seuil que celle de l'échantillon amorphe non irradié. Cette incohérence est probablement due à la dose de transition ductile-fragile (30kGy). Pour visualiser l'effet de la vitesse de la traverse, des valeurs inférieures à 12 mm/min doivent être appliquées, ce qui est la limite technique inférieure de l'appareil. Pour 60 et 90kGy, les échantillons montrent un comportement fragile, de sorte que le modèle d'Eyring ne peut pas être appliqué. La Figure V.14b montre également la limite au seuil d'élasticité σ_y en fonction du logarithme de la vitesse de déformation à des doses différentes pour le PLA2. σ_y ne semble pas dépendre de la vitesse de déformation; dans ce cas il est impossible de se référer à un modèle thermo-cinétique.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'apporter une meilleure connaissance sur le comportement du PLA sous l'effet d'un rayonnement ionisant de type faisceau d'électron (EB). L'étude a porté sur deux types d'échantillons, le PLA1 (échantillon neuf) et le PLA2 (échantillon conservé pendant trois années).

Différentes techniques, la GPC, la DSC, la DMA et la traction uniaxiale ont été utilisées pour caractériser des échantillons sous forme de films d'environ 100 μ m irradiés à différentes doses de 0 à 120kGy, afin d'étudier le mécanisme de la dégradation par scission de chaînes et la réticulation.

A faible dose d'irradiation EB, au-dessous de la dose 45kGy, la dégradation du PLA était principalement due à une scission de chaîne, traduite par une chute brusque de la masse molaire, de 194 000 vers 70 000g/mol pour le PLA1 non irradié, d'environ 64% de la masse initiale. Pour les doses d'irradiation plus élevées, la diminution de la masse molaire s'est révélée être beaucoup moins importante, ce qui suggère que la recombinaison des radicaux libres est pratiquement égale à la scission des chaînes.

La détermination des masses molaires a été évaluée par deux méthodes d'évaluation avec comme étalon standard le Polystyrène PS dans toutes les mesures par la GPC. Les constantes k et a de Mark-Houwink relatives au PS sont utilisées pour la détermination des masses M_n , M_w et M_v . La deuxième méthode consiste à injecter les constantes k et a de Mark-Houwink relatives aux PLA.

La diminution de la masse molaire provoque une variation dans les propriétés thermiques (température de transition vitreuse T_g , de cristallinité T_c et de fusion T_m), structurales (taux de cristallinité χ_c) ainsi que dans les propriétés mécaniques (propriétés au seuil d'écoulement plastique et à la rupture).

La température de transition vitreuse diminue de 5°C pour le PLA1 et d'environ 1.5°C pour le PLA2. Le taux de cristallinité passe de 4% à 33% pour la dose

45kGy puis se stabilise vers 20% au-delà de cette dose pour le PLA1 et il passe de 2% à 15% vers 45kGy et se stabilise à 8% pour des doses supérieures pour le PLA2.

La chute brusque de la masse molaire au-dessous de la dose 45kGy et sa stabilisation au-delà de cette dose a été confirmée par l'allure des courbes de la T_g et du taux de cristallinité χ_c en fonction de la dose de l'irradiation. Ceci confirme la scission de chaînes au-dessous de la dose critique 45kGy et la recombinaison des radicaux libres au-delà de cette dose. La variation de la vitesse de chauffe influe sur le volume libre des groupes terminaux des chaînes polymères et affecte le comportement thermique du matériau.

La prédominance de la scission de chaîne par rapport à la réticulation a été confirmée par le concept de rendements chimiques induits par irradiation pour la scission de chaîne (G_s) et la réticulation (G_x). La valeur de G_s du PLA2 est environ le double de celle du PLA1, en raison du vieillissement naturel pendant trois ans, en plus de l'irradiation EB.

L'analyse du comportement mécanique a montré une diminution du plateau plastique en fonction de la dose et de la vitesse d'étirement, ce qui confirme aussi la perte de la masse molaire. La dose de transition ductile-fragile a été trouvée autour de 60kGy pour le PLA1 et entre 30 et 45kGy pour le PLA2. Dans ce dernier cas, le vieillissement physique dû au stockage affecte négativement les propriétés mécaniques.

La dose d'environ 45kGy pour le PLA2 représente une zone critique ou de transition entre la scission de chaîne et la recombinaison des radicaux.

Ces doses de transition ont été rapportées par GPC, DSC (T_g), DMA, et par essais de traction (limite d'élasticité, contrainte à la rupture, déformation à la rupture et le travail à la rupture). La transition ductile-fragile a également été discutée en fonction de la vitesse de déformation d'où on parle d'une vitesse de transition ductile-fragile,

mais pour les doses élevées dans le cas du PLA2, cette vitesse de transition est supposée être au dessous de 12mm/min qui est la limite technique de la machine.

Perspectives

Les résultats présentés dans cette étude ont permis de quantifier de manière précise l'impact du vieillissement par irradiation ionisante EB sur le PLA considéré. Dans des conditions de service, le matériau n'étant pas systématiquement soumis uniquement à l'action des irradiations ionisantes mais aussi à l'action d'autres facteurs comme la température, la contrainte, l'humidité...etc. L'action d'un vieillissement couplé thermo- irradiation et thermo- mécanique- irradiation devrait être estimée. La quantification de l'influence des contraintes mécaniques s'avère indispensable afin d'évaluer le couplage fort entre contraintes et la température d'une part, et d'autre part les effets combinés de la température, la contrainte et l'irradiation.

De plus, le comportement propre des fibres ligno-cellulosiques au vieillissement reste un aspect encore relativement peu étudié et mériterait d'être approfondi. L'influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie et l'orientation des chaînes et des fibres dans le cas du PLA renforcé, constitue également un facteur primordial dans l'étude du vieillissement.

En définitive, l'utilisation des polymères biosourcés et leurs composites semble prometteuse mais elle ne pourra pas convenir à toutes les utilisations. De manière générale, la dégradation ou la durabilité de ces matériaux est une donnée indispensable au développement de leur utilisation. De nombreuses difficultés restent encore à surmonter, mais devant les progrès dans le domaine de développement des bioraffineries, ces matériaux constituent un potentiel certain.

Références bibliographiques

- [1] W.W. Graessley, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Malcolm Dole Ed., Academic Press, New York, (1972) vol2: Chap4.
- [2] A. Charlesby, *Radiation Chemistry Principles, Applications*, VCH, New York (1987) 451.
- [3] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* second ed (1986) 4: 418.
- [4] A.J. Lovinger, Radiation effects on the structure, properties of poly(vinylidene fluoride) and its ferroelectric co-polymers, in: R.L. Clough, S.W. Shalaby (Eds.), *Radiation Effects on Polymers*, ACS Symposium Series (1990) 475: 84-100.
- [5] J. Pionteck, J. Hu, G. Pompe, V. Albrecht, U. Schulze, E. Borsig, Characterization of radiation behaviour of polyethylene/polymethacrylates interpenetrating polymer networks, *Polymer* (2000) 41: 7915-7923.
- [6] T. Ichikawa, Mechanism of radiation-induced degradation of poly(methylmethacrylate) temperature effect, *Nucl. Instrum. Methods B* 105 (1995) 150-153.
- [7] O. Guiot-Hacquard, *Réticulation sous faisceau d'électrons de films de polyéthylène bi-orientés* vol. 1, Université Lille1, Lille/France (1998). Thèse de doctorat.
- [8] A. Jasim, S.K. Varshney, *Poly lactides chemistry, properties and green packaging technology: a review*, *Int. J. Food Prop.* (2011)14:37-58.
- [9] F. Alexis, S.K. Rath, S.S. Venkatraman, Controlled release from bioerodible polymers: effect of drug type and polymer composition, *J. Controll. Release* (2005)102:333-344.
- [10] M. Mansouri, A. Berrayah, C. Beyens, C. Rosenauer, C. Jama, U. Maschke, Effects of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) films, *Polym Degrad Stab* (2016)133:293-302.

- [11] S. Venkatraman, L.P. Tan, V. Tjong, H.M. Koon, F. Boey, Collapse pressures of biodegradable stents, *Biomaterials* (2003)24: 2105-2111.
- [12] R.A. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [13] S. Serizawa, K. Inoue, M. Iji, Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products, *J. Appl. Polym. Sci.* (2006)100:618-624.
- [14] T. Maharana, B. Mohanty, Y.S. Negi, Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability, *Progress in Polymer Science* (2009)34:99-124
- [15] A. Regazzi « Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin » thèse de Doctorat de l'Ecole nationale supérieure des mines de Paris. (2013)
- [16] L. Shen, J. Haufe, M. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ;PRO-BIP (2009) Utrecht University.
- [17] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews* (2004)C44(3):231-274.
- [18] J.C. Middleton, A.J. Tipton, Synthetic biodegradable polymers as medical devices. *Med. Plast. Biomater. Mag.*(march 1998):30-39.
- [19] D. Newman, E. Laredo, A. Bello, A. Grillo, J.L. Feijoo, A.J. Muller, Molecular Mobilities in Biodegradable Poly(DL-lactide)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends, *Macromolecules* (2009)42: 5219-5225.
- [20] V. Hasirci, K. Lewandrowski, J.D. Gresser, D.L. Wise, D.J. Trantolo, Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application. *J. Biotechnol.* (2001)86:135-150.
- [21] R.Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* (2004)4:835-864.

- [22] D.P. Martin, S.F. Williams. Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochem. Eng. J.* (2003)16:97-105.
- [23] S.C. Chen, Y. Lu, Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery, *Adv. Drug Delivery Rev.* (2004)56:1621-1633.
- [24] N. Jarroux, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, *Éco-conception et innovation responsable*, Techniques de l'ingénieur 151-154.
- [25] European Bioplastics :<http://www.european-bioplastics.org>
- [26] D. Garlotta, A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment* (2001) 9(2):63-84.
- [27] D. Wyart, Les polymères biodégradables. *Techniques de l'Ingénieur AM 3* (2007) 579: 1-21.
- [28] R. Datta, M. Henry, Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies- a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2006) 81:1119-1129.
- [29] S.P. Chahal, J.N. Starr, Lactic Acid, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim (2006) 7th Edition.
- [30] J.L Wertz, O. Bédué, *Lignocellulosic Biorefineries*, EPFL Press 1^{ère} édition (2013).
- [31] H. Carothers, G. L. Dorrough, F. J. Van Natta, *J. Am. Chem. Soc* (1932) 54, 761.
- [32] J. U. Nef, *Liebigs. Ann. Chem.*, 403, 204, (1914); Pelouze, P. M. J., *Ann. Chim. Phys.*, 13, 257, 1845.
- [33] P. Gruber, M. O'Brien, Polylactides "NatureWorks™ PLA", in *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, Y. Doi and A. Steinbüchel, Editors. Wiley-VCH Verlag GmbH (2002) 235-250
- [34] E.T.H. Vink, K.R.R. bago, D.A. Glassner, P.R. Gruber, Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability* (2003) 80:403–419.

- [35] E.T.H.Vink, K.R.R. bago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad, and P.R. Gruber, The Sustainability of NatureWorks™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: an Update of the Future. *Macromolecular Bioscience*; Initiated by the 1st International Conference on Bio-based Polymers (ICBP 2003), November 12–14 (2003), Saitama, Japan (2004) 4:551–564.
- [36] W.J. Groot, T. Borén, Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *Int. J. Life Cycle Assess.* (2010) 15(9):970-984.
- [37] H.R. Kricheldorf, C. Boettcher, K.U. Tonnes. *Polylactones*. 23. Polymerization of racemic and meso d,l-lactide with various organotin catalysts stereochemical aspects. *Polymer* (1992)33:2817-2824.
- [38] H. Tsuji, Y. Ikada. Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. *Macromol Chem Phys* (1996)197:3483-3499.
- [39] J. Huang, M.S. Lisowski, J. Runt, E.S. Hall, R.T. Kean, N. Buehler, et al. Crystallization and microstructure of poly(l-lactide-co-meso-lactide) copolymers. *Macromolecules* (1998)31:2593-2599.
- [40] S.I. Moon, C.W. Lee, M. Miyamoto, Y. Kimura. Melt polycondensation of l-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: a direct manufacturing route to high molecularweight poly(l-lactic acid). *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* (2000)38:1673-1679.
- [41] S.I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura, C.W. Lee. Synthesis and properties of high molecular weight poly(l-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction conditions. *High Perform Polym* (2001)13:189-196.
- [42] R.E. Drumright, P.R. Gruber, D.E. Henton. Polylactic acid technology. *Adv Mater* (2000)12:1841-1846.

- [43] J. Nieuwenhuis. Synthesis of polylactides, polyglycolides and their copolymers. *Clin Mater* (1992)10:59-67.
- [44] A. Sodergard, M. Stolt, Industrial production of high molecular weight poly(lactic acid), *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Copyright © John Wiley & Sons, Inc. (2010)3:27-41
- [45] A. Sodergard, M. Stolt. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog Polym Sci* (2002)27: 1123-1163.
- [46] Fiches techniques NatureWorks®.
- [47] D.G. Baird, First normal stress difference measurements for polymer melts at high shear rates in a slit-die using hole and exit pressure data. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* (2008) 148(1): 13-23.
- [48] F.J. Dautant, K. Simancas, A.J. Sandoval, A.J. Müller. Effect of temperature, moisture and lipid content on the rheological properties of rice flour. *Journal of food engineering* (2007) 78(4):1159-1166.
- [49] P. Sarazin, G. Li, W.J. Orts, B.D. Favis. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer* (2008) 49(2):599-609.
- [50] H. Tsuji, R. Okino, H. Daimon, K. Fujie, Water vapor permeability of poly(lactide)s: Effects of molecular characteristics and crystallinity, *Journal of Applied Polymer Science* (2006)99(5):2245-2252.
- [51] P. Pan, Y. Inoue, *Prog. Polym. Sci.* (2009) 34:605–640.
- [52] H. Tsuji, K. Ikarashi, N. Fukuda. Poly(l-lactide). Part XII. Formation, growth, and morphology of crystalline residues as extendedchain crystallites through hydrolysis of poly(l-lactide) films in phosphate-buffered solution. *Polym Degrad Stab* (2004)84:515-523.

- [53] C.P. Radano, G.L. Baker, M.R. Smith. Stereoselective polymerization of a racemic monomer with a racemic catalyst: direct preparation of the polylactic acid stereocomplex from racemic lactide. *J Am Chem Soc* (2000)122:1552-1553.
- [54] Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S.H. Hyon. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules* (1987)20:904-906.
- [55] J.R. Dorgan, J. Janzen, D.M. Knauss, S.B. Hait, B.R. Limoges, M.H. Hutchinson, Fundamental solution and single-chain properties of polylactides, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2005) 43:3100-3111.
- [56] H. Tsuji, Y. Ikada. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. XI. Mechanical properties and morphology of solution-cast films. *Polymer* (1999)40:6699-6708.
- [57] I. Engelberg, J. Kohn. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: a comparative study. *Biomaterials* (1991)12:292-304.
- [58] G. Perego, G.D. Cella, C. Bastioli. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *J Appl Polym Sci* (1996)59:37-43.
- [59] Y. Ikada, H. Tsuji. Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol Rapid Commun* (2000)21:117-132.
- [60] D.W. Grijpma, A.J. Pennings. Copolymers of l-lactide. 2. Mechanical properties. *Macromol Chem Phys* (1994)195:1649-1663.
- [61] D.W. Grijpma, C.A.P. Joziassse, A.J. Pennings. Star-shaped polylactide containing block copolymers. *Makromol Chem Rapid Commun* (1993)14:155-161.
- [62] A. Södergard, «Lactic acid based polymers for packaging materials for the Food Industry» The Food Bio-packaging Conference, Copenhagen, Denmark (august 2000): 27-29.
- [63] T. Nakagawa, T. Nakiri, R. Hosoya, Y. Tajitsu. Electrical properties of biodegradable polylactic acid film. *IEEE Trans Ind Appl* (2004)40:1020-1024.

- [64] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience, London (1962):353.
- [65] C. Birkinshaw, M. Buggy, G.G. Henn, E. Jones. Irradiation of poly-D,L-lactide. Polym Degrad Stab (1992)38:249-253.
- [66] M.C. Gupta, V.G. Deshmukh. Radiation effects on poly(lactic acid). Polymer (1983)24:827-830.
- [67] P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume. Degradation of poly(l-lactic acid) by γ -irradiation. Polym Degrad Stab (2001)72:337-343.
- [68] H. Nishida, Thermal degradation, Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, Copyright © John Wiley & Sons, Inc. (2010)23:401-412.
- [69] L. Fambri, C. Migliaresi., K. Kesenci, E. Piskin, Biodegradable polymers, in: R. Barbucci (Ed.), Integrated Biomaterials Science, Kluwer Plenum Publications, New York, (2002) Chap4:119-187.
- [70] R.M. Luciano, C.A.C. Zavaglia, E.A.R. Duek, M.C. Alberto-Rincon. Synthesis and characterization of poly(l-lactic acid) membranes: studies in vivo and in vitro. J Mater Sci: Mater Med (2003)14:87-94.
- [71] M. Mochizuki, M. Hiram. Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters. Polym Adv Technol (1997)8:203-209.
- [72] N. Khelidj, Vieillissement d'isolants de cables en polyéthylène en ambiance nucléaire, Thèse de Doctorat Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux ENSAM, CER de Paris (Octobre 2006).
- [73] A. Charlesby, Atomic radiation and polymers., Pergamon Press, Paris (1960) Chap2.
- [74] F.A. Bovey, « The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers., Interscience Publisher, New York (1958) :17.

- [75] A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Wiley-Interscience, New York, « Primary Radiation-Chemical Processes » (1962).
- [76] W. Schnabel, Polymer Degradation, Principals and Practical Applications, Carl Hanser Verlag, Munich «Degradation by High Energy Radiation» (1981) Chap5.
- [77] N. Grassie, G. Scott, «Degradation in special environments» Polymer Degradation and Stabilisation, Cambridge University Press, London (1985) Chap7.
- [78] R. Clough, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley and Sons, New York, « Radiation-Resistant Polymers » (1988).
- [79] J. Verdu, Techniques de l'Ingénieur, Plastiques : Vieillissement chimique (1990) A-3151.
- [80] J.A. Moore, J.O. Choi, ACS Symposium Series 475, ACS Washington (1991) Chap11 :156-192.
- [81] Fiche technique du CB 150 Electrocurtain® UMET Lille1 (May 24, 1993).
- [82] J. Verdu, « Vieillissement des plastiques » AFNOR TECHNIQUE (Janvier 1984).
- [83] J. Olejniczak, J. Rosiak, A. Charlesby, Gel/Dose curves for polymers undergoing simultaneous cross-linking and scission, Radia. Phys. Chem.(1991)38: 113.
- [84] J. Leseq, Masses molaires moyennes, Plastiques et composites : Plastrochimie et analyse physico-chimique, Techniques de l'ingénieur 3 édition (fév1996):59-62.
- [85] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), Polymer Handbook, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York (1999) 2:23.
- [86] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reaction, Kolloid-Z u Z-Polym. (1973) 251 :980-990.
- [87] Liu et van Humbeeck, Mesures DMA réalisées en flexion sur une plaque NiTi pendant le refroidissement et le réchauffement (déformation dynamique de 3.10^{-3} et vitesse de refroidissement $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (1997).

- [88] A. Charlesby, Molecular weight changes and network formation by scission and crosslinking. *Crosslinking and Scission in Polymers*. Kluwer Academic Publishers (1990):1-13.
- [89] P. Nugroho, H. Mitomo, Study of biodegradation and improvement of heat stability of poly(lactic acid) by irradiation at high temperature, *Malays. Polym. J.* (2008) 3:27-37.
- [90] A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A. Whittaker, An electron spin resonance study on [gamma]-irradiated poly(-lactic acid) and poly(-actic acid), *Polym. Degrad. Stab.* (1995) 50 :297-304.
- [91] D.J.T Hill, K.A Milne, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A recent advance in the determination of scission and cross-linking yields of gamma-ray irradiated polymers. In: *Irradiation of Polymers, Fundamental and Technological Applications*. Clough RL, Shalaby SW, editors. ACS Symposium Series 620 (1996):130-138.
- [92] W. Schnabel. In: *Cross-linking and scission in polymer*. Güven O, editor. NATOASI Series, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands. (1988) 15.
- [93] M.L. Cairns, A. Sykes, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, A. Dumba, F.J. Buchanan. Through-thickness control of polymer bioresorption via electron beam irradiation. *Acta Biomater.* (2011) 7:548-557.
- [94] S.C.J. Loo, C.P. Ooi, F.Y.C Boey, Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(l-lactide) (PLLA) by electron beam radiation. *Biomaterials* (2005) 26:1359-1367.
- [95] P. Plikk, K. Odellius, M. Hakkarainen, A.C. Albertsson. Finalizing the properties of porous scaffolds of aliphatic polyesters through radiation sterilization. *Biomaterials* (2006) 27:5335-5347.

- [96] D.J. Leonard, L.T. Pick, D.F. Farrar, G.R. Dickson, J.F. Orr, F.J. Buchanan. The modification of PLA and PLGA using electron-beam radiation. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* (2009) 89:3,567-574.
- [97] L.F. Vargas, B.A. Welt, P. Pullammanappallil, A.A. Teixeira, M.O. Balaban, C.L. Beatty, Effect of electron beam treatments on degradation kinetics of polylactic acid (PLA) plastic waste under backyard composting conditions, *Packag. Technol. Sci.* 22 (2009) 97-106.
- [98] M.L. Di Lorenzo. Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid). *J Appl Polym Sci* (2006) 100:3145-3151.
- [99] P. Pan, K. Weihua, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): molecular weight dependence. *Macromolecules* (2007) 40:6898-6905.
- [100] M. Yasuniwa, K. Sakamo, Y. Ono, W. Kawahara. Melting behavior of poly(L-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process. *Polymer* (2008) 49:1943-1951.
- [101] N. Delpouve, A. Saiter, E. Dargent. Cooperativity length evolution during crystallization of poly(lactic acid). *Europ Polym J* (2011) 47:2414-2423.
- [102] T. Tábi, I.E. Sajó, F. Szabó, A.S. Luyt, J.G. Kovács. Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. *eXPRESS Polym Lett* (2010) 4:659-668.
- [103] T.G. Fox, P.J. Flory. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight. *J Appl Phys* (1950) 21:581-591.
- [104] K. Jamshidi, S.H. Hyon, Y. Ikada. Thermal characterization of polylactides. *Polymer* (1988) 29:2229-2234.

- [105] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, B. Fayolle. Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties. *Europ Polym J* (2014) 50:109-116.
- [106] C.A. Dai, E.J. Kramer, J. Washiyama, C.Y. Hui. Fracture toughness of polymer interface reinforced with diblock copolymer: Effect of homopolymer molecular weight. *Macromolecules* (1996) 29:7536-7543.
- [107] P.I. Vincent. The Tough-Brittle Transition in Thermoplastics. *Polymer* (1960) 1:425-444.
- [108] S. Hillmansen, R.N. Haward. Adiabatic failure in Polyethylene. *Polymer* (2001) 42:9301-9312.
- [109] H. Eyring. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J Chem Phys* (1936) 4:283-291.

Listes

Liste des abréviations

Matériaux :

- ABS : Acrylonitrile butadiène styrène.
- CO₂ : Dioxyde de carbon.
- PBS : Polybutyrate succinate.
- PBSL : Polybutyrate succinate-co-lactate.
- PBSA : Polybutyrate succinate-co-adipate.
- PCL : Polycaprolactone.
- PBST : Polybutylène succinate téréphtalate.
- PBSTAT : Polybutylène succinate-co-adipate téréphtalate.
- PTMAT : Polytétraméthylène adipate téréphtalate.
- PCBS : Poly(L-cystine bisamide-g-sulfadiazine).
- PE : Polyéthylène.
- PP : Polypropylène.
- PET : Polyéthylène téréphtalate.
- PBT : Polybutyrate téréphtalate.
- PA : Polyamide.
- PVC : polychlorure de vinyle
- PUR : Polyuréthane.
- PLA : Polylactic acid, Acide polylactique
- PLLA : Poly L-lactic acid
- PDLA : Poly D-lactic acid
- PLGA : Poly(lactic-co-glycolic) acid
- PTT : Polytriméthylène téréphtalate.
- PEIT: Polyéthylène isosorbite téréphtalate.
- PO3G : Polytriméthylène ether glycol.
- PTFE : polytétrafluoroéthylène

- PMMA : Polymétacrylate de méthyle.
- PS : Polystyrène.
- PEBD, LDPE : Polyéthylène basse densité.
- PB : Polybutylène.
- PHA : Polyhydroxyalcanoate.
- PHV : Polyhydroxyvalerates.
- PHB : Polyhydroxybutyrates.
- SBR : Styrene- butadiene rubber.
- TPS : Thermoplastic starch. Amidon thermoplastique.

Paramètres expérimentaux :

- M_n : masse molaire moyenne en poids.
- M_w : masse molaire moyenne en nombre.
- T_c (°C) : température de cristallisation.
- T_m (°C) : température de fusion.
- T_g (°C) : température de transition vitreuse.
- ΔH_c (J/g) : enthalpie de cristallisation.
- ΔH_f (J/g) : enthalpie de fusion.
- ΔH_f^0 (J/g) : enthalpie de fusion théorique pour un polymère 100 % cristallin.
- χ_c (%) : taux de cristallinité.
- E' (Pa) : module de conservation.
- E'' (Pa) : module de perte.
- $\tan\delta$: angle de perte.
- I_p : indice de polydispersité.
- G_s : Rendement chimique pour la scission de chaîne.
- G_x : Rendement chimique pour la réticulation de chaîne.
- G_{de} : Rendement chimique pour la destruction des esters.

- σ_B : Contrainte fragile.
- σ_y : Contrainte au seuil d'écoulement.
- σ_r : Contrainte à la rupture.
- ε_r : Déformation à la rupture.
- v : Volume d'activation.
- $\dot{\varepsilon}_0$: Vitesse de déformation.

Techniques expérimentales :

- EB : Electron Beam ; Bombardement électronique.
- GPC : Chromatographie à perméation de gel.
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.
- DMA : Analyse mécanique dynamique.
- ROP : Ring Opening Polymerization.

Liste des figures

Chapitre I : Introduction aux biopolymères ; enjeux scientifiques, technologiques et industriels.

Figure I.1 : Principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [16].

Figure I.2 : Classification des polymères biodégradables d'après Avérous [17].

Figure I.3 : Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques (European Bioplastics, 2016 [25]).

Figure I.4: Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2016 (European Bioplastics, 2016 [25]).

Chapitre II : L'acide polylactique PLA

Figure II.1 : Les trois formes isomériques du lactide.

Figure II.2: Schéma représentant la production du PLA via le prépolymère et le lactide.

Chapitre III : Le bombardement électronique

Figure III.1: Courbes de dépôt d'énergie dans la matière selon la tension d'accélération des électrons pour un matériau de densité unité.

Figure III.2 : Irradiation d'un film par un accélérateur d'électrons à cathode linéaire.

Chapitre IV : Matériaux et techniques expérimentales

Figure IV.1 : Schéma de principe d'une DSC.

Chapitre V : Résultats et discussions

Figure V.1 : Evolution des masses molaires moyennes en poids et en nombre des deux PLA en utilisant comme étalon: (a) PLA et (b) PS.

Figure V.2 : Indice de polydispersité du PLA2 ; (a) PLA et (b) PS.

Figure V.4 : Thermogrammes DSC, (a) PLA1 et (b) PLA2, pour différentes doses.

Figures V.5: Thermogrammes DSC du PLA2 pour différentes vitesses de chauffe pour les doses : (a) 0kGy, (b) 45kGy, (c) 60kGy, (d) 90kGy et (e) 120kGy.

Figure V.6 : Données thermiques obtenues par mesures DSC pour des films de PLA1 non irradiés et irradiés (symboles ouverts) et PLA2 (symboles fermés), à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Figure V.7a et b : (a) température de transition vitreuse T_g et (b) degré de cristallinité χ_c par rapport à la dose EB pour PLA1 et PLA2, en utilisant une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Figure V.8: (a) module de conservation E' et $\tan \delta$ pour le PLA2 non irradié et (b) module de conservation E' pour différentes doses, à une vitesse de 3°C/min.

Figure V.9 : Température de transition vitreuse T_g en fonction de $1/M_n$ pour le PLA2 en appliquant différentes doses d'irradiation et différentes vitesses de chauffe : (a) PLA et (b) PS.

Figure V.10 : Courbes contrainte-déformation à différentes vitesses de traction pour le PLA1 irradié à ; (a) 0kGy, (b) 30kGy, (c) 60kGy et (d) 90kGy.

Figure V.11 : Courbes contrainte-déformation à différentes vitesses de traction pour le PLA2 irradié à ; (a) 0kGy, (b) 30kGy, (c) 60kGy et (d) 90kGy.

Figure V.12 : Le travail absorbé jusqu'à la rupture de (a) PLA1 et (b) PLA2, obtenue à partir des courbes de traction à différentes doses.

Figure V.13 : Effet de la dose sur (a) la contrainte à la rupture σ_r et (b) la déformation à la rupture ε_r pour la vitesse 12 mm/min. L'insert dans la Figure V.13b donne ε_r en fonction de la masse molaire M_n .

Figure V.14 : σ_y en fonction de la vitesse de déformation: (a) PLA1 (les lignes en pointillé représentent des fits linéaires pour 0 et 30kGy), et (b) PLA2.

Liste des tableaux

Chapitre II : L'acide polylactique PLA

Tableau II.1 : Production industriel du PLA.

Tableau II.2 : Quelques résines commerciales PLA Ingeo™ [46].

Tableau II.3 : Propriétés physiques du PLA : données par DURECT Corporation, Birmingham Polymers, AL, USA^a.

Tableau II.4 : Propriétés mécaniques de quelques polymères [62].

Tableau II.5 : Propriétés électriques du PLLA comparées avec le XLPE réticulé [63].

Chapitre III : Le bombardement électronique

Tableau III.1. Rendement en coupures de chaînes G_s et G_s/G_{de} pour différentes sources de rayonnement.

Tableau III.2 : Dose exigée pour quelques applications.

Chapitre V : Résultats et discussions

Tableau V.1 : Valeurs de G_s , G_x et G_s/G_x calculées à partir des équations (1) et (2).

Tableau V.2 : Paramètres de l'équation de Fox-Flory pour différentes vitesses de chauffe.

Tableau V.3 : Valeurs de σ_y et de σ_B pour le PLA1 et le PLA2 en fonction des doses.

Résumé

Nous avons étudié dans cette thèse une nouvelle famille de polymères dite Biosourcées ou Biopolymères vu son importance sur le niveau industriel et environnemental. Parmi ces biopolymères nous nous sommes intéressés à la dégradation par irradiation ionisantes (faisceau d'électrons EB) de 0 et 120kGy de l'acide Polylactique (PLA) sous forme de films de 100µm. L'étude concerne l'effet de ces irradiations sur le comportement thermique et mécanique de deux grades de PLA (PLA1 neuf et PLA2 stocké pendant 3 années). Différentes techniques ont été utilisées, la GPC, la DSC, la DMA et la traction uniaxiale. Les mesures de la masse molaire M_w montrent un chute brusque de 194 000g/mol jusqu'à 70 000g/mol vers la dose 45kGy. Le concept de rendements chimiques induits par irradiation pour la scission de chaîne (G_s) et la réticulation (G_x) nous a confirmé la prédominance de la scission de chaîne par rapport à la réticulation. Ce changement de la masse molaire affecte la transition vitreuse des PLA non irradiés, T_{gPLA1} de 56 à 51°C et T_{gPLA2} de 59 à 57°C, le degré de cristallinité (de 2% à 33%) et les propriétés mécaniques (chute de la déformation à la rupture) ainsi que l'apparition précoce de la transition ductile-fragile. Ces résultats montrent une prédominance de la scission de chaînes au-dessous de la dose 45kGy. Au dessus de cette dose, la scission est compensée par une recombinaison des radicaux libres.

Mots clés: acide polylactique, bombardement électronique, dégradation, propriétés mécaniques, transition ductile-fragile.

Abstract:

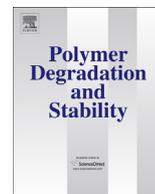
We studied in this thesis a new family of polymers known as Biobased or Biopolymers because of its importance on industrial and environmental level. Among these biopolymers we are interested in the degradation by ionizing radiation (electron beam EB) from 0 to 120kGy of Polylactic acid (PLA) in the form of films of 100µm. The study concerns the effect of these irradiations on the thermal and mechanical behavior of two grades of PLA (PLA1 new and PLA2 stored for 3 years). Different techniques have been used, GPC, DSC, DMA and uniaxial traction. Measurements of the molar mass M_w show a sudden drop from 194 000g/mol to 70 000g/mol towards the 45kGy dose. The concept of radiation-induced chemical yields for chain scission (G_s) and crosslinking (G_x) has confirmed the predominance of chain scission with respect to crosslinking. This change in molar mass affects the glass transition of non-irradiated PLAs, T_{gPLA1} from 56 to 51°C and T_{gPLA2} from 59 to 57°C, degree of crystallinity (from 2% to 33%) and mechanical properties (the fracture at break) and the early appearance of the ductile-brittle transition. These results show a predominance of chain scission below the 45kGy dose. Above this dose, chain scission is compensated by recombination of free radicals.

Key words: polylactic acid, electron bombardment, degradation, mechanical properties, ductile-brittle transition.

ملخص:

درسنا في هذه الأطروحة عائلة جديدة من البوليمرات ذات المصدر الطبيعي والمعروفة باسم البوليمرات الحيوية نظرا لأهميتها على المستوى الصناعي والبيئي. ومن بين هذه البوليمرات الحيوية انصب اهتمامنا على التحلل بواسطة الإشعاعات المؤينة (القصف الإلكتروني EB) من 0 إلى 120kGy لعدد حمض اللبنيك (PLA) في شكل أفلام بسُمك 100µm، وتعلق دراسة تأثير هذه الإشعاعات على السلوك الحراري والميكانيكي لصنفين من متعدد حمض اللبنيك (PLA1 جديد و PLA2 خُزن لمدة 3 سنوات) وقد استخدمت تقنيات مختلفة، الكروماتوجرافيا عن طريق تخلل هلام GPC، الدراسة الحرارية DSC والميكانيكية DMA والجدب المحوري. قياسات الكتلة المولية M_w تظهر انخفاض مفاجئ من 194 000 غ/مول إلى 70 000 غ/مول نحو الجرعة 45kGy. مفهوم المردود الكيميائي الناجم عن الإشعاع لتفكك سلسلة (G_s) و تشابكها (G_x) أكد غلبة تفكك السلاسل مقارنة مع تشابكها. هذا التغيير في الكتلة المولية يؤثر على التحول الزجاجي T_g للعينات PLA غير المشععة، T_{gPLA1} من 56 إلى 51 درجة مئوية، و T_{gPLA2} من 59 إلى 57 درجة مئوية، ودرجة التبلور (من 2% إلى 33%) والخواص الميكانيكية (انخفاض في قيمة التشوه عند الكسر) والظهور المبكر للمرحلة الانتقالية مطيل-هش. وتشير هذه النتائج إلى غلبة تفكك السلاسل في جرعات أقل من 45kGy، فوق هذه الجرعة يتم تعويض تفكك السلاسل بإعادة تركيب من الجذور الحرة.

الكلمات المفتاحية: متعدد حمض اللبنيك، القصف الإلكتروني، التدهور، الخواص الميكانيكية الإنتقال مطيل-هش.



Effects of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) films



Mohammed Mansouri^{a, b}, Abdelkader Berrayah^b, Christophe Beyens^a,
Christine Rosenauer^c, Charafeddine Jama^a, Ulrich Maschke^{a, *}

^a Unité Matériaux et Transformations – UMET (UMR CNRS N°8207), Bâtiment C6, Université Lille 1 - Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

^b Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Aboubakr Belkaïd, 13000 Tlemcen, Algeria

^c Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 February 2016

Received in revised form

12 August 2016

Accepted 2 September 2016

Available online 6 September 2016

Keywords:

Poly(lactic acid)

Electron beam

Degradation

Mechanical properties

ABSTRACT

The purpose of this study is to examine the effect of electron-beam (EB) radiation on biodegradable polylactic acid (PLA), and to understand radiation-induced degradation mechanisms. PLA films were irradiated between 0 and 120 kGy and physical properties were characterized by means of GPC, DSC, DMA and tensile drawing. It was shown that degradation of PLA under EB leads to a random chain scission responsible for a reduction of the molar mass. These molar mass changes affect glass transition temperature T_g , degree of crystallinity, and mechanical properties. It was found that T_g , stress and strain at break decrease with increasing irradiation dose, whereas the degree of crystallinity increases up to 45 kGy then decreases. Cross-linking G_x and chain scission G_s values of PLA revealed that chain scission reactions at lower dose predominate over cross-linking. DMA results exhibit an exothermal re-crystallization for neat and irradiated samples, which disappears with increasing heating rate. These results were confirmed by DSC measurements. Ductile-brittle transition was determined as function of EB-dose and crosshead speed. A change of physico-chemical and mechanical properties was evidenced during application of a dose of 45 kGy.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In recent years, interest in polylactides (PLA) increased significantly due to their biodegradability and biocompatibility [1,2]. Applications of PLA can be found in various domains such as biomedicine, food packaging, textile, electronics, transport and building. PLA is biodegradable, compostable and chemically recyclable which allow it to be used for long lasting applications [3–7]. Characterization of PLA reveals high tensile-strength and excellent optical properties but unfortunately, it is rigid and brittle at room temperature due to its glass transition temperature T_g close to 55 °C [8].

One way to overcome this drawback is the use of ionizing radiation techniques such as particles (electrons, protons, Alpha-, Beta-particles, heavy ions) or photons (X-ray, gamma ray). In the first case the linear energy transfer is more efficient, allowing a high

production rate. Ionization radiation is a very convenient tool for modification of polymer materials through degradation, cross-linking, and grafting techniques, and offer unique opportunities to tackle the problem of recycling of polymeric materials. According to the principles of radiation chemistry, free radicals are formed when macromolecules are electronically excited under ionizing radiation [9–14]. Two processes, cross-linking or recombination in amorphous and crystalline regions, and chain scission, take place simultaneously for many polymers.

Application of electron beam (EB) irradiation in the field of polymers appeared 80 years ago [15]. With the development of specific equipment to deliver a well-controlled beam irradiation, applications underwent an important expansion. EB was used to irradiate PLA films and to follow chemical, mechanical and morphological evolution of the material. Irradiation of polymers in anaerobic environment gives essentially rise to crosslinking and chains scission which are two types of reactions in competition, in most cases one of them is predominant [15]. Some authors [9,16–20] reported on effects of ionization radiation on PLA and

* Corresponding author.

E-mail address: ulrich.maschke@univ-lille1.fr (U. Maschke).

results showed reduction in molar mass and associated loss of tensile strength, which are indicators of polymer degradation. Although some work has been reported on the effects of gamma irradiation on PLA [17,21,22], EB has become recently a center of research interest and increasing number of reports can be noticed on the effects of EB irradiation on morphological, thermal and degradation behavior of PLA [23–27]. Cairns et al. [23] investigated degradation profiles of PLA-based materials induced by EB exposure, depending on penetration depth and irradiation dose. Irradiated samples presented surface-erosion effects which underwent hydrolytic degradation. Loo et al. [27] examined the modifications induced by EB treatment of poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA) and poly(L-lactide acid) (PLLA). In particular, the authors followed variations of molar masses, morphology, and thermal properties. The influence of composition and microstructure of EB- and [gamma]-irradiated aliphatic copolyesters was investigated by Plikk et al. [28] who evidenced that the irradiation behavior was not only affected by the chemical structure of the monomers involved, but also by their closest surrounding neighbors. Leonard et al. [29] pointed out that the molecular weight of PLA and PLGA was depth-dependent following EB irradiation: the surface of the treated sample revealed a reduction of the molar mass compared to the bulk. Vargas et al. [30] evaluated the effects of EB irradiation on thermoformed PLA drinking cups, and further breakdown progress under backyard composting conditions. Irradiation enhanced PLA breakdown and it was shown that sample brittleness increased with irradiation dose and composting time. A decrease of the molar mass of PLA was observed as irradiation dose and compost time increased.

Among other types of degradation, hydrolytic degradation has been extensively studied by many authors [31–33]. It is well-known that degradation of PLA proceeds via hydrolysis, which is in turn controlled by the diffusivity of water in the free volume of the amorphous phase. Migliaresi et al. [33] compared the hydrolytic degradation of PLLA with different molecular weight and crystallinity, obtained by quenching or annealing treatments. This degradation-induced crystallization reveals to be very important in the biomedical use of PLLA as an implant material, which can remain in the implant site for a remarkably long time [34,35].

In this paper, we focus first on the mechanism of degradation reaction and then on the influence of degradation on thermal and mechanical properties of PLA materials. The present work includes effects of EB irradiation of PLA-samples, assessment of average molar masses of PLA irradiated with different doses, thermal analysis, DMA investigations, and mechanical measurements. This report will concentrate particularly on the transition between chain scission and recombination of free radicals under the effect of EB irradiation, and these phenomena will be correlated by different analysis methods. Monitoring of the evolution of the molecular masses during the degradation of the PLA will be performed by GPC using well-determined Mark-Houwink (MH) coefficients by Dorgan et al. [36].

2. Experimental

2.1. Material

The PLA used in this study was the 4042D grade material from Nature works (USA), containing 4.3 mol % of D-isomer units. The number-average and weight-average molar masses were $M_n = 116\,000$ g/mol and $M_w = 188\,000$ g/mol, respectively, according to the supplier. PLA films were coextruded between two layers of low density polyethylene using a film blowing line equipped with three single screw extruders. Films were found to be perfectly amorphous and isotropic. It should be noted that this same PLA was

divided into two PLA grads; PLA1 was the as received PLA, and PLA2 represents the PLA kept for three years in natural conditions at room temperature (20–25 °C). The samples, sandwiched between two poly(ethylene) sheets, were kept in air without exposure to irradiation, in a low humidity environment.

2.2. Electron beam irradiation of PLA films

PLA films were irradiated at room temperature using EB with a beam current between 0.5 and 4 mA and an electron energy of 175 keV, generated by an Electrocurtain Model CB 150 (Energy Sciences Inc.) lab unit. The samples were placed on a tray which went under the irradiation source on a conveyor belt in a nitrogen atmosphere. Different doses of EB exposure (15, 30, 45, 60, 90, and 120 kGy) were chosen to investigate the effects on the properties of PLA. Film thickness was approximately 100 µm, allowing a complete and homogeneous penetration of the EB irradiation under the conditions of the experiment.

2.3. Gel permeation chromatography

Number and weight average molar masses (M_n and M_w ; respectively) of pristine and irradiated samples, for PLA1 and PLA2, were determined using the gel permeation chromatography (GPC) technique. GPC measurements were performed in Tetrahydrofuran (THF) as solvent using a SECcurity GPC system (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany) instrument consisting of an isocratic pump, degasser, automated sample injector and column oven. A combination of three SDV (PSS) columns (particle size 10 µm, pore diameter 1e6Å, 1e4Å and 500 Å, column dimensions 300 × 8 mm) was operated at 30 °C at a flow rate of 1 ml/min. For detection an RI detector (SECcurity RID) was used. For data acquisition and evaluation the software PSS WINGPC Unichrome (PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany) was used. Calibration was done using polystyrene (PS) standards purchased from PSS Polymer Standards Service GmbH, Mainz, Germany. During the degradation experiments conducted by EB, the molecular masses of PLA were determined by universal calibration employing MH constants from both polymers PS and PLA (THF, 30 °C); for PS: $K = 0.01363$ ml/g and $a = 0.714$ [37], and for PLA: $K = 0.0174$ ml/g and $a = 0.736$ [36].

2.4. Thermal analysis

DSC measurements were performed on a Perkin-Elmer PYRIS Diamond DSC apparatus. Temperature and heat flow scales were calibrated with high purity indium standards. Samples of about 7 mg were analyzed under nitrogen gas flow at a heating rate of 10 °C/min from –72 °C to 200 °C, kept at the latter temperature for 2 min; cooled back to –72 °C, followed by an isothermal scan for 2 min. The same steps were repeated during a second and a third heating/cooling cycle. Other heating rates, 5, 15 and 20 °C/min, were applied to investigate their effect on the thermograms. At least two samples were analyzed for each dose to verify reproducibility of the results. The melting temperature (T_m) was taken from the end of the melting peak, whereas the crystallization temperature (T_c) was considered as the minimum of the exothermic peak. The T_m , T_c and glass transition temperatures (T_g) were taken from the second heating-cooling cycle. The area under the curves was calculated as the enthalpy using the instrument software. The crystallinity degree X_c induced by irradiation could be deduced from the heat flow signal obtained by DSC, using the following equation:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

where ΔH_f stands for the enthalpy of fusion of the irradiated sample, and ΔH_f^0 represents the corresponding value for a 100% crystalline PLA ($\Delta H_f^0 = 93.1$ J/g, value taken from literature [38]).

2.5. Dynamic mechanical analysis

DMA studies were performed on a DMA 8000 apparatus from Perkin Elmer. Experiments were conducted in tensile mode at a frequency of 1 Hz. Curves displaying storage (E') and loss (E'') moduli were recorded as a function of temperature between -40 °C and 150 °C at a heating rate of 3 °C/min. The shape of the PLA films was rectangular, with dimensions $10 \times 6 \times 0.1$ [mm³].

2.6. Tensile drawing

Uniaxial tensile experiments were carried out on a tensile drawing machine Versa Test (MECMESIN), equipped with an Advanced Force Gauge (AFG) of 100 N possessing a resolution of 0.02 N. Samples of rectangular shape were cut from 100 μ m thick films and the effective sample dimensions were roughly $24 \times 5 \times 0.1$ [mm³]. Measurements were performed at room temperature (20 °C) using crosshead speeds of 12, 25, 50 and 75 mm/min. The stress vs. draw ratio λ was recorded where λ is the ratio of the final length l to the initial length l_0 , prior to the application of stress. The tensile curves were given depending on the strain ε where $\varepsilon = \lambda - 1$. Five to eight independent measurements were carried out and the results gathered in this report represent average values. The stress-strain curve until break of the sample yielded different values corresponding to mechanical properties such as Young modulus, yield stress, stress and elongation at break.

3. Results and discussion

3.1. Average molar masses

Main chain scission of long chain polymers needs to be distinguished from depolymerization although both involve a reduction in average molar mass, and corresponding change of physical properties. The conditions understood by main chain scission involve a random distribution along molecular length, so that independent of the initial molar mass distribution, it rapidly tends towards a random molar mass distribution, with the weight average M_w being twice and three times the number average M_n [39].

The universal calibration method was applied to obtain accurate data for the molecular masses and molecular mass distributions, approaching results which can be obtained from absolute techniques like light scattering, end group methods, and osmotic pressure. Consequently, Mark-Houwink (MH) parameters were introduced for the analysis of the GPC data for both polymers, i.e. PS and PLA, in THF at the same temperature (30 °C). Dorgan et al. [36] established such MH parameters for PLA in THF, and it should be mentioned that there was a good agreement between the range of molecular masses and molecular mass distributions used by Dorgan et al. and those of our report.

Fig. 1a represents number and weight average molar masses (M_n and M_w) of EB-irradiated PLA1, PLA2 films, as function of irradiation dose. The results reveal a decrease in average molar mass with increasing irradiation dose. A difference of weight loss about 20% in

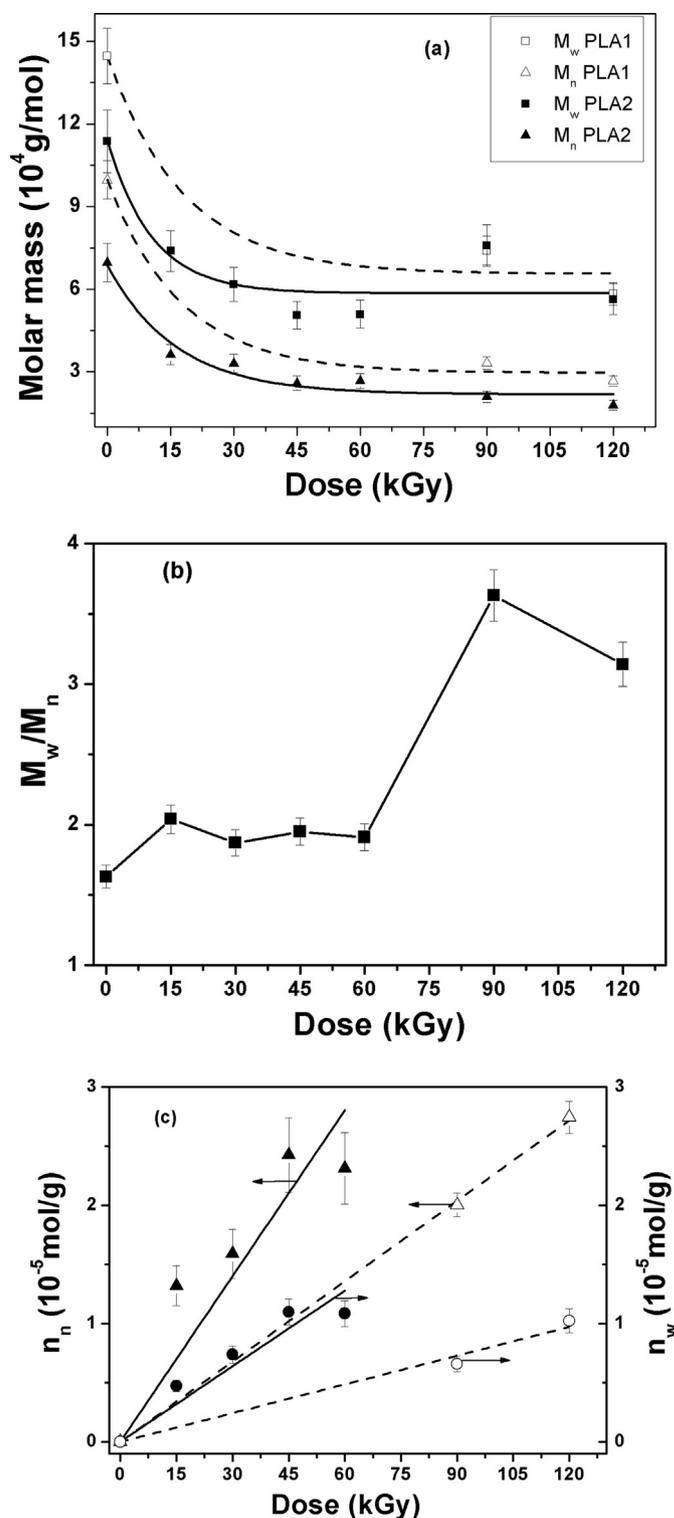


Fig. 1. (a) Number and weight average molar masses M_n and M_w of PLA1 and PLA2 samples irradiated under nitrogen atmosphere versus EB dose. (b) Evolution of the polydispersity index of PLA2 vs. irradiation dose. (c) n_w (circles), n_n (triangles) as functions of irradiation dose for PLA1 (open symbols) and PLA2 (closed symbols).

M_n and M_w was observed between the two PLA. It can also be observed that the extent of decrease of molar mass differs for samples irradiated below and above 45 kGy, which can be considered as a critical or transition zone. Samples irradiated by irradiation doses below 45 kGy present a drastic decrease of molar

mass. Subsequently, the molar mass decreased in a more steady way for doses above 45 kGy. This difference might be related to two different irradiation-induced chain scission mechanisms below and above 45 kGy. The drastic decrease of molar mass at lower dose was attributed to backbone main chain scission, where long polymeric backbone chains break into shorter units, since EB energy exceeds the attractive forces between atoms [16,17]. This happens because the excited states dissipate partly the excess energy by bond scission, resulting in massive formation of free alkyl radicals. Above 45 kGy, recombination reactions of free radicals became almost equal to chain scission reactions, which explains the slower decrease of molar mass.

Fig. 1b shows a sharp increase of the polydispersity of PLA2 as function of radiation dose yielding values around 3.5, well above 2, which represents one more reason to confirm the occurrence of chain scission, in good agreement with the work of Charlesby [39].

3.2. Effect of irradiation conditions on degradation mechanism

It is well known that irradiation of polymers causes two main and opposing effects including scission and crosslinking. The important physical fact is that chain scission divides one molecule to yield two, and crosslinking provokes that two molecules become one [40]. To evaluate predominance of chain scission over crosslinking, the concept of irradiation induced chemical yields for chain scission (G_s) and cross-linking (G_x) was applied, which is defined as the number of such reactions per 100 electron volts of absorbed energy, and can be calculated from the following equations [41]:

$$1/M_w = 1/M_{w,0} + (G_s/2 - 2G_x)D \quad 1.038 \times 10^{-6} \quad (2)$$

$$1/M_n = 1/M_{n,0} + (G_s - G_x)D \quad 1.038 \times 10^{-6} \quad (3)$$

where $M_{w,0}$ and $M_{n,0}$ stand for weight and number average molar masses of non-irradiated samples, and M_w and M_n represent the corresponding values as function of the irradiation dose D . Values of G_s and G_x in Table 1 were determined from slopes of curves $n_w = (1/M_w - 1/M_{w,0})$ and $n_n = (1/M_n - 1/M_{n,0})$ vs. irradiation dose as shown in Fig. 1c, yielding quite good regression values R^2 (see Table 1). It should be mentioned that the data for PLA1 in Table 1 represent only a rough estimation, since only three data points were available to perform the calculations.

From equation (2) it can be deduced that M_w does not change if $G_s = 4G_x$. If $G_s > 4G_x$, the polymer degrades predominantly i.e. M_w decreases with increasing absorbed dose. The G_s/G_x ratios were found to be largely superior to 4 for PLA1 (9.4) and PLA2 (35.5), revealing that chain scission was largely dominant and that degradation occurred on the analyzed PLA samples. The magnitude of G_s of PLA2 represents the double of the corresponding value of PLA1, due to natural aging for three years in addition to the EB irradiation.

Cairns et al. [23] achieved predictable depth-dependent degradation rates by using 1.1 mm thick samples and an EB energy of 500 keV. The EB conditions applied by these authors were quite different compared to those from our report: The doses used by Cairns et al. (150 and 500 kGy) were situated beyond the range 0–120 kGy, and moreover, penetration depth profiles do not match.

Table 1
Values of G_s , G_x , and G_s/G_x calculated from equations (1) and (2).

Material	G_s	G_x	G_s/G_x	n vs. D	R^2
PLA1	0.197	0.021	9.380	$n_n = 2.264 \times 10^{-7} D$	0.99
				$n_w = 0.809 \times 10^{-7} D$	0.99
PLA2	0.462	0.013	35.540	$n_n = 4.67 \times 10^{-7} D$	0.94
				$n_w = 2.13 \times 10^{-7} D$	0.96

The sample thickness in our study (100 μm) was chosen to allow complete homogeneous EB penetration with 175 keV in one pass without gradient, and no specific surface erosion was observed.

Chain scission was found to be the major degradation mechanism for EB-irradiated PLGA and PLLA films [27]. The corresponding G_s/G_x ratios were calculated as 23.1 for PLGA and as 11 for PLLA. PLA2 showed a higher G_s/G_x ratio (35.5) compared to PLGA and PLLA from Ref. [27], indicating that PLA2 was more easily degraded by EB irradiation than PLGA and PLLA. This can be explained in terms of the polymer morphology, since PLA2 was amorphous, and PLGA and PLLA presented semi-crystalline phases. It should be mentioned that the sample preparation method by extrusion applied in our study was different to the solvent casting method followed by thermal treatment, used by Loo et al. [27].

The degradation mechanism and the radiative sensibility of a series of copolymers involving LLA were studied by Plikk et al. [28], who reported a diminution of molar mass upon EB exposure in the case of 100% PLLA. This decrease seems to be less pronounced, compared to the PLA used in our investigation, probably also related to the low irradiation temperature of 2.5 °C. Moreover, the samples from Ref. [28] were elaborated by a solvent casting and salt leaching technique.

Leonard et al. [29] analyzed the dependence of mass losses and molecular masses as function of the penetration depth of EB irradiated (40 kGy, under air) PLA and PLGA samples. These results cannot be compared with the data of this report since our experimental conditions were chosen to avoid gradient effects during EB exposure.

Vargas et al. [30] investigated irradiated/composted PLA samples with $M_w = 3.55E + 04$, $1.86E + 04$, $1.25E + 04$ and $1.06E + 04$ g/mol, for the absorbed EB doses of 0, 72, 144 and 216 kGy, respectively. Although these molar masses were below those employed in our study, G_s was evaluated as 0.52, which is comparable with our results ($G_s = 0.46$ for PLA2).

3.3. Thermal analysis

Fig. 2a and b show DSC heating curves of non-irradiated and irradiated PLA1 and PLA2 films obtained using a heating rate of 10 °C/min. The non-irradiated samples exhibit $T_g \approx 56$ °C for PLA1 and $T_g \approx 59.1$ °C for PLA2, and broad exothermic cold crystallization peaks in the temperature range from 110 to 145 °C for PLA1, and from 115 to 147 °C for PLA2. The crystallinity was found as $X_c < 5\%$ for both PLA's, computed from the melting peak around 155 °C for PLA1 and 151 °C for PLA2. The present PLA exhibited either very low crystallization kinetics or low crystallization capability, and the as-blown films were thoroughly amorphous. For the irradiated samples exposed to 45 kGy, T_g 's were observed at 52.8 °C and 57.5 °C for PLA1 and PLA2, respectively, while the cold crystallization took place at $T_c = 120.2$ °C (PLA1) and 127.3 °C (PLA2). The fusion occurred around 156 °C for PLA1 and 154 °C for PLA2, and appeared bimodal. Fig. 2c and d represent the DSC analysis of non-irradiated and irradiated (60 kGy) PLA samples, applying different heating rates. The crystallinity peak disappeared for non-irradiated PLA2 applying a heating rate of 10 °C/min, and bimodality vanished for PLA2 (60 kGy) using a heating rate of 20 °C/min.

Fig. 3 exhibits the relationship between melting temperatures T_{m1} , T_{m2} and crystallization temperature T_c for PLA1 and PLA2, and the irradiation dose. The complex fusion peak was previously studied [42–44], and can be related to crystallization temperature and rate, and to the polymer molar mass M_w . For irradiated PLA, the lowest temperature endothermic peak was generally attributed to perfect crystal melting, associated with defective crystal transformation into more perfect crystals. The highest temperature endothermic peak corresponds to perfect crystal melting, associated to fusion-recrystallization or from defective crystal

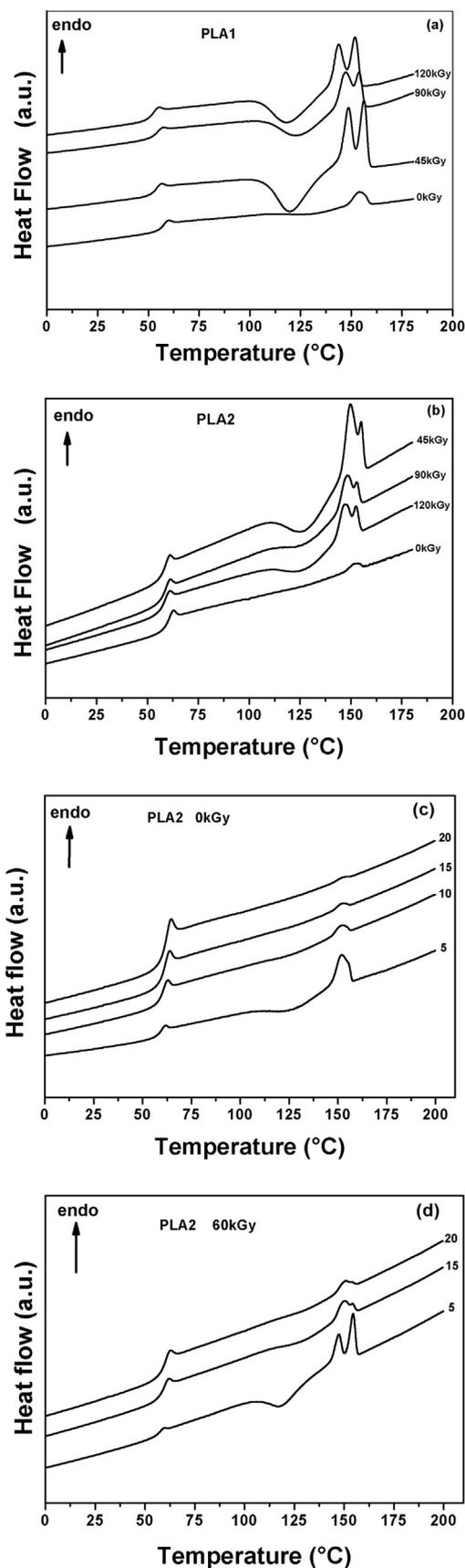


Fig. 2. DSC thermograms of (a) PLA1 and (b) PLA2, irradiated at different EB doses applying a heating rate of 10 °C/min; DSC thermograms of (c) PLA2, 0 kGy and (d) PLA2, 60 kGy as function of heating rate in °C/min.

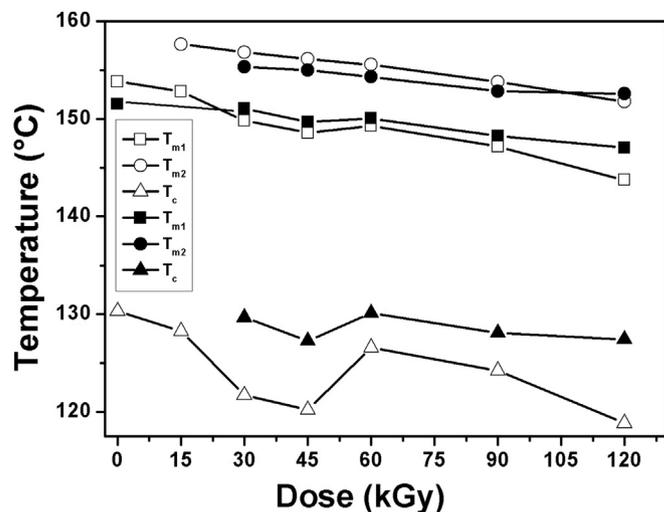


Fig. 3. Thermal data obtained by DSC measurements for films of non-irradiated and irradiated PLA1 (open symbols) and PLA2 (closed symbols), at a heating rate of 10 °C/min.

transformation [45].

Fig. 4 presents (a) T_g 's and (b) crystallinity degrees X_c of non-irradiated and irradiated PLA films. For the two PLA's, T_g

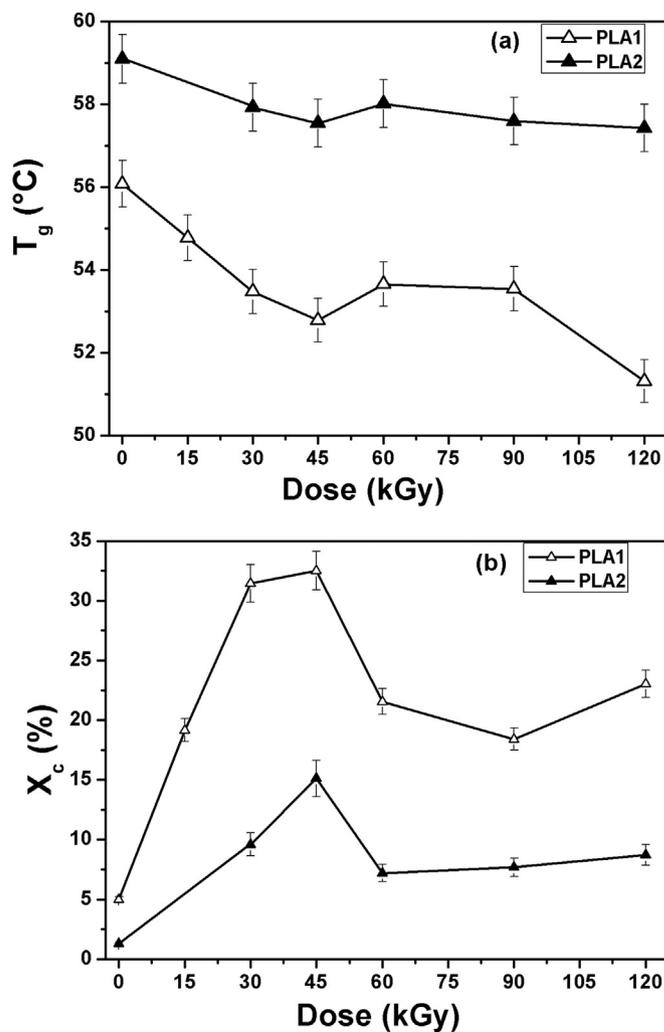


Fig. 4. (a) Glass transition temperature T_g , and (b) degree of crystallinity X_c versus EB dose for PLA1 and PLA2, using a heating rate of 10 °C/min.

decreased globally about 3 °C with increasing irradiation dose. This decrease can be attributed to chain scission processes occurring during irradiation. Radiation induced chain scission reactions enhance molecular mobility, which explains the decrease of T_g up to 45 kGy; above this dose value, two phenomena, scission and recombination reactions of the free radicals co-exist and become equal. As a consequence, the molecular mobility of chains will be limited, inducing thus constant T_g values. In the case of the variation of the crystallinity degree, similar trends were observed for both PLA's; i.e. an initial increase of X_c up to 45 kGy followed by a decrease of X_c . The initial increase of X_c can be attributed to the reorientation of shorter PLA chains, and the subsequent decrease of X_c above 45 kGy can be related to the recombination of free radicals within crystalline regions. Results from the crystallinity degree were found to be in good agreement with those from T_g , which confirm the presence of chain scission and recombination of radicals. The evolution of T_g as function of dose of PLA2 shows the same general tendency compared to PLA1, with a shift towards higher temperatures. A gap of 3 °C was observed for non-irradiated PLA's, which reached about 6 °C at high EB doses, due to the simultaneous effect of dose and natural aging for three years. In the case of PLA2, the dependence of X_c vs. dose reveals decreasing crystallinity compared to PLA1, which may be related to strong chain scission which causes a sudden decrease in stiffness of irradiated samples (see chapter 3.6).

3.4. Dynamic mechanical analysis

Fig. 5a represents storage modulus E' and $\tan\delta$ (described as peak of $\tan\delta$) of amorphous non-irradiated PLA2. E' shows a stiffening of the plateau region below 50 °C, followed by a glass transition ($T_g = 65$ °C), a phenomenon of exothermic re-crystallization between 80 and 125 °C, and melting above 145 °C. The re-crystallization disappeared with increasing heating rate [46], confirmed by DSC analysis of the same amorphous sample (PLA2) applying different heating rates (see Fig. 2c).

Fig. 5b shows storage modulus curves of irradiated and non-irradiated PLA2. Samples irradiated at 60 kGy show greater rigidity compared to those exposed to lower doses. A sudden enhancement of crystallinity appeared for 30 and 45 kGy, characterized by an increase of E' in the vicinity of 80 °C. In the case of the sample irradiated at 60 kGy, the modulus E' at 80 °C relapses abruptly indicating a significant decrease in crystallinity. This observation agrees well with DSC results given in Fig. 4b where the subsequent decrease of X_c above 45 kGy can be related to the recombination of free radicals within crystalline regions. The phenomenon of exothermic re-crystallization was also observed between 80 and 130 °C for the irradiated samples which. Increasing the heating rate leads to a disappearance of the re-crystallization [46], which was confirmed by DSC measurements (Fig. 2d) of irradiated samples with different heating rates.

3.5. Fox-Flory relationship: effect of heating rate

In the case of linear polymers, T_g and number average molar mass are linked by the Fox-Flory relationship [47].

$$T_g = T_g^\infty - k/M_n \quad (4)$$

where k (K kg/mol) is the Fox-Flory constant representing the excess free volume of the end-groups of polymer chains and T_g^∞ represents T_g of a PLA possessing an infinite molar mass. Free volume not only depends on temperature, but also on the number of polymer chain ends present in the system. Polymer samples with long chain lengths (high molar masses) will have fewer chain ends

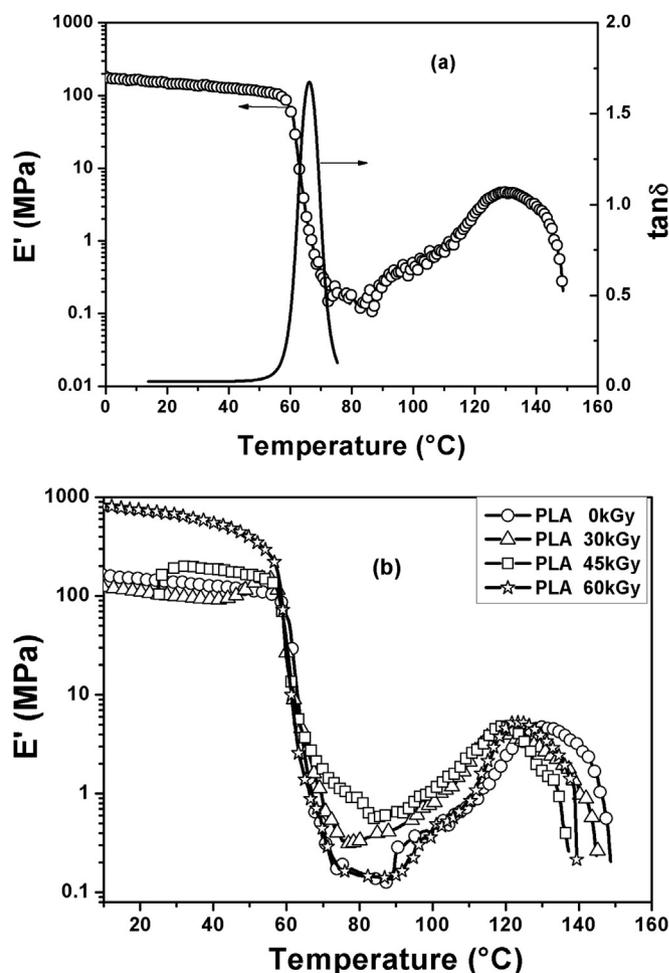


Fig. 5. (a) Storage modulus E' and $\tan\delta$ versus temperature of non-irradiated PLA2 at a heating rate of 3 °C/min. (b) Storage modulus E' of non-irradiated and irradiated PLA2, obtained with a heating rate of 3 °C/min.

per total unit and less free volume than a polymer sample consisting of short chains.

Fig. 6 presents the evolution of T_g as a function of $1/M_n$ of PLA2, depending on heating rate and irradiation dose (DSC and DMA

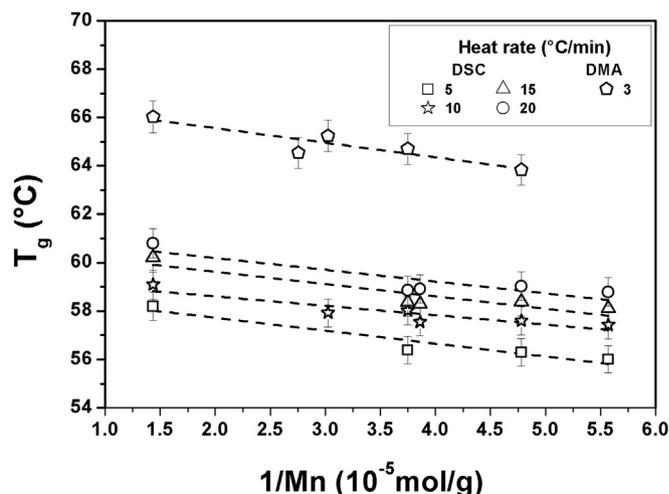


Fig. 6. Glass transition temperature T_g versus $1/M_n$ for PLA2 applying different EB doses and heating rates.

analysis). A linear correlation was found confirming that the Fox-Flory approach can be applied to predict T_g changes during a chain scission process. It should be noticed that T_g decreases in proportion to the advancement of chain scission reactions.

Table 2 summarizes T_g^∞ , k and R^2 parameters corresponding to the Fox-Flory equation. The linear fits of T_g vs. $1/M_n$ present good regression data for low heating rates (5 and 10 °C/min for DSC and 3 °C/min for DMA), and become more or less acceptable for higher heating rates for DSC (15 and 20 °C/min).

According to the Fox-Flory relationship, T_g^∞ values can be estimated as 58.8 °C and 61.2 °C corresponding to rates of 5 and 20 °C/min, respectively, thus showing an increase of 2.4 °C. In the case of DMA, T_g^∞ was evaluated as 66.8 °C.

With regards to DSC results from PLA 2 (Fig. 2c,d), crystallinity peaks observed in the case of low heating rate (5 °C/min) disappeared with its increase. The heating rate thus affects directly the thermal behavior of the material. The DMA result was $k = 6.04 \times 10^4$ K. kg/mol for a heating rate of 3 °C/min, possibly due, in addition to heating effects, to the special features of the DMA technique. Increasing the heating rate (DSC) leads to a decrease of k about 30% at a rate of 10 °C/min, together with a significant reduction of the excess free volume. For 15 and 20 °C/min, k exhibits values of the same order of magnitude as that for the rate 5 °C/min. The curves corresponding to 10 and 15 °C/min represent the beginning of the stabilization of k and eventually of T_g^∞ at around 60 °C. Heating rate influences the free volume of the end-groups of the polymer chains and hence the choice of this rate should be considered carefully for thermal analysis. This explains the use of 10 °C/min as heating rate in our applications, which is often applied in literature for DSC analysis without giving the scientific reasons for its use. Jamshidi et al. [48] investigated transition temperature, melting temperature, and degradation behavior of poly-L-lactic acid (PLLA) and poly-D,L-lactic acid (PDLLA) under helium at a flow rate of 10 °C/min and found $T_g^\infty = 58$ °C and 57 °C and $k = 5.5 \times 10^4$ and 7.3×10^4 K. kg/mol for PLLA and PDLLA, respectively. Rasselet et al. [49] studied the oxidative degradation of PLA in its semi-crystalline virgin state during thermal oxidation at 70, 100, 130 and 150 °C. They demonstrated that oxidative degradation leads to random chain scission responsible for reduction of the molar mass. These authors found $k = 84$ K. kg/mol and $T_g^\infty = 55$ °C (applying a heating rate of 10 °C/min) during thermal treatment at 130 °C. T_g^∞ values observed by Jamshidi et al. [48] and Rasselet et al. [49] are in good agreement with our results; on the other hand k values were found to present some discrepancies with literature, due to different nature of the samples, elaboration and aging effects.

3.6. Tensile drawing

EB treatment plays an important role in the modification of mechanical properties of PLA. Tensile drawing experiments were performed applying crosshead speeds 12, 25, 50 and 75 mm/min at different irradiation doses 0, 30, 45, 60 and 90 kGy. These experiments were carried out in parallel direction to the extrusion sample at a temperature of 20 °C. Figs. S1,S2 (Supporting figures) show

Table 3

Yield stress σ_y and brittle strength σ_B for films of non-irradiated and irradiated PLA1 and PLA2 at a crosshead speed of 12 mm/min.

Dose (kGy)	PLA1		PLA2	
	σ_y (MPa)	σ_B (MPa)	σ_y (MPa)	σ_B (MPa)
0	59	—	62.22	—
30	49.96	—	—	41.86
60	—	45.02	—	28.88
90	—	47.8	—	27.32

stress-strain curves of the two types of PLA as function of applied EB-dose. The curves do not present any hardening before failure, indicating high crystallinity induced by the strain rate for both PLA and for all crosshead speeds. Fig. S1 reveals a plastic plateau for non-irradiated PLA1 which greatly decreases for 30 kGy, and disappears for high doses. This plateau is less pronounced in the case of non-irradiated PLA2 (Fig. S2), due to three years of storage under ambient conditions, and disappears above 30 kGy.

3.6.1. Ductile-fragile transition

According to the loading conditions, the same material may break in brittle or ductile manner. If rupture occurs in the regime of elastic deformation, behavior is fragile characterized by a strain named brittle strength σ_B . The ductile failure, characterized by the plastic flow σ_y (yield stress), occurs after the plastic deformation of the material.

The non-irradiated PLA1 represents ductility for a crosshead speed of 12 mm/min which tends towards semi-ductility with increasing speed, accompanied by an increase of yield stress σ_y . For non-irradiated PLA2 ductility passes from semi-ductile to semi-brittle with increasing speed, probably due to the different nature of PLA1 and PLA2. By increasing the irradiation dose, all systems tend towards a fragile state, e.g. for a dose of 30 kGy, the plastic plateau of PLA1 decreases and tends for high crosshead speeds towards the semi-fragile state. The PLA2 passes directly to the fragile state. For 90 kGy both systems are in a fragile state with a tensile strength in the order of 60 MPa for PLA1, and from 30 to 40 MPa for PLA2.

By changing the deformation conditions from less to more severe; decreasing the temperature; increasing the shear rate; or by irradiating the material as in our study, the PLA behavior can undergo a ductile-brittle transition.

Often in practice, experiments are carried out at fixed strain rate and the variable parameter is the temperature [50,51]. In this study the irradiation dose represents the variable parameter, and the dose at which the transition occurs is called dose of ductile-brittle transition. Similarly, the crosshead speed may be used as parameter of the ductile-brittle transition; an increase of speed may cause such a transition. The non-irradiated PLA1 shows a ductile fracture mechanism with a yield stress $\sigma_y = 59$ MPa and a stress at break $\sigma_r = 54.08$ MPa. The irradiated PLA1 (60 kGy) displays a brittle fracture mechanism characterized by brittle strength $\sigma_B = 45.02$ MPa. The non-irradiated PLA2 presents a semi-ductile failure mechanism with $\sigma_y = 62.22$ MPa and a stress at break

Table 2

T_g^∞ , k and R^2 parameters from Fox-Flory equation (4) (PLA2).

Parameters Eq. Fox-Flory	DSC					DMA
	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min	3 °C/min	
T_g^∞ (°C)	PLA2	58.8	59.4	60.6	61.2	66.8
k (K. kg/mol)	PLA2	5.33×10^4	3.89×10^4	5.09×10^4	4.87×10^4	6.04×10^4
R^2	PLA2	0.88	0.79	0.77	0.71	0.77

$\sigma_r = 58.76$ MPa PLA2 irradiated with 30 kGy reveals a brittle fracture mechanism characterized by brittle fracture stress $\sigma_B = 41.86$ MPa. In both cases, PLA1 and PLA2, the rupture is brittle since σ_y exceeds σ_B . These two variables, assumed to be independent, change very differently with the deformation conditions. Table 3 summarizes the different values of yield stress and brittle strength of both PLA for a crosshead speed of 12 mm/min. These results indicate the appearance of the ductile-brittle transition around 60 kGy for PLA1, and less than 30 kGy for PLA2. This transition can be explained for PLA2 by a drop of molar mass up to 30 kGy, which is in good agreement with GPC data presented in Fig. 1.

The crosshead speed, characterizing the ductile-brittle transition for non-irradiated PLA1, is believed to be beyond the range studied, since the material was in semi-ductile state at maximum speed 75 mm/min. For 30 kGy, the crosshead speed of transition was found around 50 mm/min. For 60 and 90 kGy, PLA1 presents a perfect brittle state; and the crosshead speed of transition is assumed to be below the accessible range of crosshead speeds. For non-irradiated PLA2, as shown in Fig. S2a (Supporting figure), the crosshead speed of transition was estimated around 75 mm/min. For 30, 45 and 90 kGy, PLA2 exhibits a fragile state, and the crosshead speed of transition is considered to be below the minimum

limit of the tensile drawing machine (12 mm/min).

The curves obtained by tensile drawing represent a transition zone from ductile to brittle state, accompanied by an energy drop. The work absorbed until failure was measured from all PLA specimens for different EB doses and crosshead speeds, and is presented in Fig. 7.

Fig. 7a shows a drop of tensile energy to break of about 12 J mm^{-3} for PLA1 for a speed of 12 mm/min up to 60 kGy, which can be regarded as dose of ductile-brittle transition as mentioned before. For the other crosshead speeds, 25, 50 and 75 mm/min, PLA1 passes from semi-ductile to fragile state with an energy drop about $5\text{--}8 \text{ J mm}^{-3}$. For PLA2 this energy drop given in Fig. 7b was found about 4, 2 and 0.5 J mm^{-3} for crosshead speeds 12, 25, 50 and 75 mm/min, respectively, indicating a ductile-brittle transition around 30 kGy. These findings agree well with the stress-strain curves in Fig. S2a (Supporting figure), characterizing the semi ductile-brittle transition.

Fig. 8 exhibits a drop of (a) stress at break σ_r and (b) strain at break ϵ_r due to weight loss caused by chain scission below 50 kGy, and recombination of alkyl groups for irradiation above this dose, confirming the irradiation effects observed by DSC and GPC on T_g , the crystallinity degree, and the loss of mass.

In both representations, σ_r and ϵ_r vs. dose, the ductile-brittle

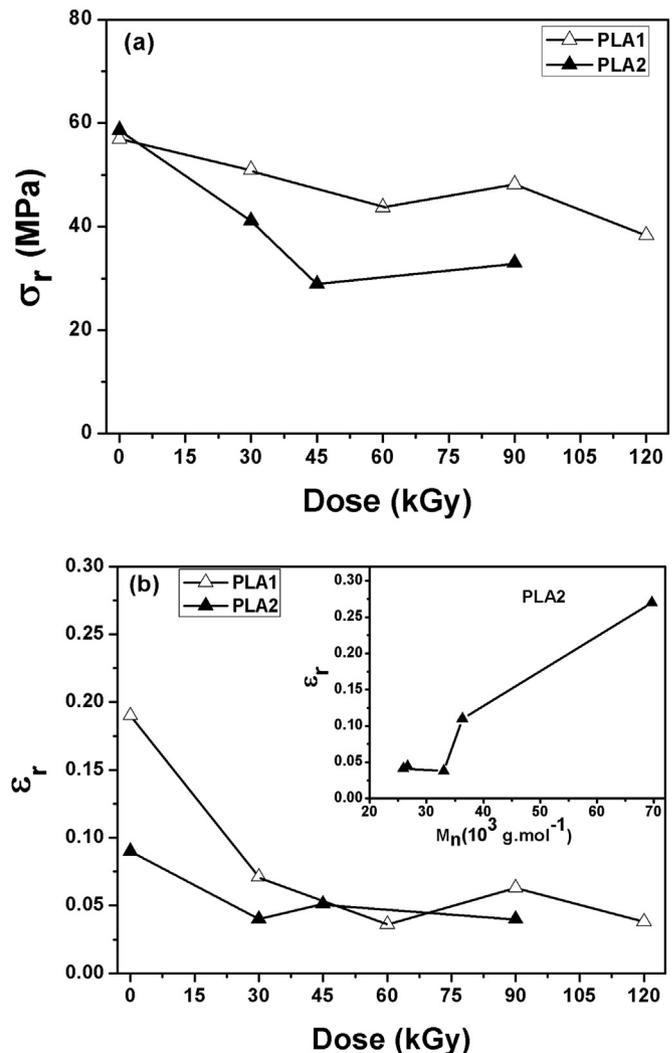
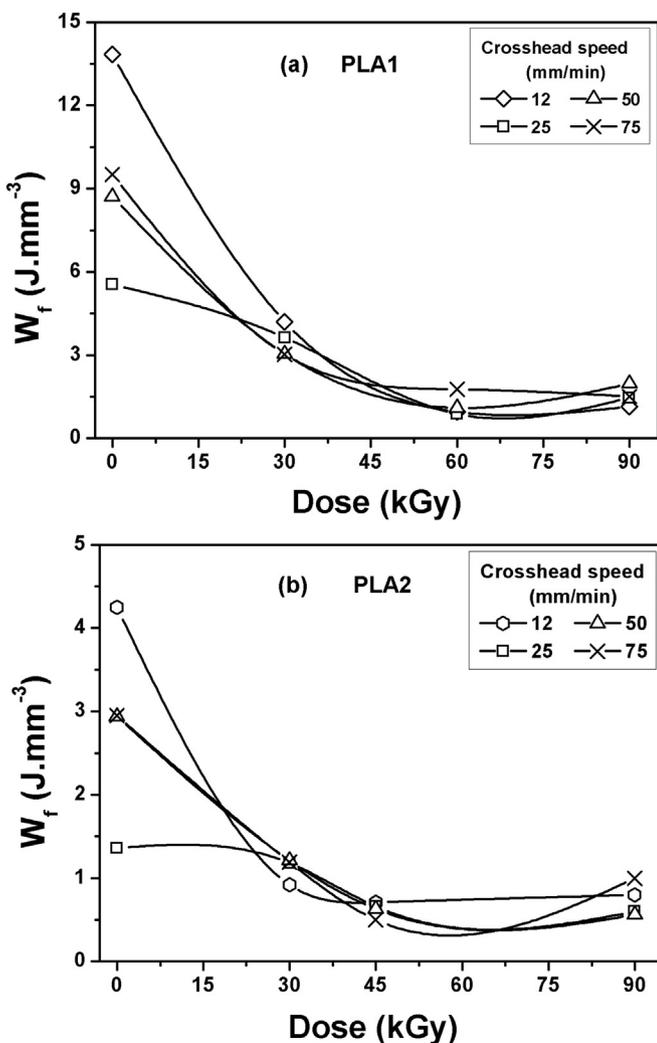


Fig. 7. The work absorbed until failure of (a) PLA1 and (b) PLA2, obtained from tension data at different doses.

Fig. 8. (a) Stress at break and (b) strain at break as function of irradiation dose at a rate of 12 mm/min. The insert represents strain at break as function of molar mass M_n .

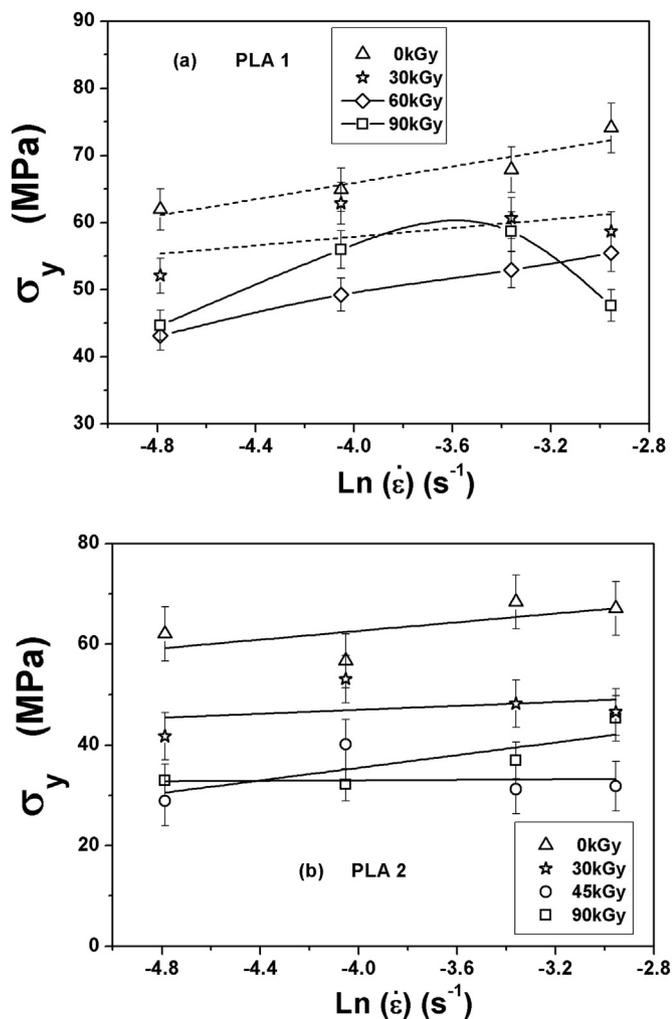


Fig. 9. Yield stress as function of strain rate: (a) PLA1 (the dashed lines represent linear fits for 0 and 30 kGy), and (b) PLA2.

transition was observed around 60 kGy for PLA1 and between 30 and 45 kGy for PLA2, confirming the results illustrated in Figs. S1,S2 (Supporting figures). The insert in Fig. 8b shows the dependence of strain at break as a function of molar mass (M_n) at a rate of 12 mm/min. Indeed, it has been reported that M_n can be correlated with the failure properties of glassy linear polymers [52]. Here, strain at break decreases sharply when M_n decreases up to a critical value of about 33,000 g/mol, where it reaches a plateau value close to 4%, corresponding to 30 kGy. This finding confirms the ductile-brittle transition of PLA2 described before.

3.7. Influence of the strain rate

The mechanical behavior of polymers depends strongly on temperature. For the stages of pre-plastic and plastic deformation, the mechanical response relies not only on deformation and nature of the sample, but also on the deformation speed. The phenomenological approach of the Eyring model [53] describes the thermo-kinetic behavior between these different parameters. The Eyring formalism results in the following equation for the strain rate:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{2} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \sinh\left(\frac{v\sigma}{RT}\right) \quad (5)$$

where ΔH is the activation energy, σ represents the applied tensile stress and v stands for the activation volume. The pre-exponential term $\dot{\epsilon}_0$ takes into account size and number of defects. The strain rate $\dot{\epsilon}$ was obtained as ratio of crosshead speed to effective length of the specimen, which was 24 mm. For high stress values, $\sinh x = \frac{1}{2} \exp x$, which leads to the following expression for tensile yield stress:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{R}{v} \left[\frac{\Delta H}{RT} + \ln \frac{2\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right] \quad (6)$$

Referring to the Eyring formalism, the yield stress was plotted in Fig. 9 against the logarithm of the strain rate at room temperature, well below the T_g of PLA.

In Fig. 9a, the positive slope calculated by linear regression in the case of non-irradiated PLA1, can be related to a certain sensitivity to the strain rate. The sample retains its amorphous and ductile state in the applied speed range. For 30 kGy, the positive slope decreases nearly to the fragile condition, involving loss of sensitivity to the strain rate. The 30 kGy sample is characterized by high crystallinity (31.5%, see Fig. 4b), usually involving greater yield stress than that of the amorphous non-irradiated sample. This inconsistency is possibly due to the ductile-brittle transition dose (30 kGy). To visualize the effect of crosshead speed, values lower than 12 mm/min have to be applied, which represents the lower technical limit of the apparatus. For 60 and 90 kGy, samples reveal brittle behavior, so that the Eyring model cannot be applied. Fig. 9b also shows the yield stress versus logarithm of strain rate at different doses for PLA2. The yield stress does not seem to depend on strain rate; in this case it is not possible to refer to a thermo-kinetic model.

4. Conclusions

At low EB dose, degradation of PLA predominantly occurred by chain scission. At higher irradiation dose, the decrease of molar mass was found to be much less important, suggesting that recombination of free radicals became almost equal to chain-scission. The decrease of molar mass causes a corresponding decrease of T_g , T_c , T_m , and mechanical properties. The variation of the heating rate influences the free volume of the end-groups of the polymer chains, and affects the thermal behavior of the material. The dose of ductile-brittle transition was found around 60 kGy for PLA1 and between 30 and 45 kGy for PLA2. In the latter case, the physical aging due to storage negatively affects the mechanical properties. The dose of around 45 kGy for PLA2 represents a critical or transition zone between chain scission and recombination of radicals.

These transition doses were reported by GPC, DSC (T_g), DMA, and by tensile tests (yield stress, stress at break, strain at break and work to failure). The ductile-brittle transition was also discussed as function of strain rate.

Acknowledgements

This work has been accomplished in the framework of an international research program. The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the University Abou Bekr Belkaïd of Tlemcen/Algeria, the CNRS, and the University of Lille 1 – Sciences and Technologies/France.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.005>

References

- [1] L.J. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T.A. Witten, A. Zirkel, Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties, *Macromolecules* 27 (1994) 4639–4647.
- [2] A.H. Tullio, Plastic additives' steady evolution, *Chem. Eng. News* 78 (2000) 21–31.
- [3] A. Jasim, S.K. Varshney, Poly(lactides)—chemistry, properties and green packaging technology: a review, *Int. J. Food Prop.* 14 (2011) 37–58.
- [4] F. Alexis, S.K. Rath, S.S. Venkatraman, Controlled release from bioerodible polymers: effect of drug type and polymer composition, *J. Controll. Release* 102 (2005) 333–344.
- [5] S. Venkatraman, L.P. Tan, V. Tjong, H.M. Koon, F. Boey, Collapse pressures of biodegradable stents, *Biomaterials* 24 (2003) 2105–2111.
- [6] R.A. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, 2010.
- [7] S. Serizawa, K. Inoue, M. Iji, Kenaf-fiber-reinforced poly(lactic acid) used for electronic products, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 618–624.
- [8] L.T. Lim, R.A. Auras, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactide), *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 820–852.
- [9] A. Chapiro, *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, London, 1962, p. 353.
- [10] A. Charlesby, *Radiation Chemistry Principles, Applications*, VCH, New York, 1987, p. 451.
- [11] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* second ed., vol. 4, 1986, p. 418.
- [12] A.J. Lovinger, Radiation effects on the structure, properties of poly(vinylidene fluoride) and its ferroelectric co-polymers, in: R.L. Clough, S.W. Shalaby (Eds.), *Radiation Effects on Polymers*, ACS Symposium Series, vol 475, 1990, pp. 84–100.
- [13] J. Pionteck, J. Hu, G. Pompe, V. Albrecht, U. Schulze, E. Borsig, Characterization of radiation behaviour of polyethylene/polymethacrylates interpenetrating polymer networks, *Polymer* 41 (2000) 7915–7923.
- [14] T. Ichikawa, Mechanism of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate)-temperature effect, *Nucl. Instrum. Methods B* 105 (1995) 150–153.
- [15] O. Guioot-Hacquard, Réticulation sous faisceau d'électrons de films de polyéthylène bi-orientés vol. 1, Université Lille, Lille/France, 1998. PhD thesis.
- [16] P. Nugroho, H. Mitomo, Study of biodegradation and improvement of heat stability of poly(lactic acid) by irradiation at high temperature, *Malays. Polym. J.* 3 (2008) 27–37.
- [17] A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A. Whittaker, An electron spin resonance study on [gamma]-irradiated poly(l-lactic acid) and poly(-lactic acid), *Polym. Degrad. Stab.* 50 (1995) 297–304.
- [18] J. Olejniczak, J. Rosiak, A. Charlesby, Gel/Dose curves for polymers undergoing simultaneous cross-linking and scission, *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.* 38 (1991) 113–118.
- [19] P. Nugroho, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Kume, Polymer degradation of poly(lactic acid) by γ -irradiation, *Polym. Degrad. Stab.* 72 (2001) 337–343.
- [20] D. Darwis, H. Mitomo, F. Yoshii, T. Enjoji, T. Makuuchi, Heat resistance of radiation crosslinked poly(1-caprolactone), *J. Appl. Polym. Sci.* 68 (1998) 581–588.
- [21] M.C. Gupta, V.G. Deshmukh, Radiation effects on poly(lactic acid), *Polymer* 24 (1983) 827–830.
- [22] A. Babanalbandi, D.J.T. Hill, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, An electron spin resonance analysis on [gamma]-irradiated poly(glycolic acid) and its copolymers with lactic acid, *Polym. Degrad. Stab.* 52 (1996) 59–66.
- [23] M.L. Cairns, A. Sykes, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, A. Dumba, F.J. Buchanan, Through-thickness control of polymer bioresorption via electron beam irradiation, *Acta Biomater.* 7 (2011) 548–557.
- [24] M.L. Cairns, G.R. Dickson, J.F. Orr, D. Farrar, K. Hawkins, F.J. Buchanan, Electron-beam treatment of poly(lactic acid) to control degradation profiles, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 76–83.
- [25] S.C.J. Loo, C.P. Ooi, F.Y.C. Boey, Radiation effects on poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(L-lactide) (PLLA), *Polym. Degrad. Stab.* 83 (2004) 259–265.
- [26] P. Rytlewski, R. Malinowski, K. Moraczewski, M. Żenkiewicz, Influence of some crosslinking agents on thermal and mechanical properties of electron beam irradiated polylactide, *Radiat. Phys. Chem.* 79 (2010) 1052–1057.
- [27] S.C.J. Loo, C.P. Ooi, F.Y.C. Boey, Degradation of poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) and poly(l-lactide) (PLLA) by electron beam radiation, *Biomaterials* 26 (2005) 1359–1367.
- [28] P. Plikk, K. Odellius, M. Hakkarainen, A.C. Albertsson, Finalizing the properties of porous scaffolds of aliphatic polyesters through radiation sterilization, *Biomaterials* 27 (2006) 5335–5347.
- [29] D.J. Leonard, L.T. Pick, D.F. Farrar, G.R. Dickson, J.F. Orr, F.J. Buchanan, The modification of PLA and PLGA using electron-beam radiation, *J. Biomed. Mater. Res. A* 89 (2009) 567–574.
- [30] L.F. Vargas, B.A. Welt, P. Pullammanappallil, A.A. Teixeira, M.O. Balaban, C.L. Beatty, Effect of electron beam treatments on degradation kinetics of polylactic acid (PLA) plastic waste under backyard composting conditions, *Packag. Technol. Sci.* 22 (2009) 97–106.
- [31] S.C.J. Loo, H.T. Ta, C.P. Ooi, Y.C.F. Boey, Hydrolytic degradation of electron beam irradiated high molecular weight and non-irradiated moderate molecular weight PLLA, *Acta Biomater.* 2 (2006) 287–296.
- [32] M.F. Gonzalez, R.A. Ruseckaite, T.R. Cuadrado, Structural changes of polylactic acid (PLA) microspheres under hydrolytic degradation, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 1223–1230.
- [33] C. Migliaresi, L. Fambri, D. Cohn, A study on the in vitro degradation of poly(lactic acid), *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 5 (1994) 591–606.
- [34] H. Pistner, D.R. Bendix, J. Muhling, J.F. Reuther, Poly(L-lactide)—a long-term degradation study in vivo. 3. Analytical characterization, *Biomaterials* 14 (1993) 291–298.
- [35] J.E. Bergsma, W.C. de Bruijn, F.R. Rozema, R.R.M. Bos, G. Boering, Late degradation tissue response to poly(L-lactide) bone plates and screws, *Biomaterials* 16 (1995) 25–31.
- [36] J.R. Dorgan, J. Janzen, D.M. Knauss, S.B. Hait, B.R. Limoges, M.H. Hutchinson, Fundamental solution and single-chain properties of poly(lactides), *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 3100–3111.
- [37] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke (Eds.), *Polymer Handbook*, 4th Ed., Wiley-Interscience, New York, 1999, p. 23.
- [38] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reaction, *Kolloid-Z u Z-Polym.* 251 (1973) 980–990.
- [39] A. Charlesby, *Molecular Weight Changes and Network Formation by Scission and Crosslinking. Crosslinking and Scission in Polymers*, Kluwer Academic Publishers, 1990, pp. 1–13.
- [40] D.J.T. Hill, K.A. Milne, J.H. O'Donnell, P.J. Pomery, A recent advance in the determination of scission and cross-linking yields of gamma-ray irradiated polymers, in: R.L. Clough, S.W. Shalaby (Eds.), *Irradiation of Polymers, Fundamental and Technological Applications*, ACS Symposium Series, 620, 1996, pp. 130–138.
- [41] W. Schnabel, in: O. Güven (Ed.), *Cross-linking and Scission in Polymer*, NATO-ASI Series, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1988, p. 15.
- [42] M.L. Di Lorenzo, Calorimetric analysis of the multiple melting behavior of poly(L-lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 3145–3151.
- [43] P. Pan, K. Weihua, B. Zhu, T. Dong, Y. Inoue, Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly(L-lactide): molecular weight dependence, *Macromolecules* 40 (2007) 6898–6905.
- [44] M. Yasuniwa, K. Sakamo, Y. Ono, W. Kawahara, Melting behavior of poly(L-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process, *Polymer* 49 (2008) 1943–1951.
- [45] N. Delpouve, A. Saiter, E. Dargent, Cooperativity length evolution during crystallization of poly(lactic acid), *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 2414–2423.
- [46] T. Tábi, I.E. Sajó, F. Szabó, A.S. Luyt, J.G. Kovács, Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing, *eXPRESS Polym. Lett.* 4 (2010) 659–668.
- [47] T.G. Fox, P.J. Flory, Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581–591.
- [48] K. Jamshidi, S.-H. Hyon, Y. Ikada, Thermal characterization of polylactides, *Polymer* 29 (1988) 2229–2234.
- [49] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, B. Fayolle, Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on physical and mechanical properties, *Eur. Polym. J.* 50 (2014) 109–116.
- [50] C.A. Dai, E.J. Kramer, J. Washiyama, C.Y. Hui, Fracture toughness of polymer interface reinforced with diblock copolymer: effect of homopolymer molecular weight, *Macromolecules* 29 (1996) 7536–7543.
- [51] P.I. Vincent, The tough-brittle transition in thermoplastics, *Polymer* 1 (1960) 425–444.
- [52] S. Hillmansen, R.N. Haward, Adiabatic failure in polyethylene, *Polymer* 42 (2001) 9301–9312.
- [53] H. Eyring, Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates, *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 283–291.