



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN



THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des polymères

Par :

Mr YEBDRI Saadeddine

Sur le thème

ETUDE DE COMPORTEMENT THERMIQUE ET MECANIQUE DES MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES

Soutenue publiquement le 13 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme ZAIR Latifa	MCA	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr DALI YUCEF Boumediene	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr LASRI Boumediene	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr HABCHI Mohammed	Professeur	ESSA de Tlemcen	Examineur
Mr HAMROUN Mohammed Salaheddine	M D R	CRAPC de Tipaza	Examineur
Mme BENAHMED Hayet	MCA	Université de Tlemcen	Invitée

*Laboratoire de recherche sur les macromolécules
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de recherche sur les macromolécules, à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, une partie de ce travail au sein de l'Unité Matériaux et Transformations à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

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 ma directrice de thèse, Madame Latifa ZAIR, MCA à l'université de Tlemcen, pour ses conseils précieux et encouragements continus, ainsi que pour le temps qu'elle m'a consacré au cours de la réalisation de ce travail, un grand merci pour sa gentillesse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur 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.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Abdelhak BOUSSAID, Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de cette thèse.

Mes remerciements à Monsieur Boumediene DALI YUCEF Professeur à l'Université de Tlemcen, Monsieur Boumediene LASRI Professeur à l'Université de Saida, Monsieur Mohammed HABCHI Professeur à l'ESSA de Tlemcen, Monsieur Mohammed Salah Eddine HAMROUN, Maître de recherche au CRAPC de Tipaza, pour avoir accepté de donner une partie de leurs temps en tant qu'examineurs de ce manuscrit.

Je remercie vivement Madame Hayet BENAHMED de l'Université de Tlemcen d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Mohammed MANSOURI pour son implication dans ce travail.

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

Saadeddine YEBDRI.

DÉDICACES

JE DÉDIE CE MODESTE TRAVAIL

À

MES CHERS PARENTS

BARHOM

KHALOUL

EZHOR ET WATHINE

ET À TOUTE LA FAMILLE.

SAADOU.

Sommaire

Remerciements.....	
Sommaire.....	
Liste des tableaux.....	
Liste des figures.....	
Introduction générale.....	1
Chapitre I:	Etude bibliographique
Introduction	3
I.1. Polymères écologiques et compostables (biodégradables).....	4
I. 1.1. Description.....	4
I.2. Production des polymères biodégradables.....	5
I. 3. Catégorisation des polymères biodégradables.....	5
I.4. L'acide polylactique.....	9
I. 4.1. Historique.....	9
I. 4.2. Description.....	10
I. 4.3. Structure et composition chimique.....	10
I. 4.4. Voies de synthèse du PLA.....	11
a) Polycondensation directe.....	12
b) Synthèse par polymérisation par ouverture de cycles	12
I. 4.5. Aspects industriels et commerciaux de la production du PLA.....	14
I.4.6. Solubilité.....	16
I.4.7. Propriétés de l'acide poly (lactique)	17
a) Propriétés thermiques du PLA.....	17
b) Propriétés mécaniques du PLA.....	17
c) Propriétés électriques du PLA.....	19
I.4.8. Domaines d'application du PLA.....	19
a) Applications biomédicales et pharmaceutiques du poly(acide lactique).....	19
b) Applications du PLA dans la fabrication de films plastiques et d'emballages biodégradables.....	20
I.5. Biodégradabilité et compostabilité.....	22
I.6 Avantages et inconvénients des polymères biodégradables.....	22
• Avantages.....	22
>La santé publique.....	22
>Faciliter l'économie circulaire.....	22
>Réduction de la dépendance aux ressources fossiles.....	23
>Réduction de l'empreinte carbone.....	23
• Inconvénients des biopolymères.....	23
>Coût de production élevé.....	23
>Propriétés mécaniques limitées.....	24
>Biodégradabilité lente dans certaines conditions.....	24
>Problèmes de performance dans des environnements humides et chauds.....	24
>Problèmes de recyclabilité.....	25
>Impact sur la production alimentaire et les terres agricoles.....	25
>Émissions de gaz à effet de serre pendant la production.....	25
>Dégradation défectueuse ou toxique.....	26
>Dépendance à la technologie de compostage industriel.....	26

Chapitre II : Effet des rayonnements UV sur les polymères biodégradables

II.1. Vieillessement des polymères.....	27
II.1.1. Définition.....	27
a) Vieillessement physique.....	28
Processus de relaxation structurale.....	29
Processus d'absorption – désorption.....	29
b) Vieillessement chimique.....	29
c) Processus affectant l'architecture macromoléculaire.....	30
II.1.2. Principaux mécanismes de vieillessement.....	31
a) Vieillessement thermochimique.....	31
Dégradation à température très élevée : pyrolyse.....	30
Dégradation à l'état liquide.....	31
b) Vieillessement dans les conditions d'utilisation.....	32
c) Hydrolyse.....	32
d) Vieillessement biologique ou biodégradation.....	33
La fragmentation.....	34
La bioassimilation.....	34
La minéralisation.....	34
e) Vieillessement par photo-oxydation.....	35
• Amorçage.....	36
• Propagation.....	36
• Terminaison.....	38
• Dismutation:	38
II.2. Rayonnement UV.....	39
II.2.1. Classification du rayonnement ultraviolet.....	39
II. 2.2. Source naturelle (le soleil)	41
II.2.3. Sources artificielles de rayonnements ultraviolets.....	41
Défis liés à l'accélération du vieillessement.....	43
Précautions méthodologiques.....	43
II.3. Effets du rayonnement UV et méthodes de protection.....	44

Chapitre III Matériaux et techniques de caractérisation

III.1. Matériaux.....	45
III.2. Photovieillessement des films PLA.....	46
III.3. Techniques expérimentales.....	47
III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	47
a) Informations qualitatives.....	48
b) Informations quantitatives.....	50
Description de la technique FTIR.....	50
III.3.2. Analyse thermique.....	52
III.3.3. Chromatographie par perméation de gel (GPC)	54
III.3.4. Traction uniaxiale.....	55
III.3.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)	57
III.3.6. Rhéologie à l'état fondu.....	58

Chapitre IV Résultats et discussions

Partie IV.1 : Comportement thermique et mécanique du PLA 4042D	
IV.1.1. Propriétés thermiques	64

IV.1.2. Masses molaires moyennes.....	66
IV.1.3. Propriétés mécaniques en traction.....	69
IV.1.4. Analyse mécanique dynamique.....	76
Partie IV.2 : Comportement thermique et mécanique des composites à base du PLA 4043D	
IV.2.1. Propriétés structurales.....	80
IV.2.2. Effet accélération des fibres.....	84
IV.2.3. Évolution des propriétés thermiques.....	89
a) Corrélations chimiques.....	92
b) Corrélation entre la dégradation macromoléculaire (FTIR) et le comportement thermique (DSC)	92
IV.2.4. Propriétés rhéologiques.....	94
a) Comportement des composites sous irradiation	94
b) Effet du taux des fibres	
IV.2.5. Conclusion.....	101
CONCLUSION GENERALE.....	103
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	105

Liste des abréviations

Matériaux :

- 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 :

$\overline{M}_n$: Masse moyenne en nombre.

$\overline{M}_w$: Masse moyenne en poids.

X_{cm} : Taux de cristallinité en masse.

X_{cv} : Taux de cristallinité en volume.

γ : Relaxation γ .

β : Relaxation β .

α : Relaxation α .

T_γ ou T_g : Température de la transition vitreuse.

T_β : Température de la transition β .

T_α : Température de la transition α .

T_f : Température de fusion.

$\tan \delta$: Tangente de perte viscoélastique.

σ : Contrainte.

ε : Déformation.

σ_{LE} : Contrainte à la limite élastique.

σ_y : Contrainte au seuil d'écoulement.

σ_p : Contrainte d'écoulement plastique.

Techniques expérimentales :

- GPC : Chromatographie à perméation de gel.
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage.
- DMA : Analyse mécanique dynamique.
- ROP : Ring Opening Polymerization.

Liste des figures

Figure I.1 : Mécanisme de biodégradation des polymères [8]	4
Figure I.2 : Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région). [10]	5
Figure I.3: Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques). [12]	6
Figure I.4 : Classification des polymères biodégradables [13]	7
Figure I.5 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique	11
Figure I.6 : Les trois isomères du lactides	11
Figure I.7 : Synthèse de l'acide polylactique (PLA). 1: Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle) [46]	13
Figure I.8: Schéma représentant la production du PLA via le prépolymère et le lactide.	13
Figure II.1 : Schématisation d'un processus de coupure de chaines [49]	30
Figure II.2 : Schématisation d'un processus de soudure de chaines [49]	30
Figure II.3 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [49]	32
Figure II.4 : Mécanisme de biodégradation	34
Figure II.5: Spectre d'émission du soleil.	40
Figure II.6 : Hors de l'atmosphère, le rayonnement solaire est équivalent à celui d'un corps noir dont la température absolue est d'environ 5600 °K [34].	41
Figure II.7 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithmique » [31].	43
Figure III.1 : Schéma de l'appareillage du vieillissement sous UV	46
Figure III.2 : Dispositif de vieillissement sous UV (TL08)	47
Figure III.3 : Le spectre du PLA obtenu expérimentalement.	48
Figure III.4 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) (Perkin Elmer 2000, UMET Lille 1).	51
Figure III.5 : Spectromètre à TF de type Cary 640 FTIR.	51
Figure III.6 : Appareil de DSC TA Q2000 (LRM, Univ. Abou BekrBelkaid Tlemcen)	52
Figure III.7 : Schéma d'une coupe transversale de la cellule d'un appareil de DSC à flux de chaleur.	53
Figure III.8 : Thermogrammes des PLA 4042D et 6202D en granulés obtenus lors d'une analyse DSC en trois cycles (chauffage à +10°C.min ⁻¹ , refroidissement à -2°C.min ⁻¹ et chauffage à +2°C.min ⁻¹ [65]	54
Figure III.9 : Chromatographie à Perméation de Gel (UMET, université de Lille 1)	55
Figure III.10 : Machine de traction Versa Test MECMESIN (UMET, Université de Lille 1)	56
Figure III.11 : Analyse mécanique dynamique Q800 (LRM, Univ. Abou BekrBelkaid Tlemcen)	57
Figure III.12 : Viscosité complexe en fréquence à 160 (●), 170 (■) et 180 (▲) °C, sous air, pour le PLA 4042D 1 ^{er} balayage (symboles pleins) et 2 ^{ème} balayage (symboles vides) [71].	60
Figure III.13 : Évolution du module élastique en fonction de la fréquence pour le PLA 4042D à 160 (●), 170 (■) et 180 (▲) °C - 1 ^{er} balayage (symboles pleins) et 2 ^{ème} balayage (symboles vides) [71].	61
Figure III.14 : Rhéomètre Discovery	61
Figure IV.1 : Thermogrammes DSC des films PLA-UV irradiés à différentes doses UV.	64
Figure IV.2 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre et en poids en fonction de la dose	66
Figure IV.3 : Evolution de l'indice de polydispersité des échantillons PLA-UV en poids en fonction de la dose	67
Figure IV.4 : Evolution du nombre de scissions de la chaîne principale du PLA Irradié en fonction de la dose d'irradiation	68
Figure IV.5 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation des films PLA 4042D : (a) PLA100 et (b) PLA200	70

Figure IV.6 : Représentation du module de Young en fonction de la vitesse de déformation du PLA100 et PLA200.	71
Figure IV.7 : Courbes contrainte – déformation des films PLA : (a) PLA100 et (b) PLA200 étirés à la vitesse 12mm/min pour différentes irradiations UV.	74
Figure IV.8 : Modules de Young du PLA100 irradié sous rayonnement UV en fonction de la dose des UV.	75
Figure IV.9: Variation du module de conservation des films PLA100 en fonction de la température	77
Figure IV.10: Variation du module vitreux et du taux de cristallinité χ_c en fonction de la dose UV.	78
Figure IV.11 : L'absorbance en fonction du nombre d'ondes des échantillons PLA irradiés	81
Figure IV.12 : L'absorbance en fonction du nombre d'ondes des composites PLA/Alfa	83
Figure IV.13 : Spectres IR des composites irradiés comparant l'effet des différents taux de fibres à des durées d'irradiation fixes (15, 30, 45 et 60 jours)	85
Figure IV.14 : Evolution de l'indice Carbonyle en fonction du taux de fibres d'Alfa	89
Figure IV.15 : Thermogrammes DSC des films biopolymères irradiés pendant différents jours	91
Figure IV.16 : Evolution du taux de cristallinité (χ_c) en fonction du temps de vieillissement.	93
Figure IV.17 : Evolution des grandeurs viscoélastiques G' et G'' du polyacide lactide en fonction de la fréquence	95
Figure IV.18 : Evolution des grandeurs viscoélastiques G' et G'' du composite polyacide lactide/fibres Alfa en fonction de la fréquence	96
Figure IV.19 : Evolution de la viscosité complexe du polyacide lactide et son composite en fonction de la fréquence	98
Figure IV.20 : Evolution des modules de conservation du polyacide lactide et son composite en fonction de la fréquence	99
Figure IV.21 : Evolution de la viscosité complexe des composites à base du polyacide lactide en fonction de la fréquence	100

Liste des tableaux

Tableau I.1: Caractéristiques spécifiques des biopolymères et les applications [6]	8
Tableau I.2: Principaux fabricants et noms commerciaux du PLA.	10
Tableau I.3 : Production industrielle du poly(acide lactique) (PLA)	14
Tableau I.4: Quelques exemple de résines commerciales du PLA Ingeo TM [41].	15
Tableau I.5: Propriétés thermique du PLA. [34]	17
Tableau I.6: Propriétés mécaniques de l'acide poly lactique (PLA). [36]	18
Tableau I.7: Comparaison des propriétés électriques du PLLA et du polyéthylène réticulé (XLPE) [38]	19
Tableau II.1 : Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel [3].	42
Tableau III.1 : Propriétés physiques de PLA [1]	46
Tableau III.1 : Principales bandes caractéristiques du PLA [64]	49
Tableau IV.1 : Propriétés caractéristiques du PLA.	65
Tableau IV.2 : Taux de cristallinité du PLA.	65
Tableau IV.3 : Propriétés à la rupture du PLA de deux épaisseurs différentes	72
Tableau IV.4 : Propriétés mécaniques des PLA100 et PLA200 irradiés sous rayonnement UV	74
Tableau IV.5 : Propriétés mécaniques du PLA100-UV à 12mm/min.	76
Tableau IV.6 : Paramètres essentiels (E' , T_g , T_c) des systèmes .	77
Tableau IV.7 : Les intensités des pics carbonyle C=O et des pics C – O – C.	88
Tableau IV.8 : Tableau comparatif synthétique des propriétés rhéologiques	101

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les matériaux polymères, communément appelés « plastiques », ont connu un essor considérable dans de nombreux secteurs d'activité humaine. Leur présence s'est imposée dans les domaines industriels et technologiques en raison de leurs propriétés remarquables telles que la légèreté, la résistance mécanique, l'inertie chimique et leur compétitivité sur le marché. Ces qualités découlent principalement de leur masse molaire élevée, de leur grande stabilité chimique et de leur densité nettement inférieure à celle des matériaux minéraux. Les recherches se concentrent sur les polymères biodégradables et recyclables pour limiter leur impact sur le réchauffement climatique, et afin de lutter contre la pollution et de protéger l'environnement, en élargissant l'usage des ressources naturelles et renouvelables [1].

Les polymères possèdent des propriétés thermiques qui jouent un rôle déterminant dans leur sélection et leur performance selon les applications visées. Cependant, leur résistance au vieillissement chimique ainsi que leur faible biodégradabilité posent un réel problème à la fin de leurs vies où ils sont devenus inutilisables. En effet, la majorité des plastiques rejetés dans l'environnement conservent leur structure pendant plusieurs décennies, parfois au-delà de 20 ans, sans subir de dégradation significative. Face à cette problématique, les efforts de recherche s'orientent vers le développement de polymères biodégradables et recyclables. L'objectif est de réduire leur impact environnemental, notamment en limitant leur contribution au réchauffement climatique, en luttant contre la pollution et en favorisant la préservation des écosystèmes, de plus, Leur utilisation peut favoriser des pratiques telles que l'économie circulaire et la décarbonation, en réduisant la dépendance aux ressources fossiles et en limitant la production des déchets. De plus, leur légèreté et leurs propriétés spécifiques font des plastiques des alliés essentiels dans la réduction des émissions de dioxyde de carbone.

Le PLA, ou acide polylactique, également connu sous le nom de poly- α -hydroxyacide propanoïque, est un polyester aliphatique synthétique, biodégradable, recyclable, non toxique, thermoplastique, transparent et de structure linéaire. Son principal atout réside dans son origine entièrement renouvelable, il est produit à partir de matières premières riches en amidon, telles que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [1,2]. Par ailleurs, ce matériau possède des propriétés mécaniques remarquables, similaires à celles des polymères conventionnels. Toutefois, il demeure rigide et fragile à température ambiante en raison de sa température de transition vitreuse (T_g), située aux alentours de 55 °C.

L'étude du comportement thermique et mécanique des composites à base de polymères s'avère d'autant plus complexe que ces matériaux peuvent être influencés par les rayons

ultraviolets (UV) de nombreux facteurs, notamment leur structure chimique, leur morphologie, la présence d'additifs ou de charges. L'effet des rayons ultraviolets (UV) sur les polymères biodégradables est un sujet important, surtout dans le contexte de leur utilisation en extérieur. L'exposition prolongée à la lumière UV peut entraîner une dégradation photodégradable, où les liaisons chimiques dans le polymère se rompent, ce qui peut réduire ses propriétés mécaniques et sa durabilité, l'exposition aux UV peut aussi générer des radicaux libres dans le polymère, ce qui peut accélérer le processus de dégradation. Ces radicaux peuvent réagir avec d'autres molécules dans le polymère, entraînant une dégradation plus rapide.

Dans certaines applications, comme les films agricoles ou les emballages, la résistance aux UV est cruciale. Il est donc important de choisir des polymères biodégradables qui sont adaptés à l'environnement d'utilisation. L'exposition aux UV peut avoir des effets significatifs sur les polymères biodégradables, affectant leur durabilité et leur biodégradabilité. Il est essentiel de prendre en compte ces facteurs lors de la conception et de l'utilisation de ces matériaux.

D'autre part, il y avait d'autres types d'irradiation dans le domaine des polymères qui ont apparus comme l'irradiation par faisceau d'électrons (EB) [4]. Ce mode d'irradiation a été appliqué aux films de PLA afin de suivre les modifications induites aux niveaux chimiques, mécaniques et morphologiques du matériau. L'irradiation des polymères entraîne principalement des phénomènes de réticulation et/ou de scission macromoléculaire, deux mécanismes compétitifs dont l'un tend généralement à prédominer en fonction des conditions d'exposition et de la nature du polymère. [4].

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse des travaux de recherche consacrés au poly lactique acide (PLA), ainsi qu'un aperçu général des biopolymères, incluant leur classification et leurs principales applications.

Le deuxième chapitre traite l'impact des rayonnements ultraviolets sur les polymères biodégradables, en mettant particulièrement l'accent sur le comportement du PLA.

Le troisième chapitre décrit le matériau étudié ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre dans le cadre de ce travail.

Le quatrième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus, accompagnés de leurs analyses, de leurs interprétations et de leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats et propose des perspectives pour de futures investigations.

Chapitre II

Effet des rayonnements UV sur les polymères biodégradables

Introduction :

Au cours des dernières années, les polymères biodégradables ont attiré une attention croissante de la part du secteur industriel et du milieu scientifique. Considérés comme une alternative crédible aux polymères synthétiques classiques, majoritairement non dégradables, ils se distinguent par leur aptitude à se décomposer après utilisation, sans générer d'émissions supplémentaires de CO₂. Cette propriété de biodégradabilité en fait une réponse pertinente aux problématiques environnementales

Il ne s'agit pas de remplacer complètement les produits issus de la pétrochimie, mais l'utilisation de composés issus de l'agrochimie offre une voie prometteuse pour la préservation des ressources fossiles et leur pérennisation au profit des générations futures. Cette démarche s'intègre pleinement dans une stratégie de développement durable. Toutefois, pour répondre aux exigences spécifiques des cahiers des charges industrielles, il demeure nécessaire d'optimiser certaines propriétés fonctionnelles.

Grâce à leur essor fulgurant, les biopolymères, en particulier les polyesters biodégradables comme l'acide polylactique PLA, occupent une place croissante en tant que matériaux fonctionnels de référence dans les industries textile et vestimentaire. L'acide polylactique (PLA), ou poly (acide lactique), est considéré comme l'un des biopolymères les plus prometteurs. Il s'agit d'un biopolyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal atout réside dans sa production à partir de ressources renouvelables entièrement riches en amidon, telles que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [2, 3], la canne à sucre ou d'autres sources riches en sucres fermentescibles. C'est un polymère thermoplastique qui se comporte comme les plastiques conventionnels (comme le PET), mais avec l'avantage d'être biosourcé et compostable dans des conditions industrielles spécifiques.

Par ailleurs, il est non toxique, biodégradable, et possède des propriétés mécaniques remarquables, comparables à celles des polymères conventionnels.

Le PLA a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers au sein de la société DUPONT. En raison de son coût élevé, ses premières applications se sont limitées au domaine biomédical, notamment comme des fils de suture, d'implants, ou pour diffuser le principe actif d'un médicament [5]. Il a été exploité à plus grande échelle pour d'autres applications par la société américaine Cargill Dow LLC, qui a créé une filiale dédiée, NatureWorks LLC. Cette dernière détient par la suite le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial « ingeofiber ». C'est une fibre synthétique produite à partir de PLA par NatureWorks, une entreprise spécialisée dans les matériaux biosourcés. Ingeo est en réalité un nom de marque utilisé par NatureWorks pour désigner leur gamme de produits à base

de PLA, y compris les fibres textiles, les films plastiques, les bioplastiques pour emballages et d'autres applications.

I.1. Polymères écologiques et compostables (biodégradables)

I.1.1. Description

Les polymères biodégradables relèvent d'un domaine scientifique en plein essor depuis les années 1960. Ils se caractérisent par la présence de groupes fonctionnels hydrolysables tels que les fonctions amide, ester, anhydride, urée, uréthane, acétal ou ortho-ester. Ces groupements confèrent au matériau une aptitude à la dégradation rapide dans l'environnement, en raison de leur forte sensibilité à l'hydrolyse chimique ou à l'action enzymatique de micro-organismes (figure I.1). Cette décomposition conduit à la formation de produits finaux comme le dioxyde de carbone (CO_2), le CH_4 , l'eau, la biomasse, des engrais ou d'autres composés naturels [6].

Parmi les polymères biodégradables d'origine renouvelable couramment utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, on peut citer le polylactide (PLA), le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) ainsi que ses copolymères, l'amidon thermoplastique, la cellulose, ...[7].

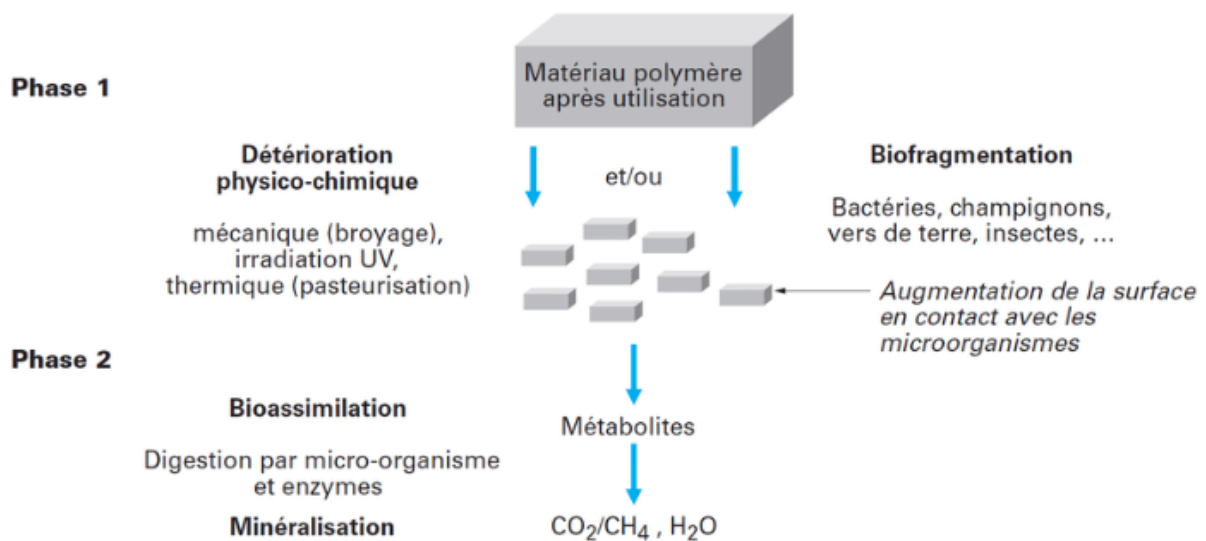


Figure I.1 : Mécanisme de biodégradation des polymères [8]

I.2. Production des polymères biodégradables

Alors que leur production mondiale est appelée à croître de manière exponentielle au cours de la prochaine décennie, les bioplastiques s'imposent progressivement, tant comme substituts aux polymères conventionnels que comme matériaux innovants offrant de nouvelles propriétés.

La figure I.2 illustre la capacité mondiale de production des plastiques biosourcés en 2010, ainsi que les projections d'évolution pour l'année 2015. Le diagramme met en évidence que l'Amérique du Sud occupe, en 2010, la première place en termes de capacité de production, suivie par l'Amérique du Nord et l'Europe. [10]

En ce qui concerne l'évolution de cette capacité en 2015, il apparaît clairement que l'Asie et l'Amérique du Nord se concentrent à elles seules 50 % de la production mondiale. En revanche, une diminution notable de la capacité de production est enregistrée en Europe et en Amérique du Sud.

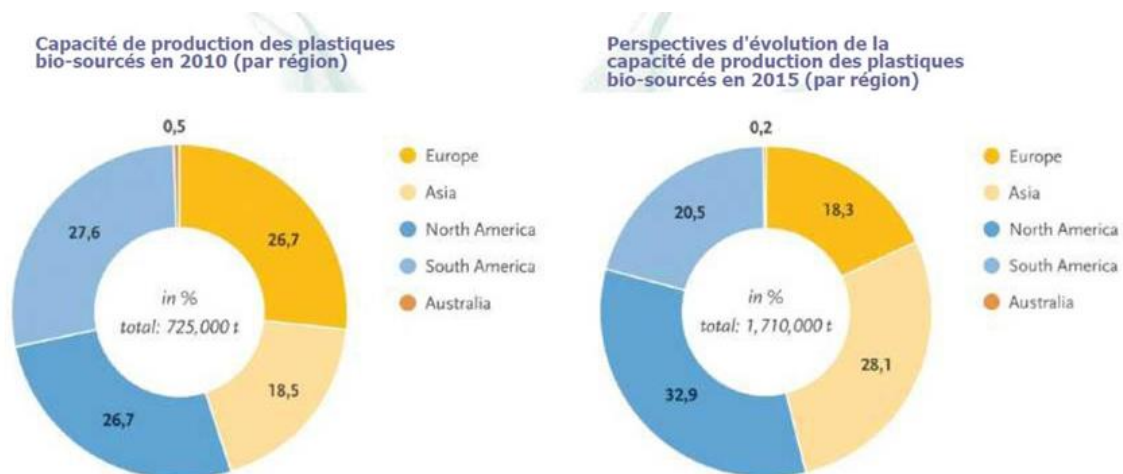


Figure I.2 : Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région). [10]

L'Amérique du Nord représente la principale zone de consommation de bioplastiques à l'échelle mondiale, avec un taux de croissance annuel situé entre 10 et 20 %. L'Europe occupe la seconde position, comme l'illustre la figure ci-dessus. Le secteur de l'emballage constitue de loin le principal débouché des plastiques biodégradables. Sa valeur marchande, estimée à 787 millions d'euros en 2011, devrait atteindre environ 2 milliards d'euros en 2016, soit une croissance annuelle moyenne de 20,5 % sur cette période. [11]

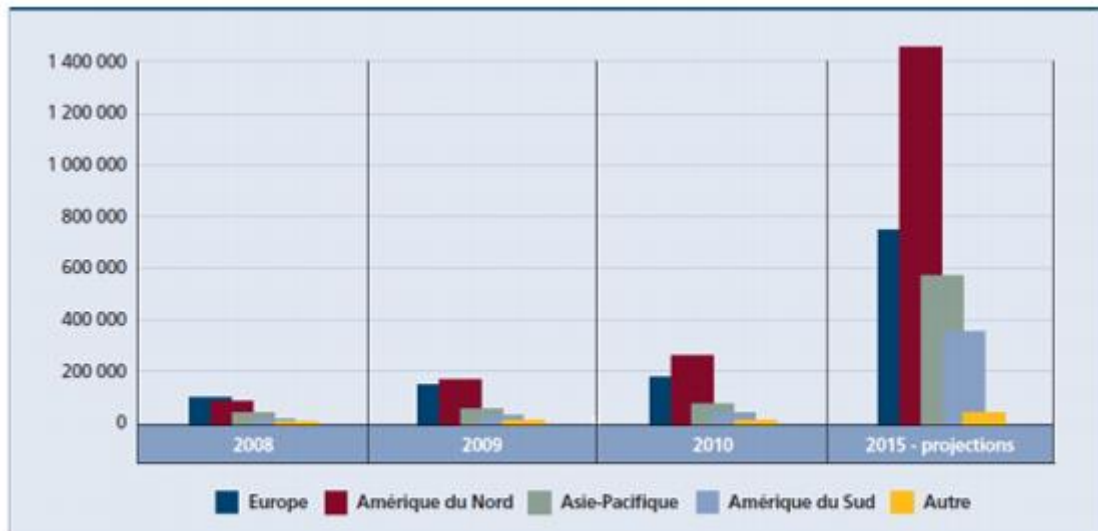


Figure I.3 : Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques). [12]

I. 3. Classification et application des polymères biodégradables

Selon Averous [13], les polymères biodégradables peuvent être classés en deux grandes catégories en fonction de leur origine, puis subdivisés en plusieurs sous-groupes selon leur mode de synthèse ou la nature (Figure I.4). Les polymères biodégradables se classent en deux grandes catégories : ceux d'origine fossile et ceux dérivés de ressources renouvelables.

De nombreux polymères biodégradables peuvent être synthétisés à partir de ressources fossiles. Parmi les plus représentatifs figurent la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le poly(carbonate d'ester) (PEC), ainsi qu'un large éventail de polyesters aliphatiques, de copolyesters aliphatiques et de copolyesters aliphatiques-aromatiques.

Les polymères d'origine renouvelable ne sont pas nécessairement biodégradables. En effet, ce n'est pas la provenance de la matière première qui conditionne la biodégradabilité d'un matériau, c'est avant tout la structure chimique du polymère, et non son origine, qui détermine sa biodégradabilité. Ainsi, les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois grandes catégories :

- Les polymères produits par voie microbienne, tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA), synthétisés directement par des micro-organismes à partir de substrats organiques.

- Les polymères extraits de la biomasse végétale, incluant notamment les polysaccharides (comme l'amidon et la cellulose), les lipides, les protéines et certains composés phénoliques.
- Les polymères biosourcés à partir de monomères d'origine naturelle, à l'exemple du poly(acide lactique) (PLA), obtenu par polymérisation de l'acide lactique issu de la fermentation de sucres végétaux.

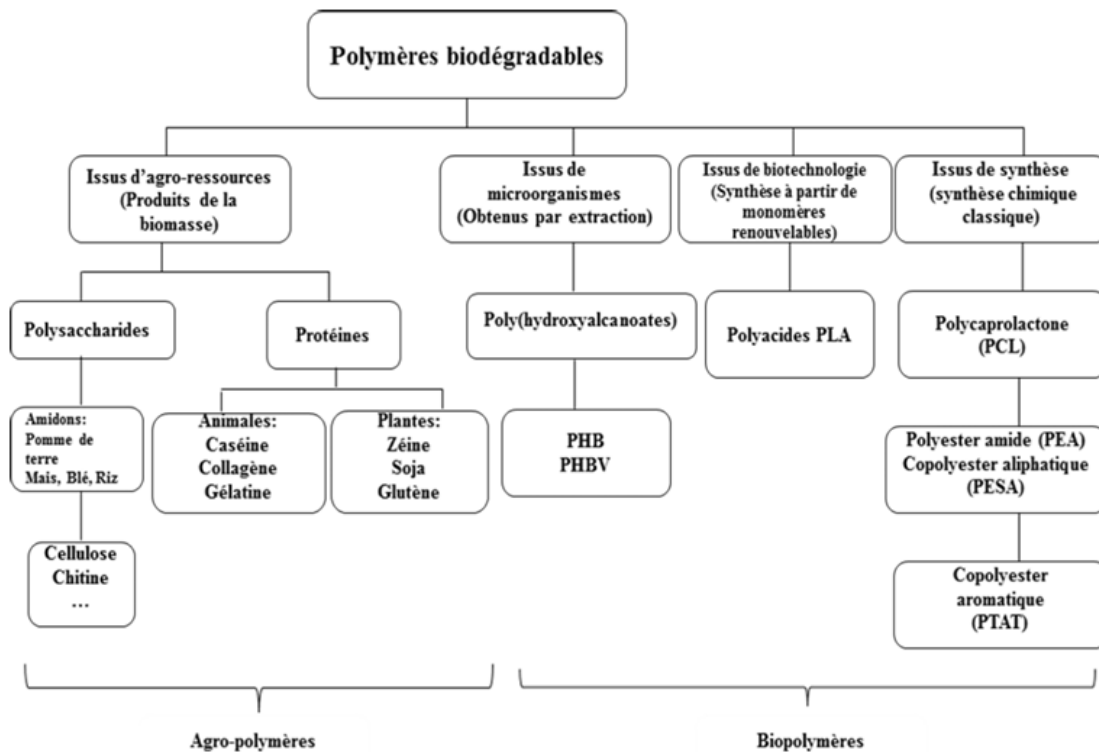


Figure I.4 : Classification des polymères biodégradables [13]

Les polymères biodégradables présentent une structure chimique particulière qui leur confère des propriétés spécifiques, les rendant particulièrement adaptées à certaines applications ciblées dans l'industrie des plastiques.

Le tableau I présente les propriétés spécifiques de quelques polymères biodégradables et les applications attendues [6].

Tableau I.1: Caractéristiques spécifiques des biopolymères et leurs applications [6]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de Cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaire
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens, (Poly hydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc naturel	Élastomère	Vulcanisation

Les polymères naturels tels que l'alginate, la cellulose, l'amidon et la lignine présentent de nombreux avantages : ils sont abondants, économiques, faciles à manipuler, non toxiques et entièrement biodégradables, ce qui les rend particulièrement compatibles avec l'environnement. Grâce à ces caractéristiques, leur utilisation dans des applications agricoles, notamment comme films de paillage ou dans les systèmes de libération contrôlée des pesticides, a connu un intérêt croissant au cours des dernières années. En effet, plusieurs techniques ont été développées pour formuler des systèmes à libération contrôlée. La libération progressive des engrais peut ainsi être assurée soit par encapsulation au sein d'une matrice polymérique, soit par l'emploi direct du polymère comme support diffusant les nutriments. [6, 14, 15]

Dans le domaine de l'agriculture marine, les biopolymères sont utilisés pour la fabrication de cordages et de filets de pêche. Par ailleurs, la chitine et son dérivé, le chitosane, sont largement exploités dans les procédés de traitement des eaux contaminées. Parmi les polymères biodégradables, le polylactide (PLA), les polyhydroxyalcanoates (PHA) et le polyglycolide (PGA) suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés de biodégradabilité combinées à une excellente biocompatibilité. Ces matériaux trouvent de nombreuses applications dans le domaine biomédical, notamment en tant que biomatériaux pour la fabrication de fils de suture, de peaux artificielles et d'implants. En outre, ils sont également utilisés dans le développement de systèmes de libération contrôlée de principes actifs [16].

Parmi ces polyesters aliphatiques, le poly(acide lactique) (PLA) constitue le matériau principal étudié dans le cadre de ce travail.

I.4. L'acide polylactique

L'acide polylactique est aujourd'hui considéré comme l'un des biopolymères les plus prometteurs. Il a fait l'objet d'une vaste littérature scientifique, incluant de nombreuses revues spécialisées et chapitres d'ouvrages, surtout au cours de ces deux dernières décennies. Le PLA peut être traité par diverses techniques et est largement disponible grâce à une production à grande échelle dans plusieurs catégories. Son coût abordable, associé à certaines propriétés remarquables, lui permet de répondre à une variété d'applications.

I. 4.1. Historique :

Comme son nom l'indique, l'acide lactique a été découvert en 1780 par Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), qui l'a isolé à partir du lait en cristallisant un sel de calcium. À l'époque, Scheele pensait avoir identifié un constituant naturel du lait, sans se douter qu'il s'agissait en réalité d'un produit issu de la fermentation. L'acide lactique a été ainsi employé très lentement comme conservateur dans beaucoup de produits alimentaires [17].

Ainsi, le PLA, un polyester aliphatique biodégradable dérivé de ressources renouvelables, a suscité un intérêt croissant en tant qu'alternative prometteuse dans la recherche de polymères biodégradables.

I. 4.2. Description :

Le poly(acide lactique) (PLA), également connu sous le nom de polylactide, est un polyester aliphatique largement reconnu pour sa biodégradabilité et sa biocompatibilité. Il est obtenu par polymérisation de l'acide lactique, un monomère produit par fermentation de sucres d'origine végétale.

Le PLA est un polymère rigide et fragile, présentant des propriétés mécaniques similaires à celles du polystyrène (PS). Il constitue aujourd'hui le biopolymère le plus largement développé sur le plan commercial et est commercialisé sous différents noms commerciaux, comme l'illustre le tableau [18].

Tableau I.2: Principaux fabricants et noms commerciaux du PLA.

	Nom commercial	Nature works
Poly acide lactique PLA	Société	Cargill (USA)
	Eco Plastic	Toyota (Japon), début phase de production
	Lacty	Shimadzu (Japon)
	Trofan	Treofan(Pays Bas)
	Lacea	Mitsui chemicals (Japon)
	CPLA	Dainippon Ink Chemicals (Japon)
	PLA	Purac (Pays Bas), début phase de production
	Ecoloju	Mitsubishi (Japon)
	Biomer L	Biomer (Allemagne)

I. 4.3. Structure et composition chimique

L'acide lactique, ou acide 2-hydroxypropanoïque, de formule brute $\text{CH}_2\text{--CH(OH)--COOH}$, possède un carbone asymétrique, ce qui lui confère deux formes stéréoisomères : la forme lévo-lactique (L(+)), largement répandue dans les organismes vivants, et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature [19].

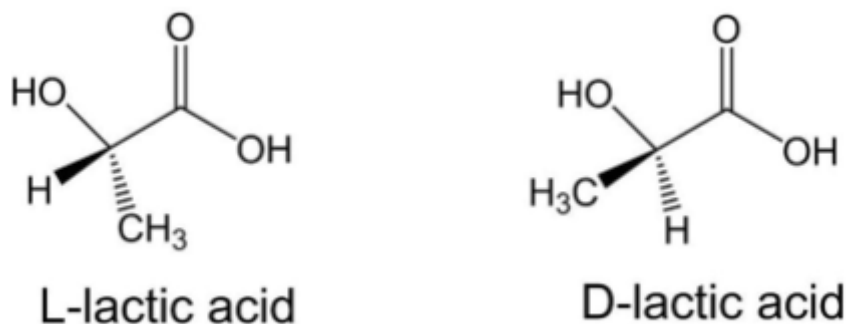


Figure I.5 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique

En raison de l'existence de deux formes optiquement actives de l'acide lactique, celui-ci peut former trois stéréoisomères du lactide : le D-lactide (D-LA), le mésolactide et le L-lactide (L-LA).

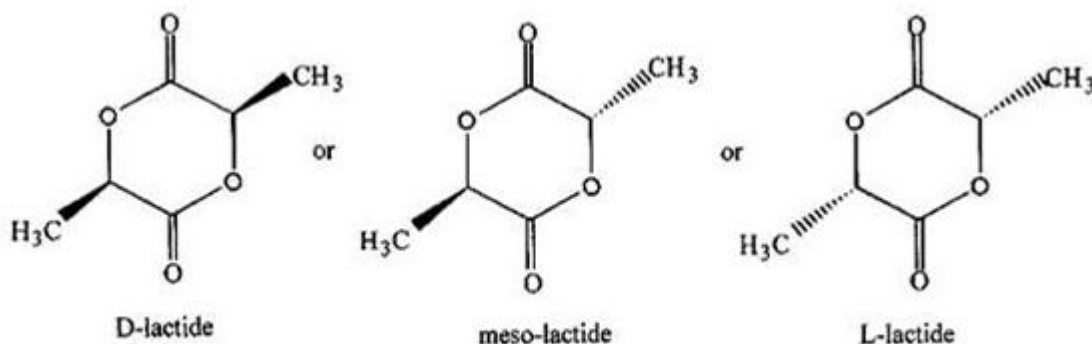


Figure I.6 : Les trois isomères du lactides

I. 4.4. Voies de synthèse du PLA

Il y a deux méthodes de synthèse pour produire du PLA à l'échelle industrielle. La première, la plus ancienne, repose sur la Polymérisation par polycondensation directe de l'acide lactique, Cette voie conduit à la formation d'oligomères contenant des proportions équimolaires des deux stéréoisomères L et D, soit une fraction molaire de 50 % pour chacun. En revanche, la seconde méthode, basée sur la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, permet d'obtenir un PLA de masse molaire bien contrôlée, avec une teneur élevée en acide L-lactique pouvant atteindre 99,5 % en fraction molaire.

a) Polycondensation directe

Dans ce procédé, la polymérisation du PLA est réalisée par polycondensation de l'acide lactique en présence d'un catalyseur, sous pression réduite. Bien que cette approche soit économiquement avantageuse, elle présente certaines limites. En particulier, comme toute polymérisation par étapes, elle nécessite des temps de réactions prolongées et produit des polymères avec une masse molaire faible ($M_w < 20\,000$ g/mol). L'un des principaux inconvénients de cette méthode réside dans la formation d'eau au cours de la polymérisation, laquelle doit être rigoureusement éliminée du mélange réactionnel visqueux afin d'éviter l'inhibition de la réaction et la réduction de la masse molaire du polymère.[20]. Par ailleurs, la présence d'impuretés résiduelles, telles que l'éthanol ou l'acide acétique issu de la fermentation, peut compromettre l'efficacité du processus de polymérisation. De plus, l'absence de contrôle sur la stéréorégularité durant la réaction conduit à la formation de polymères présentant des propriétés mécaniques dégradées [40]. Pour pallier ces limitations, plusieurs stratégies ont été envisagées, notamment l'introduction d'agents couplants visant à accroître la longueur des chaînes polymériques [41]. Toutefois, cette approche implique une augmentation des coûts et une complexification du procédé. Les agents couplants réagissent généralement avec les groupes hydroxyles ($-OH$) ou les extrémités carboxyliques ($-COOH$) du PLA, permettant ainsi d'étendre la chaîne macromoléculaire.

L'élimination de l'eau peut également être réalisée par distillation azeotropique en présence d'un solvant organique, mais cette opération nécessite un temps relativement long. Cependant, ce procédé présente certains inconvénients, en particulier la toxicité des catalyseurs résiduels et la dégradation ainsi que l'hydrolyse du PLA causées par ces résidus. [20,23]

b) Synthèse par polymérisation par ouverture de cycle (ROP)

Il s'agit de la méthode de synthèse la plus largement exploitée à l'échelle industrielle, car elle permet d'atteindre directement des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\,000$ g/mol) [22, 24]. Ce procédé peut être mis en œuvre en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension, selon le type de catalyseur utilisé [40, 43]. La première étape consiste en la formation du lactide cyclique (3,6-diméthyl-1,4-dioxane-2,5-dione), résultant de la condensation de deux molécules d'acide lactique. En raison du caractère chiral de l'acide lactique, ce processus conduit à un mélange de stéréoisomères : L-lactide, D-lactide et méso-lactide. La figure I.7 illustre la configuration moléculaire de ces trois formes. La seconde étape

correspond à la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), généralement initiée en présence d'un catalyseur tel que le 2-éthylhexanoate d'étain (ou octanoate d'étain). Ce type de polymérisation présente l'avantage de pouvoir être réalisé en l'absence de solvant, ce qui facilite la synthèse de PLA à haut poids moléculaire [25, 26]. Lorsque la polymérisation est effectuée à partir d'un mélange équimolaire de L-lactide (L-LA) et de D-lactide (D-LA), le polymère obtenu est amorphe. En revanche, l'utilisation de L-LA pur conduit à un PLA semi-cristallin, aux propriétés mécaniques et thermiques distinctes [23].

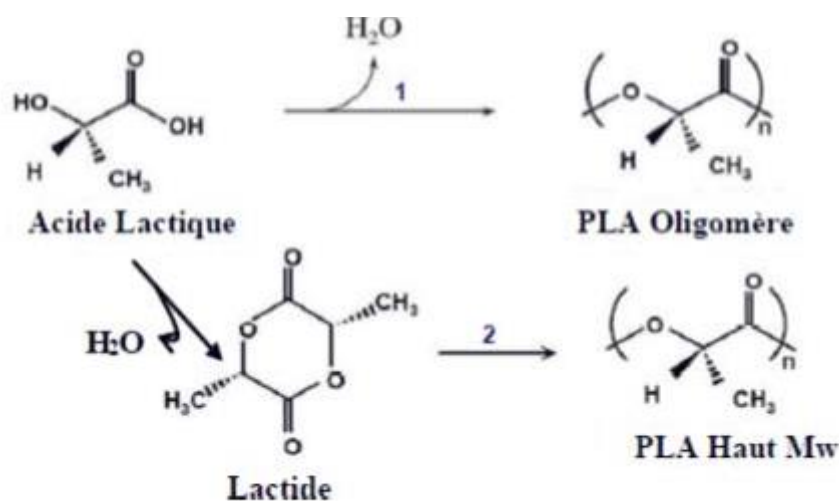


Figure I.7 : Synthèse de l'acide polylactique (PLA). 1: Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle (ROP) [46].

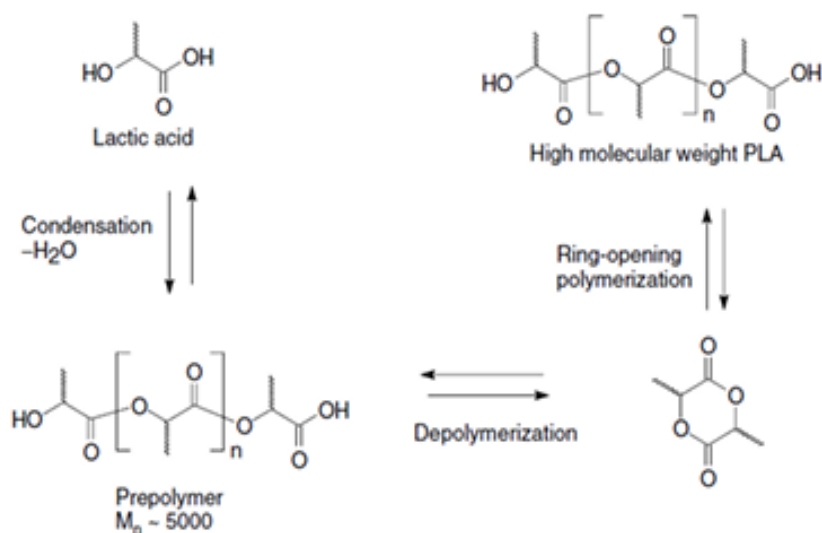


Figure I.8: Représentation schématique de la production du PLA via l'intermédiaire prépolymère et la formation du lactide.

I. 4.5 Aspects industriels et commerciaux de la production du PLA

Divers procédés de fabrication du PLA sont utilisés à l'échelle industrielle. Le tableau II.3 présente les principales caractéristiques du PLA proposé par les trois principales entreprises qui dominent le marché international.

Tableau I.3: Production industriel du PLA.

Nom de l'entreprise / emplacement	Nom commercial	Capacité de production (T mét/an)	Mw (g/mol)	Mn (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

Tableau I.4: Quelques exemples de résines commerciales PLA Ingeo TM [41].

Code du produit	Applications	Usages
2002D	Extrusion, thermoformage	Récipients pour produits laitiers, aliments, emballages alvéolés...
3001D	Moulage par injection :	Couverts, tasses, assiettes ...
3051D	applications dont la température de déflexion thermique inférieure à 55°C.	
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 températures avec d'utilisation des 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...

Les résines de PLA disponibles dans le commerce se présentent sous forme de granulés, soit cristallins, soit amorphes. Quelques grades qui sont produits et commercialisés par NatureWorks sous le nom Ingeo™ [41] selon l'application et l'usage voulu, sont présentés sur le tableau I.4.

Le produit PLA utilisé dans le cadre de ce travail est le grade PLA 4042D, présenté sous forme de films bi-orientés. Ce matériau est conçu pour des applications à des températures pouvant atteindre 130 °C.

I.4.6. Solubilité

Les polylactides présentent une insolubilité marquée dans l'eau, ainsi que dans divers alcools et alcanes aliphatiques [28]. En revanche, ils sont solubles dans certains solvants organiques polaires tels que l'acide dichloroacétique, le 1,1,2-trichloroéthane, le chloroforme, le dioxane, le dichlorométhane (chlorure de méthylène) et l'acétonitrile. Des solvants comme le tétrahydrofurane, l'acétone, le toluène et l'éthylbenzène permettent une solubilisation partielle à température ambiante, tandis qu'une dissolution complète peut être obtenue à température d'ébullition [28].

La solubilité du PLA est étroitement liée à sa configuration stéréochimique. En raison de sa structure tridimensionnelle ordonnée et densément empilée, la forme cristalline du PLA présente une solubilité nettement inférieure à celle de sa forme amorphe, en particulier dans les solvants non chlorés. Néanmoins, les solvants chlorés conservent une capacité de solubilisation efficace pour les deux formes structurales. Il convient de souligner que le PLA cristallin est insoluble dans des solvants tels que l'acétone et l'acétate d'éthyle [29].

Par ailleurs, la solubilité dans l'eau constitue un paramètre critique, influençant directement l'adéquation des biomatériaux à des applications tels que l'emballage alimentaire. Pour de nombreux polymères naturels, notamment la cellulose et l'amidon, leur hydrosolubilité induit une dégradation prématurée, ce qui restreint considérablement leur potentiel d'utilisation dans des environnements humides ou aqueux.[30] À l'inverse des polymères naturels hydrophiles, le PLA et les PHA se caractérisent par leur hydrophobicité, leur biodégradabilité et leur résistance à l'absorption d'eau [31]. À titre d'exemple, dans les composites à base de PLLA et de féculs d'amidon [30], une immersion prolongée dans l'eau pendant 50 jours a révélé une absorption d'humidité très faible pour le PLLA pur (environ 1 % en masse), contre 6 % et 8 % pour les composites, selon leur teneur en amidon. L'absorption hydrique s'est avérée proportionnelle à la fraction massique d'amidon incorporée dans la matrice polymère.

I.4.7. Propriétés de l'acide poly (lactique) :

Le PLA se distingue par ses propriétés mécaniques élevées, sa faible toxicité ainsi que ses excellentes performances en tant que matériau barrière, ce qui a favorisé l'élargissement de ses domaines d'application. De nombreuses études ont été consacrées à la caractérisation approfondie de ses propriétés, aussi bien lorsqu'il est utilisé sous forme pure que combiné à d'autres polymères, notamment dans le cadre de mélanges ou de copolymères. [32, 33]

a) Propriétés thermiques du PLA

Le PLA est un polymère semi-cristallin dont les propriétés thermiques le distinguent des autres polymères thermoplastiques cristallins et semi-cristallins. Il présente une température de fusion relativement basse, généralement comprise entre 170 et 180 °C, ainsi qu'une température de transition vitreuse située entre 55 et 65 °C. Lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa température de fusion puis soumis à un refroidissement contrôlé, le PLA peut cristalliser dans une plage de température allant de 80 à 130 °C. Un ensemble complémentaire de ses propriétés physico-chimiques est présenté dans le tableau ci-dessous. [34]

Tableau I.5: Propriétés thermiques du PLA. [34]

Propriétés	Conditions	Valeurs
Chaleur de fusion	-PLLA de cristallinité complète -Après extrusion -Après étirage à chaud	146 Kj/mol 2,5 Kj/mol 6,4 Kj/mol
Capacité thermique	-PLLA de $M_v=5300$ -PLLA de $M_v=(0,2-6,91) \times 10^5$	$0,6 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ $0,54 \text{ JK}^{-1}\text{g}^{-1}$
Température de transition vitreuse	-PLLA de différents poids moléculaires -PLLA, PDLA de différents poids moléculaires	53-64 °C 50-57 °C
Température de fusion	-PDLA moulé à chaud -PLLA de différents poids moléculaires	171 °C 145-186 °C
Température de décomposition	-PLLA de $M_w=(0,5-0,3) \times 10^5$ -PLLA, PDLA de $M_w=(0,21-5,5) \times 10^5$	235-255 °C 255 °C

b) Propriétés mécaniques du PLA

Les caractéristiques mécaniques du PLA dépendent grandement de plusieurs facteurs, tels que la masse molaire, l'alignement des chaînes de macromolécules et les conditions de fabrication. Le poly(L-lactide) (PLLA) est un polymère semi-cristallin, tandis que le poly(D-lactide) (PDLA), également biodégradable, est entièrement amorphe. Bien que PLLA et PDLA présentent des masses molaires équivalentes, le PLLA se distingue par de meilleures performances mécaniques, attribuées à sa structure plus ordonnée et densément empaquetée. Toutefois, la faible flexibilité constitue l'un des principaux inconvénients du PLA, qui se comporte comme un matériau rigide, cassant, et susceptible de subir des déformations au-delà de sa température de transition vitreuse (T_g). Par conséquent, des améliorations ciblées de ses propriétés mécaniques sont nécessaires afin d'étendre ses domaines d'application [35]. Le tableau I.6 présente une synthèse des propriétés mécaniques intéressantes du PLA.

Tableau I.6: Propriétés mécaniques de l'acide poly lactique (PLA). [36]

Propriétés	conditions	valeurs
Limite élastique à la traction	-Film ou disque de PLLA $M_w=(0,5-3)*10^{-1}$	28-50 MPa
	-Fibres PLLA	870 MPa
	-Film ou disque de PDLA $M_w=(1,07-5,5)*10^5$	29-35 MPa
Module d'élasticité	-Film ou disque de PLLA $M_w=(0,5-3)*10^{-1}$	1200-3000 MPa
	-Fibres PLLA	Jusqu'à 9200 MPa
	-Film ou disque de PDLA $M_w=(1,07-5,5)*10^5$	1900-2400 MPa
Module de stockage à la flexion	-Film ou disque de PLLA $M_w=(0,5-3)*10^{-1}$	1400-3250 MPa
	-Film ou disque de PDLA $M_w=(1,07-5,5)*10^5$	1950-2350 MPa
Allongement à l'extrémité élastique	-Film ou disque de PLLA $M_w=(0,5-3)*10^{-1}$	3,7-1,8 %
	-Film ou disque de PDLA $M_w=(1,07-5,5)*10^5$	4-2,5 %
	-Film ou disque de PLLA	6-2 %

c) Propriétés électriques du PLA

L'évaluation du PLA en tant que matériau isolant pour les fils et câbles électriques demande une étude détaillée de ses caractéristiques électriques, telles que la résistivité volumique, la constante diélectrique et la tangente de perte diélectrique, en tenant compte de la température et du degré de cristallinité [37]. Selon les travaux de Nakagawa et al. [38], ces propriétés, mesurées à température ambiante, sont comparables à celles du polyéthylène réticulé (XLPE), matériau de référence dans le domaine des isolants électriques. Le tableau I.7 présente un résumé des valeurs caractéristiques de ces paramètres pour le PLLA, en fonction de divers taux de cristallinité.

Tableau I.7: Comparaison des propriétés électriques du PLLA et du polyéthylène réticulé (XLPE) [38]

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

I.4.8. Domaines d'application du PLA

Initialement réservé à des applications à haute valeur ajoutée, ce matériau demeurerait coûteux en raison du prix des ressources biosourcées et des procédés de synthèse associés. Toutefois, la diminution significative du prix du PLA observée ces dernières années ouvre désormais la voie à son emploi dans la fabrication de produits à plus faible valeur ajoutée, tout en maintenant une performance technico-économique acceptable.

a) Applications biomédicales et pharmaceutiques du PLA

Les polylactides (PLA) présentent un fort potentiel pour les applications en orthopédie, en raison de leur biodégradabilité, de leur biocompatibilité et de leur nature thermoplastique [39]. Ils peuvent être employés pour la fabrication de dispositifs médicaux tels que des substituts osseux, des plaques, des broches et divers implants. L'un des avantages majeurs du PLA réside dans la possibilité de moduler sa vitesse de dégradation, ce qui permet d'adapter la perte progressive de résistance mécanique du support polymère au rythme de la régénération osseuse. Cette propriété évite le recours à une intervention chirurgicale secondaire pour retirer l'implant, contrairement aux dispositifs métalliques traditionnels.

Ce type de matériau présente une résistance mécanique initiale élevée, qui peut diminuer d'environ 10 % après quatre semaines, pour disparaître complètement au bout de douze mois [40]. Par ailleurs, ce polymère est couramment utilisé dans la fabrication de fils de suture résorbables. Les polyesters issus de l'acide lactique et de l'acide glycolique sont particulièrement exploités comme matrices biodégradables dans les systèmes de libération contrôlée de substances bioactives [41]. Parmi les principaux avantages de ces polymères figurent leur capacité à se dégrader totalement sans laisser de résidus, la possibilité d'adapter leur profil de dégradation aux exigences thérapeutiques, ainsi que leur aptitude à prolonger la demi-vie des principes actifs. Cette propriété permet d'assurer une libération prolongée et contrôlée du principe actif, tout en évitant les pics de concentration potentiellement toxiques. L'incorporation de la substance active peut être réalisée en solution ou à l'état fondu, grâce à la thermoplasticité de ces polyesters et à leur structure polaire, favorable à l'encapsulation de composés polaires et bioactifs. Ces caractéristiques rendent possible la conception de micro- ou nano-réservoirs destinés à une délivrance ciblée et contrôlée de principes actifs, tels que des capsules ou des gélules à usage pharmaceutique [42].

b) Applications du PLA dans la fabrication de films plastiques et d'emballages biodégradables.

La diminution significative du coût du PLA a favorisé son intégration progressive dans l'industrie des plastiques. À l'instar des autres polymères thermoplastiques, l'incorporation d'additifs spécifiques, tels que des stabilisants, des absorbeurs d'UV, des plastifiants, des agents de renforcement ou d'autres modificateurs de formulation, est nécessaire pour répondre aux exigences de performance définies par les cahiers des charges applicatifs.

Dans le cas du PLA, les objectifs principaux consistent à améliorer sa stabilité thermique, à renforcer sa flexibilité, ainsi qu'à optimiser ses propriétés mécaniques, en particulier dans les applications sous forme de films. Plusieurs applications industrielles ont ainsi été développées, notamment pour la fabrication de nappes techniques utilisées dans les films de paillage agricole, ainsi que pour la transformation en produits d'hygiène à usage unique (couches, blouses hospitalières, etc.) répondant aux normes de sécurité et de biodégradabilité.

Le PLA est également employé dans la fabrication de films soufflés destinés à l'emballage. Dans ce domaine, l'ajout d'additifs spécifiques est essentiel pour améliorer ses performances. Par exemple, l'incorporation d'un agent de réticulation, comme le peroxyde, permet d'accroître

la stabilité du polymère à l'état fondu, de renforcer sa cohésion structurale et de diminuer sa fragilité. De plus, l'ajout d'un plastifiant permet de réduire la température de transition vitreuse (T_g) à un niveau proche de la température ambiante, ce qui confère au film une meilleure capacité d'adhésion, idéale pour les applications d'emballage souple.

La performance barrière constitue un paramètre critique pour les films d'emballage. Bien que les films à base de PLA présentent une perméabilité à la vapeur d'eau sensiblement plus élevée que celle des polymères conventionnels tels que le polyéthylène (PE) ou le polypropylène (PP), ils offrent en revanche de meilleures propriétés barrières à l'oxygène.

Dans le cas des films destinés au contact alimentaire, le choix du plastifiant doit être effectué avec rigueur afin de limiter les phénomènes de migration vers les denrées. Par ailleurs, la fabrication de films à base de PLA peut être réalisée par coulage ou par extrusion sous forme de feuilles planes, lesquelles sont ensuite thermoformées selon les exigences de l'application [48]. Le PLA peut également remplacer des polymères conventionnels, tels que le polyéthylène (PE), dans des structures multicouches combinées au papier. Dans ce contexte, il joue un rôle de barrière à l'humidité, tout en offrant l'avantage, par rapport aux polymères pétrosourcés, de faciliter le recyclage du papier ou son compostage.

Ce positionnement s'inscrit dans un contexte plus large de développement des bioplastiques, perçus comme des alternatives prometteuses à l'accumulation croissante des déchets plastiques. Parmi ces matériaux, l'acide poly(lactique) (PLA) se distingue par sa double vocation : à la fois polymère technique et d'usage courant. Il suscite un intérêt croissant en raison de ses multiples atouts : origine biosourcée, biocompatibilité, biodégradabilité, bonnes propriétés mécaniques et transparence du produit final.

Cependant, malgré ces qualités, le PLA présente certaines limitations, notamment une faible stabilité thermique et hydrolytique, ainsi qu'une résilience mécanique limitée, ce qui restreint certaines de ses applications. Pour pallier ces contraintes, des travaux de recherche sont actuellement menés en vue d'améliorer ses performances, notamment par l'incorporation d'additifs fonctionnels, l'optimisation des procédés de transformation, ainsi que le développement de mélanges ou composites à base de PLA avec d'autres matériaux polymères ou biodérivés.

Par ailleurs, l'innovation dans le domaine des bioplastiques ouvre des perspectives d'application diversifiées, s'étendant des emballages alimentaires aux dispositifs biomédicaux, tout en s'inscrivant dans une logique de transition vers une économie circulaire durable. En tirant parti de ces avancées technologiques, les bioplastiques, et en particulier le PLA, sont appelés à jouer un rôle central dans le développement de matériaux plus respectueux de l'environnement, conciliant performances fonctionnelles et exigences écologiques.

I.5. Biodégradabilité et compostabilité

L'un des atouts majeurs des polymères biodégradables réside dans leur aptitude à se dégrader dans les milieux naturels, réduisant ainsi leur impact environnemental. ce qui évite l'accumulation massive de déchets plastiques. Il existe deux types principaux de dégradation :

a) Biodégradation : Processus par lequel des micro-organismes dissolvent le polymère en substances simples (CO₂, eau, biomasse).

b) Compostabilité : Certains polymères biodégradables, comme ceux à base de PLA (acide polylactique), sont compostables dans des conditions industrielles spécifiques, contribuant ainsi à une gestion des déchets plus durables.

Les polymères biodégradables comme le PHA (polyhydroxyalcanoate) ou le PLA sont des exemples de matériaux qui peuvent se décomposer sans laisser de résidus toxiques dans l'environnement, contrairement aux plastiques conventionnels.

I.6. Avantages et inconvénients des polymères biodégradables

- **Avantages**

- > **La santé publique**

Certains polymères biodégradables se distinguent également par leur profil de toxicité réduit, ce qui en améliore la sécurité pour la santé humaine, notamment dans les applications compatibles avec un usage en contact direct avec les aliments ou dans le domaine biomédical. En effet, de nombreux plastiques traditionnels peuvent contenir des produits chimiques comme les phtalates ou le BPA (Bisphénol A), qui sont associés à des risques pour la santé. Les biopolymères biodégradables, en revanche, sont souvent perçus comme plus sûrs, notamment parce qu'ils sont d'origine de ressources naturelles.

- > **Faciliter l'économie circulaire**

Les polymères biodégradables contribuent à une économie circulaire, où les matériaux peuvent être utilisés, réutilisés, compostés ou récupérés, traités et recyclés en fin de vie, selon les principes de l'économie circulaire, ce qui réduit la nécessité de l'enfouissement ou de l'incinération des déchets plastiques traditionnels.

- > **Réduction de la dépendance aux ressources fossiles**

Les polymères biodégradables sont le plus souvent synthétisés à partir de ressources renouvelables telles que le maïs, la canne à sucre ou d'autres sucres d'origine végétale,

contribuant ainsi à réduire la dépendance vis-à-vis des ressources fossiles traditionnellement utilisées dans la fabrication des plastiques conventionnels.

> **Réduction de l'empreinte carbone** : En utilisant des matières premières renouvelables, La production de polymères biodégradables, en particulier ceux d'origine biosourcée, génère une empreinte carbone significativement plus faible que celle des polymères pétrosourcés, contribuant ainsi à la diminution des émissions de gaz à effet de serre dans une perspective de développement durable. En utilisant des matières premières végétales, ces matériaux peuvent également capturer du CO₂ pendant leur croissance, ce qui compense en partie les émissions associées à leur production.

- **Inconvénients des biopolymères**

Bien que les polymères biodégradables présentent de nombreux avantages, il existe aussi plusieurs inconvénients et défis associés à leur utilisation. Ces inconvénients doivent être pris en compte pour déterminer dans quelles applications ces matériaux sont les plus appropriés. Voici les principaux inconvénients des polymères biodégradables :

- **Coût de production élevé**

L'un des principaux inconvénients des polymères biodégradables, en particulier ceux provenant de ressources renouvelables, à l'exemple de l'acide polylactique (PLA), est leur coût de production élevé par rapport aux plastiques traditionnels à base de pétrole. Cela est dû à plusieurs facteurs :

Les matières premières, comme le maïs ou la canne à sucre, peuvent être plus coûteuses que les dérivés du pétrole.

Les processus de fabrication et de transformation des biopolymères nécessitent des technologies et des équipements spécialisés, ce qui augmente les coûts.

Cela peut limiter l'utilisation des polymères biodégradables dans des applications à faible coût, où les plastiques traditionnels restent plus performants économiquement.

- **Propriétés mécaniques limitées**

Bien que les polymères biodégradables comme le PLA possèdent des termes de bonnes propriétés mécaniques dans certaines applications, ils présentent souvent des limites de

résistance à la traction, de souplesse et de durabilité par rapport aux plastiques traditionnels. Par exemple :

Le PLA est relativement cassant et peut se fissurer ou se briser sous pression ou impact. Le PLA, bien qu'ayant de bonnes propriétés mécaniques, peut-être plus cher et difficile à produire en grandes quantités.

Cela limite leur utilisation dans des applications nécessitant des matériaux très résistants, flexibles ou capables de supporter des conditions extrêmes.

➤ **Biodégradabilité lente dans certaines conditions**

La biodégradabilité des polymères biodégradables dépend des conditions environnementales spécifiques. Par exemple :

Le PLA se dégrade bien dans des installations de compostage industriel à des températures élevées (50–60°C), mais il se dégrade beaucoup plus lentement dans des conditions naturelles (comme dans les océans, les rivières ou même dans les décharges).

Dans les environnements froids, le processus de dégradation peut être considérablement plus lent, voire presque inexistant. Cette problématique soulève la question des conditions requises pour assurer une élimination ou un recyclage efficace de ces matériaux.

➤ **Problèmes de performance dans des environnements humides et chauds**

Certains polymères biodégradables, notamment le PLA, peuvent absorber l'humidité de l'environnement, ce qui peut affecter leurs propriétés mécaniques et leur stabilité. Par exemple le PLA peut devenir plus fragile et perdre en résistance s'il est exposé à l'humidité ou à des conditions humides.

Dans des environnements chauds ou en présence de solvants, la performance du PLA peut également se dégrader, ce qui limite son utilisation dans des applications telles que l'emballage alimentaire ou les dispositifs médicaux soumis à des conditions extrêmes.

➤ **Problèmes de recyclabilité**

Bien que de nombreux polymères biodégradables soient compostables, leur recyclage reste un défi. Par exemple :

Le PLA et d'autres biopolymères ne peuvent pas être recyclés de la même manière que les plastiques traditionnels comme le PET. Les systèmes de recyclage existants ne sont souvent

pas conçus pour les polymères biodégradables, ce qui peut entraîner un mélange de matériaux incompatibles et compliquer le processus de recyclage.

Dans des installations de recyclage, les polymères biodégradables risquent de contaminer les flux de recyclage des plastiques traditionnels, rendant leur traitement plus complexe et coûteux.

➤ **Impact sur la production alimentaire et les terres agricoles**

La production de polymères biodégradables à partir de ressources végétales telles que le maïs, la canne à sucre ou d'autres cultures agricoles soulève un certain nombre de questionnements, tant sur le plan environnemental que socio-économique.

L'un des enjeux majeurs concerne l'utilisation des terres agricoles : la mise en culture de végétaux destinés à la synthèse de biopolymères mobilise des surfaces cultivables, des ressources hydriques et des intrants agricoles. Cette affectation des sols peut entrer en concurrence directe avec les cultures vivrières, posant ainsi un risque potentiel pour la sécurité alimentaire à l'échelle locale ou globale, en particulier dans les régions à ressources limitées. Énergie et fertilisation : Les cultures destinées à la production de biopolymères peuvent également nécessiter des quantités considérables de pesticides, de fertilisants chimiques et d'eau, ce qui peut avoir un impact environnemental négatif.

➤ **Émissions de gaz à effet de serre pendant la production**

Bien que les polymères biodégradables soient souvent fabriqués à partir de ressources renouvelables, leur production n'est pas nécessairement exempte d'impact environnemental. Par exemple, l'agriculture pour cultiver les premières matières nécessaires à la production de biopolymères (comme le maïs ou la canne à sucre) peut entraîner des émissions de gaz à effet de serre dues à l'utilisation de machines agricoles et d'engrais.

La fabrication de certains polymères biodégradables peut entraîner une consommation énergétique notable ainsi qu'une émission de gaz à effet de serre, bien que ces impacts restent généralement inférieurs à ceux associés à la production des plastiques issus de ressources fossiles.

➤ **Dégradation défectueuse ou toxique**

Dans certaines conditions, la dégradation des polymères biodégradables peut ne pas être complète ou peut produire des sous-produits toxiques. Par exemple :

Dans des environnements anaérobies (comme dans des décharges), certains polymères biodégradables peuvent produire des gaz comme le méthane, ce qui est problématique pour l'environnement.

Bien que la biodégradation du PLA produise principalement des acides organiques non toxiques, certains polymères biodégradables pourraient libérer des substances chimiques non désirées lors de leur dégradation dans des conditions inappropriées.

➤ **Dépendance à la technologie de compostage industriel**

Beaucoup de polymères biodégradables doivent être installés par des installations de compostage industrielles pour se décomposer correctement, ce qui n'est pas toujours disponible dans toutes les régions. Cela limite leur capacité à se dégrader de manière efficace dans les infrastructures de gestion des déchets existantes, en particulier dans les régions rurales ou les pays à revenu faible ou intermédiaire.

Bien que les polymères biodégradables présentent de nombreux atouts, notamment en matière de réduction de la pollution plastique et d'optimisation de la gestion des déchets en fin de vie, leur utilisation soulève également certaines limitations techniques, économiques et environnementales qu'il convient d'évaluer de manière rigoureuse, ils présentent également des inconvénients et des défis importants. Le coût de production élevé, les limitations en termes de performance mécanique, les difficultés de recyclage, l'impact sur les terres agricoles et la dépendance à des conditions spécifiques pour la biodégradation représentent autant de variables critiques à intégrer dans l'évaluation afin les adopter à grande échelle.

Ces défis soulignent l'importance de continuer à améliorer les technologies de production et de traitement des polymères biodégradables et de développer des solutions alternatives pour réduire l'impact environnemental des plastiques.

Chapitre II

Effet des rayonnements UV sur les polymères biodégradables

II.1. Vieillissement des polymères

Le vieillissement constitue un défi de plus en plus important dans l'usage accru des polymères. Ce processus se traduit au niveau des matériaux par des altérations de leur structure ainsi que par la rupture des chaînes macromoléculaires.

Le vieillissement représente un obstacle majeur à l'utilisation des matériaux polymères, et il est essentiel de souligner qu'il n'existe pas un seul type de vieillissement, mais plusieurs, qui peuvent avoir des origines tant physiques que chimiques. Par ailleurs, ses différents mécanismes sont souvent interconnectés ou se déclenchent mutuellement. Par conséquent, la conception d'un produit en matériau polymère doit impérativement prendre en compte les effets du vieillissement sur ses fonctions essentielles. Nous allons présenter ce phénomène en se basant sur les principaux mécanismes observés pour ce type de polymère.

II.1.1. Définition

Le vieillissement correspond à tout processus d'évolution progressive et irréversible de la structure ou de la composition d'un matériau, résultant de son instabilité intrinsèque, de ses interactions avec l'environnement, de contraintes mécaniques, ou de l'assemblage de plusieurs de ces facteurs, phénomène que l'on désigne par le terme de couplage [44]. Ces changements peuvent toucher la structure chimique des macromolécules ou des additifs (comme le vieillissement chimique), la composition du matériau (par l'entrée ou la sortie de petites molécules), ainsi que son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.) [45].

La durée de vie d'un matériau correspond à l'intervalle de temps durant lequel celui-ci, ou plus précisément l'une de ses propriétés, conserve sa fonctionnalité dans des conditions spécifiques, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer des réparations majeures dues à des dégradations [46]. La longévité d'un matériau est influencée par les conditions d'utilisation, les facteurs climatiques auxquels il est exposé et les applications prévues. On peut distinguer deux types de vieillissement : le vieillissement physique, lié aux changements d'état ou de structure sans modification chimique, et le vieillissement chimique, qui implique des transformations au niveau moléculaire.

a) Vieillessement physique

Nous regroupons dans cette catégorie l'ensemble des processus de vieillissement au cours desquels la structure chimique des macromolécules demeure inchangée [47]. Nous définissons le vieillissement physique comme tout processus provoquant une détérioration des propriétés fonctionnelles du matériau sans entraîner de modification chimique de sa structure. [60]. Le vieillissement physique peut résulter de plusieurs facteurs principaux :

- Modifications de la configuration spatiale des macromolécules, incluant les relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation et de contraintes internes, ainsi que les phénomènes de cristallisation postérieure (post-cristallisation) dans les polymères semi-cristallins. Ces processus correspondent à une évolution lente vers un état d'équilibre thermodynamique, sans transfert de masse, où seule la structure spatiale des macromolécules est modifiée.
- Phénomènes de transport, tels que la pénétration de solvants (y compris l'eau) dans le matériau et la migration d'additifs ou d'adjuvants. Ce mécanisme d'absorption-désorption peut altérer les propriétés mécaniques du polymère en modifiant localement sa composition, notamment lorsque les espèces absorbées sont relativement solubles dans le polymère.
- Phénomènes de surface, notamment la fissuration sous contrainte en présence de milieux tensioactifs. Ce type de dégradation est lié au développement de forces de tension superficielles à l'interface polymère-liquide, provoquant des fissures dans les zones les plus contraintes du matériau.

Ces mécanismes de vieillissement physique sont souvent couplés et influencés par des facteurs tels que la température, les contraintes mécaniques et l'environnement chimique, contribuant à une évolution irréversible des propriétés d'usage du matériau sans modification chimique des macromolécules.

On y retrouve des processus de relaxation structurale, tels que l'augmentation de la compacité et la modification de la conformation des chaînes macromoléculaires, ainsi que la cristallisation lente. Sont également inclus tous les phénomènes impliquant des transferts de masse, comme la perte de plastifiants ou l'absorption de solvants [47]. Nous mettrons en évidence principalement deux mécanismes clés du vieillissement physique.

Processus de relaxation structurale

L'origine de ces processus réside dans l'instabilité intrinsèque du matériau, le vieillissement pouvant être envisagé comme une évolution progressive vers un état d'équilibre thermodynamique. Ces phénomènes ne requièrent pas nécessairement d'interaction avec l'environnement, leur cinétique étant uniquement gouvernée par les paramètres thermodynamiques internes (température T , contrainte σ) ; Dans ce cas, le matériau ne subit aucun transfert de masse ; seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. On peut distinguer trois situations distinctes :

- **Relaxation structurale**, incluant la réorganisation des chaînes macromoléculaires vers un état plus stable, par exemple par augmentation de la compacité ou modification de la conformation des chaînes.
- **Modification morphologique**, telle que la cristallisation lente ou la réorganisation des phases amorphes et cristallines sans échange de matière.
- **Relaxation des contraintes internes**, où les tensions résiduelles dans le matériau évoluent sans qu'il y ait déplacement de molécules à travers le matériau.

Ces processus sont liés à l'instabilité intrinsèque du matériau et correspondent à une progression vers un équilibre thermodynamique, sans interaction nécessaire avec l'environnement ni transfert de masse [60].

Processus d'absorption – désorption

Lorsque l'environnement contient une substance miscible avec le polymère, celui-ci l'absorbe jusqu'à atteindre un équilibre des potentiels chimiques entre le matériau et son milieu. Si cette substance présente une faible solubilité, comme c'est souvent le cas pour les gaz permanents tels que l'oxygène (O_2) ou l'azote (N_2), les effets sur le polymère restent négligeables. En revanche, lorsqu'il s'agit d'une substance relativement soluble, comme certains solvants, y compris l'eau, l'absorption peut entraîner des modifications importantes du comportement mécanique du matériau [60].

b) Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique désigne tout processus de dégradation entraînant des modifications de la structure chimique des macromolécules. Dans un environnement neutre, ces macromolécules ont tendance à réagir en raison de leur instabilité naturelle, surtout à des températures plus élevées que la température ambiante, ou sous l'effet d'irradiations telles que les rayons ultraviolets (UV) ou les radiations ionisantes [49].

Les spécialistes classent généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils considèrent comme la cause principale de la dégradation. Des variables extensives telles que la concentration en oxygène ou en eau, l'intensité lumineuse, ainsi que le débit de dose des radiations ionisantes peuvent être combinées ou annulées. En revanche, la température et le temps ne sont jamais considérés comme des causes directes du vieillissement ; c'est l'instabilité intrinsèque du matériau qui en est à l'origine. La température agit uniquement comme un facteur accélérant les cinétiques de dégradation, en l'absence d'autres influences extérieures [49].

c) Processus affectant l'architecture macromoléculaire

Deux types de processus peuvent modifier la taille et l'architecture des macromolécules (Figure II.1, 2) : les coupures et les soudures de chaînes, qui peuvent être soit sélectives, soit statistiques. Parmi les processus sélectifs typiques, on trouve :

La dépolymérisation, généralement favorisée à des températures élevées, où les macromolécules se décomposent en unités plus petites par rupture contrôlée des liaisons.

La réticulation intramoléculaire, qui se produit principalement dans les polymères insaturés, comme certains élastomères polydiéniques, conduisant à la formation de ponts covalents à l'intérieur d'une même chaîne.

Les coupures sélectives de liaisons intermoléculaires, observées notamment dans les élastomères vulcanisés au soufre, où les ponts sulfurés entre chaînes peuvent être rompus de manière ciblée.

Ces mécanismes influencent la structure moléculaire et, par conséquent, les propriétés mécaniques et chimiques des polymères, en fonction des conditions thermiques et chimiques auxquelles ils sont soumis [50].



Figure II.1: Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [49]



Figure II.2: Schématisation d'un processus de soudure de chaînes [49]

Cependant, dans le cadre du vieillissement, les processus de coupure et de soudure les plus significatifs sont ceux qualifiés de « statistiques », c'est-à-dire ceux qui se produisent à des sites répartis de manière aléatoire le long des chaînes. Lors de la modélisation d'un processus « statistique », on suppose que tous les sites réactifs présents sur les macromolécules ont une probabilité identique de réagir [49].

II.1.2. Principaux mécanismes de vieillissement

a) Vieillissement thermochimique :

Le vieillissement thermochimique désigne l'ensemble des processus de vieillissement chimique qui se déroulent soit en atmosphère inerte (thermolyse), soit en présence d'air (thermo-oxydation), où la cinétique de dégradation est principalement gouvernée par un paramètre externe : la température. Lorsque la dégradation intervient à des températures très élevées, on parle spécifiquement de pyrolyse, un phénomène caractérisé par la décomposition thermique intense des macromolécules [44].

On peut distinguer les cas suivants sur le plan pratique :

- **Dégradation à température très élevée : pyrolyse**

En pratique, ces situations ne se rencontrent que de manière accidentelle et relèvent généralement du domaine de la combustion [51].

- **Dégradation à l'état liquide :**

Les polymères industriels présentent souvent une instabilité relative lors des opérations de mise en œuvre, telles que l'extrusion ou l'injection. Il convient de distinguer les processus de dégradation purement anaérobies des phénomènes d'oxydation, ces derniers se produisant principalement dans les machines de transformation, notamment à proximité des zones d'alimentation et parfois au niveau des filières. Les températures utilisées lors de la transformation représentent un compromis entre la nécessité d'obtenir une fluidité suffisante du matériau et celle de limiter une dégradation thermique trop rapide. Bien qu'une dégradation thermique modérée pendant la mise en œuvre n'entraîne pas d'effets immédiats perceptibles sur les propriétés physiques, elle peut néanmoins avoir des conséquences importantes à long terme, telles que la consommation des stabilisants et l'apparition de nouvelles irrégularités structurales, affectant ainsi la durabilité du matériau. [44].

b) Vieillissement dans les conditions d'utilisation :

Il s'agit du cas le plus complexe à étudier en pratique, car il concerne des processus extrêmement lents qui nécessitent la mise en œuvre d'essais de vieillissement accéléré, avec les difficultés inhérentes à la représentativité des conditions réelles d'utilisation. Ces processus peuvent souvent se combiner avec le vieillissement physique. Dans ce contexte, les réactions d'oxydation jouent fréquemment un rôle majeur, conduisant à l'apparition d'hétérogénéités à différentes échelles, tant morphologiques que macroscopiques, notamment sous l'influence des phénomènes de diffusion. [44].

c) Hydrolyse

Les polymères industriels principalement concernés par l'hydrolyse sont ceux contenant des groupements esters et des polyamides (Figure II.3). Ce processus de vieillissement chimique est généralement un mécanisme ionique catalysé par des acides. Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse produit des acides, ce qui peut rendre le processus autocatalytique, c'est-à-dire que les acides formés favorisent la poursuite de la dégradation. Toutefois, l'importance de cet effet varie selon le type de polymère [52, 53].

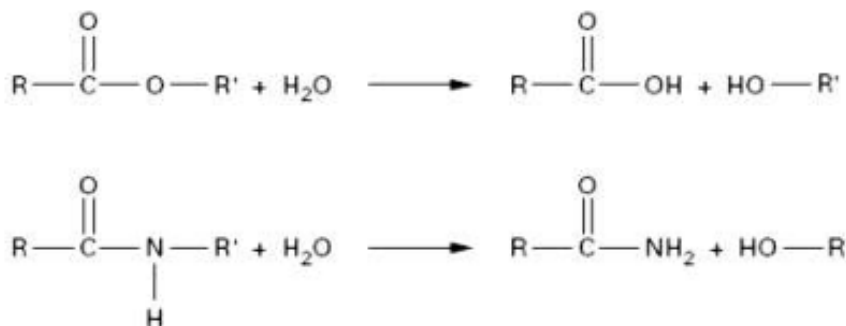


Figure II.3 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [49].

L'hydrolyse entraîne la rupture du squelette polymère, ce qui provoque une dégradation progressive des propriétés mécaniques du matériau, soulignant ainsi son rôle majeur dans le vieillissement. Ce phénomène présente plusieurs caractéristiques communes : il se déroule généralement très lentement à température ambiante, en raison de la faible vitesse des réactions chimiques élémentaires. De plus, le processus est souvent limité par la diffusion lente de l'eau à travers le matériau. En conséquence, les effets de l'hydrolyse se manifestent sur des échelles de temps longues, pouvant s'étendre sur plusieurs mois voire plusieurs années.

Les effets de l'hydrolyse s'ajoutent aux effets physiques liés à l'absorption d'eau. Ces effets physiques sont, en eux-mêmes, réversibles : en l'absence de dommages structurels, le matériau atteint un état de saturation où ses propriétés se stabilisent. En revanche, les effets chimiques de l'hydrolyse sont irréversibles et entraînent la disparition de ce palier de stabilisation. L'hydrolyse provoque des ruptures de chaînes macromoléculaires, conduisant à une diminution de la masse moléculaire moyenne ou, dans le cas des matériaux réticulés, de la densité de réticulation. Cette diminution constitue un indicateur pertinent pour évaluer l'avancement de la réaction d'hydrolyse [46].

La réaction d'hydrolyse est réversible, sa réaction inverse correspondant à la polycondensation. Toutefois, ces deux processus se déroulent dans des plages de température et de concentration en eau distinctes, ce qui influence leur prédominance respective dans les conditions d'utilisation [45].

d) Vieillessement biologique ou biodégradation

La biodégradation se définit comme le processus de décomposition et de dégradation des matières organiques sous l'action de microorganismes tels que les bactéries, les enzymes et les champignons (Figure II.4). Ce processus implique une fragmentation accompagnée de modifications chimiques et d'une perte des propriétés mécaniques.

Les bactéries et les champignons sont les principaux microorganismes responsables de la décomposition des polymères. Cette dégradation enzymatique peut se faire par deux grands mécanismes :

Oxydation biologique, un mécanisme radicalaire où les enzymes produisent des radicaux favorisant la rupture des chaînes polymériques par oxydation.

Hydrolyse biologique, un processus chimique dans lequel les enzymes catalysent la rupture des liaisons chimiques (comme les esters ou amides) par addition d'eau, conduisant à la dépolymérisation.

Les champignons, notamment, jouent un rôle clé en sécrétant des enzymes telles que la cutinase, la lipase ou les protéases, qui facilitent ces réactions. Ces enzymes créent des groupes fonctionnels hydrophiles sur les polymères, améliorant leur dégradation. Plus de 400 espèces de champignons et bactéries capables de dégrader divers plastiques ont été identifiées, avec des applications prometteuses pour le recyclage enzymatique et la réduction de la pollution plastique [54, 55].

- **La fragmentation** : Cette étape regroupe l'ensemble des phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui entraînent la désagrégation progressive d'un matériau en fragments de plus en plus petits, appelés micro-fragments. Ce processus peut conduire à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau, ainsi qu'à une perte plus ou moins importante de ses propriétés physico-chimiques initiales. Selon la norme NF EN 13432, on parle de désintégration lorsque le matériau se fracture en petits fragments dont au moins 90% présentent une granulométrie inférieure à 2 mm.

- **La bioassimilation** : Ce phénomène correspond au processus par lequel la (micro)faune et/ou la (micro)flore, composantes de la biomasse, utilisent un matériau comme source de nutriments. Les molécules ou fragments moléculaires issus de ce matériau sont alors incorporés dans les voies métaboliques des microorganismes, permettant leur assimilation et leur dégradation biologique.

- **La minéralisation** : Durant cette phase, les composés assimilés sont minéralisés : les microorganismes les transforment en eau et en dioxyde de carbone en conditions aérobies, ou en eau et en méthane en conditions anaérobies.

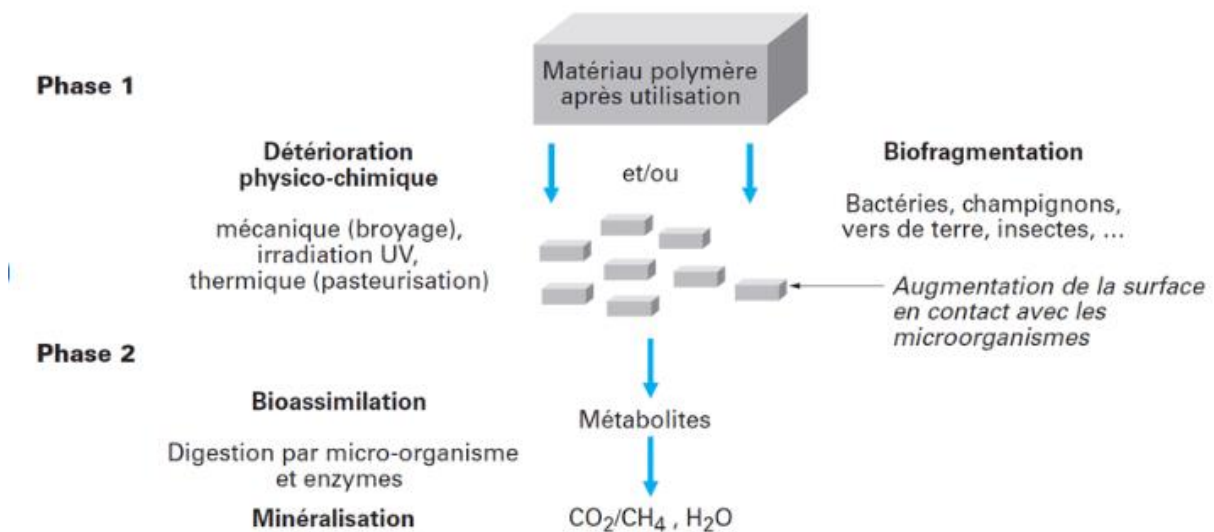


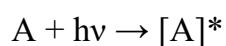
Figure II.4 : Mécanisme de biodégradation

Le mécanisme de biodégradation décrit en détail le processus par lequel les microorganismes assimilent le polymère [34]. Ces organismes synthétisent des enzymes, principalement des dépolymérases et des oxydoréductases, comme indiqué précédemment.

Ces enzymes, qui sont des protéines de grande taille, ont pour fonction de fragmenter les longues chaînes macromoléculaires du polymère en monomères ou en molécules intermédiaires de taille réduite. En effet, la majorité des polymères possèdent des chaînes trop volumineuses pour traverser directement la membrane cellulaire des microorganismes, rendant indispensable cette étape de dépolymérisation avant leur absorption et leur dégradation à l'intérieur des cellules microbiennes [35].

e) Vieillissement par photo-oxydation

Le vieillissement par photo-oxydation résulte de l'action conjointe des rayons ultraviolets et de l'oxygène, constituant ainsi une des principales causes de dégradation des polymères. La première étape de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption élève l'espèce absorbante A à un état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau d'énergie électronique plus élevé, ce qui confère à la molécule une réactivité accrue par rapport à son état fondamental.



La majorité des polymères n'absorbent pas directement les rayons ultraviolets. Ainsi, le vieillissement photochimique est principalement lié à la réactivité des défauts structuraux et des impuretés capables d'absorber la lumière, qui influencent le comportement global du polymère. Les molécules excitées par l'absorption photonique peuvent déclencher des réactions en chaîne responsables du photovieillissement, telles que des réarrangements intramoléculaires, des ruptures de chaînes ou des photo-isomérisations. Bien que ces réactions correspondent à des désexcitations chimiques, les molécules peuvent aussi se désexciter physiquement via des phénomènes comme la fluorescence ou la phosphorescence. Dans le cadre du photovieillissement, les mécanismes de désexcitation les plus importants sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres, qui initient la dégradation du polymère [51]:

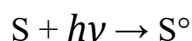
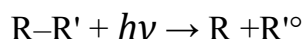
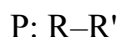
- Le clivage photolytique est un processus chimique au cours duquel une chaîne moléculaire est rompue en deux fragments plus courts, qui peuvent être des radicaux libres ou des molécules neutres.
- La photosensibilisation est un phénomène physique résultant d'un transfert d'énergie : une molécule absorbante A, en se désexcitant, transmet son énergie à une autre molécule A qui n'absorbe pas la lumière, ce qui modifie la réactivité de cette dernière.

Ces deux mécanismes jouent un rôle important dans les transformations photochimiques des polymères.

La photo-oxydation se manifeste principalement à la surface du matériau, l'épaisseur de la couche dégradée diminuant en fonction de l'absorptivité du polymère. Par ailleurs, cette épaisseur peut être limitée par la diffusion du dioxygène dans le matériau. En présence d'oxygène, les réactions de dégradation, qu'elles soient intrinsèques ou induites, suivent le mécanisme réactionnel classique établi par Bolland et ses collaborateurs à la fin des années 1940. Ce mécanisme implique une première étape d'amorçage avec formation de radicaux, suivie par une phase de propagation où les radicaux réagissent avec l'oxygène pour former des hydroperoxydes instables, qui se décomposent ensuite en radicaux très réactifs. Ces radicaux engendrent des réactions en chaîne conduisant à la rupture ou à la réticulation des chaînes polymériques, modifiant ainsi les propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau [56].

- **Amorçage :**

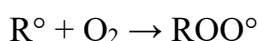
Des sites fragiles présents dans le polymère ou au niveau des impuretés sont excités par les rayonnements ultraviolets, ce qui conduit à la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres sont à l'origine des réactions de dégradation photochimique du polymère



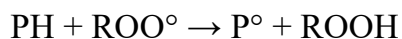
Sous l'action d'un photon d'énergie $h\nu$, une liaison covalente entre deux groupes R et R' se rompt, conduisant à la formation de deux radicaux libres distincts : $R\cdot$ et R'° . Cette réaction illustre un clivage photolytique où l'énergie lumineuse provoque la dissociation homolytique de la liaison.

- **Propagation**

En présence du dioxygène atmosphérique, les radicaux formés lors de l'étape d'amorçage sont oxydés et, en capturant un atome d'hydrogène provenant du polymère, ils génèrent des hydroperoxydes (ROOH). La décomposition de ces hydroperoxydes conduit à la formation de nouveaux radicaux polymériques (P°), qui à leur tour s'oxydent. Ce cycle perpétue ainsi la réaction de photo-oxydation, favorisant la dégradation continue du polymère.



Réaction rapide



(hydroperoxyde)

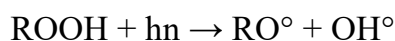
Les hydroperoxydes formés sont très instables, que ce soit sous l'effet des radiations ultraviolettes ou de la chaleur. Leur décomposition génère deux types de radicaux : les radicaux hydroxyles (OH°), extrêmement réactifs et susceptibles de participer à d'autres mécanismes de dégradation, ainsi que les radicaux alkoxy instables (PO°). Ces radicaux alkoxy se décomposent ensuite soit par clivage β , préférentiellement au niveau des liaisons les plus faibles énergétiquement, soit par une réaction dite « en cage », qui correspond à une interaction avec un radical hydroxyle voisin.

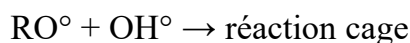
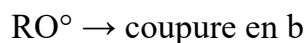
Le vieillissement hydrolytique, caractérisé par une hydrolyse, provoque la rupture des chaînes macromoléculaires du polymère, ce qui conduit à une dégradation progressive de ses propriétés mécaniques. Ce phénomène se déroule généralement très lentement à température ambiante, en raison de la faible vitesse des réactions chimiques élémentaires et de la diffusion limitée, également lente, de l'eau à travers le matériau.

Le vieillissement radiochimique est provoqué par l'exposition à des radiations ionisantes de haute énergie, telles que les rayons X, les particules alpha, bêta, gamma ainsi que les neutrons. Ces radiations interagissent directement ou indirectement avec le matériau, entraînant des modifications chimiques au niveau des macromolécules, notamment par la formation de radicaux libres qui peuvent induire des ruptures de chaînes ou des réticulations. Ce type de vieillissement est caractérisé par la dose d'énergie absorbée par le matériau et la nature des réactions chimiques qui en résultent [57].

D'autres formes de vieillissement chimique existent également, parmi lesquelles on distingue le vieillissement en milieu réactif, où le polymère est exposé à des agents chimiques agressifs, le vieillissement biochimique impliquant l'action de microorganismes, ainsi que le vieillissement sous contrainte mécanique. Ce dernier, appelé vieillissement mécano-chimique, peut provoquer des ruptures de chaînes macromoléculaires sous l'effet des efforts mécaniques appliqués, contribuant ainsi à la dégradation du matériau [58].

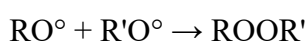
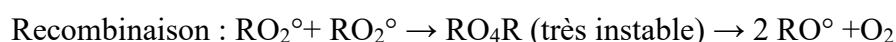
Ces différents modes de vieillissement chimique peuvent se combiner avec des phénomènes physiques, rendant la dégradation des polymères complexe et multifactorielle.





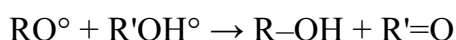
- **Terminaison**

La propagation dans une réaction impliquant des radicaux libres cesse lorsque deux radicaux se rencontrent et réagissent entre eux, formant ainsi des espèces stables qui ne possèdent plus d'électrons non appariés et ne sont donc plus réactives. Cette étape, appelée terminaison, met fin à la croissance des chaînes radicalaires en neutralisant les sites actifs



- **Dismutation:**

Il s'agit d'une réaction au cours de laquelle une même espèce chimique subit simultanément une oxydation et une réduction, aboutissant à la formation de deux produits distincts présentant des degrés d'oxydation différents. Ce type de réaction est appelé réaction de dismutation ou réaction disproportionnée.



Les hydroperoxydes, premiers produits détectables à température ambiante, se décomposent sous l'effet de la chaleur ou des radiations UV en radicaux très réactifs (radicaux hydroxyles et alkoxy), qui participent à la formation des produits finaux d'oxydation. Ces produits terminaux sont responsables des modifications chimiques et physiques observées lors du vieillissement des polymères [59].

Les réactions de photo-oxydation, impliquant des étapes radicalaires, sont favorisées par une élévation de la température. Cependant, les énergies d'activation associées à ces réactions sont nettement plus faibles que celles observées lors de la thermo-oxydation, ce qui signifie que la photo-oxydation peut se produire plus facilement à des températures plus basses [58].

Par ailleurs, plusieurs facteurs environnementaux influencent également ces réactions, notamment le cycle jour-nuit, l'humidité, les précipitations et la présence de polluants atmosphériques, qui peuvent moduler la vitesse et l'intensité du vieillissement photochimique [59, 60]. Ainsi, la photo-oxydation est un phénomène complexe, sensible à la fois aux

conditions thermiques et aux paramètres environnementaux, ce qui explique sa variabilité dans différents contextes d'exposition

II.2. Rayonnement UV

Le vieillissement par rayonnement ultraviolet (UV) est particulièrement important pour les polymères et matériaux organiques, qui sont généralement plus sensibles à ce type de rayonnement. Ce vieillissement se manifeste par une dégradation progressive des propriétés du matériau, notamment une perte de résistance mécanique, une fragilisation, une décoloration et une diminution générale de ses performances. Ces effets résultent principalement de réactions photochimiques radicalaires initiées par l'absorption des UV, conduisant à la rupture des chaînes macromoléculaires et à la formation de produits oxydés tels que des cétones, aldéhydes et acides carboxyliques. Ce processus est souvent auto-accélééré en présence de chaleur et d'oxygène, et il est influencé par des facteurs environnementaux comme l'humidité et la pollution atmosphérique.

En conséquence, il est essentiel de prendre en compte ces phénomènes lors de la conception et de l'utilisation de matériaux destinés à être exposés à la lumière solaire ou à d'autres sources de rayonnement UV, afin de garantir leur durabilité et leur performance sur le long terme [61]. L'étude approfondie des effets des radiations UV et l'utilisation de tests de vieillissement accéléré permettent de mieux comprendre et anticiper la dégradation des matériaux exposés à la lumière solaire. Grâce à l'ajout d'additifs, à l'application de traitements de surface et au choix de formulations adaptées, il est possible d'accroître significativement la durabilité des matériaux face à cette forme de vieillissement [62].

II.2.1. Classification du rayonnement ultraviolet

Le rayonnement ultraviolet (UV) est une forme d'énergie électromagnétique caractérisée par des longueurs d'onde comprises entre celles de la lumière visible et des rayons X. Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en quatre catégories selon leur longueur d'onde : les UVA (315 à 400 nm), les UVB (280 à 315 nm), les UVC (100 à 280 nm) et les UV du vide (10 à 100 nm) (Figure II.5) [49]. Le rayonnement UVA est la forme la moins nocive des ultraviolets, en raison de ses longueurs d'onde plus élevées. Il constitue la plus grande part du rayonnement UV atteignant la surface terrestre, la couche d'ozone laissant passer la majorité de ces rayons. En revanche, les UVB, bien que partiellement filtrés par l'ozone, possèdent une énergie suffisante pour induire des effets biologiques potentiellement dangereux. Quant aux UVC, ils sont les plus énergétiques et donc les plus dangereux ;

toutefois, ils sont totalement absorbés par l'oxygène et l'ozone de la haute atmosphère, ce qui empêche leur arrivée jusqu'au sol [49, 50].

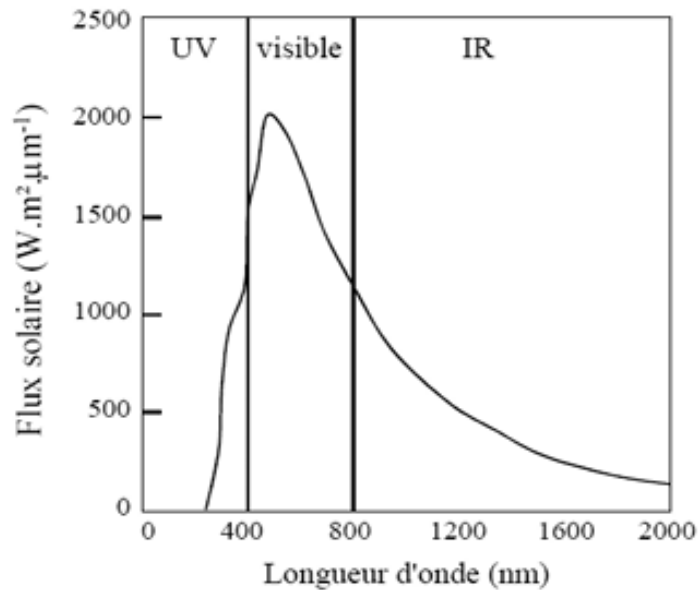


Figure II.5: Spectre d'émission du soleil.

Les rayonnements ultraviolets ne représentent qu'une faible fraction du spectre solaire, soit environ 1 à 5 % de l'irradiance totale émise par le soleil (voir Figure II.5). En comparaison, le rayonnement visible contribue à hauteur de 39 à 53 %, tandis que l'infrarouge en constitue la part la plus importante, entre 42 et 60 % [51]. Cependant, malgré leur faible proportion dans le spectre solaire, les rayonnements UV possèdent un fort pouvoir dégradant en raison de leur capacité à pénétrer efficacement les matrices organiques. Ainsi, l'intensité du rayonnement UV solaire atteignant actuellement la surface terrestre demeure suffisante pour induire, en cas d'exposition prolongée en milieu extérieur, des dégradations photochimiques notables des matériaux polymères [51-53].

II. 2.2. Source naturelle (le soleil)

Le Soleil constitue la principale source d'émission de rayonnement ultraviolet (UV), comme l'illustre la figure II.6. La distribution spectrale des UV atteignant la surface terrestre varie en fonction de plusieurs paramètres : la latitude, l'altitude, la saison, l'heure solaire et les conditions atmosphériques, notamment le taux d'humidité et la concentration en ozone.

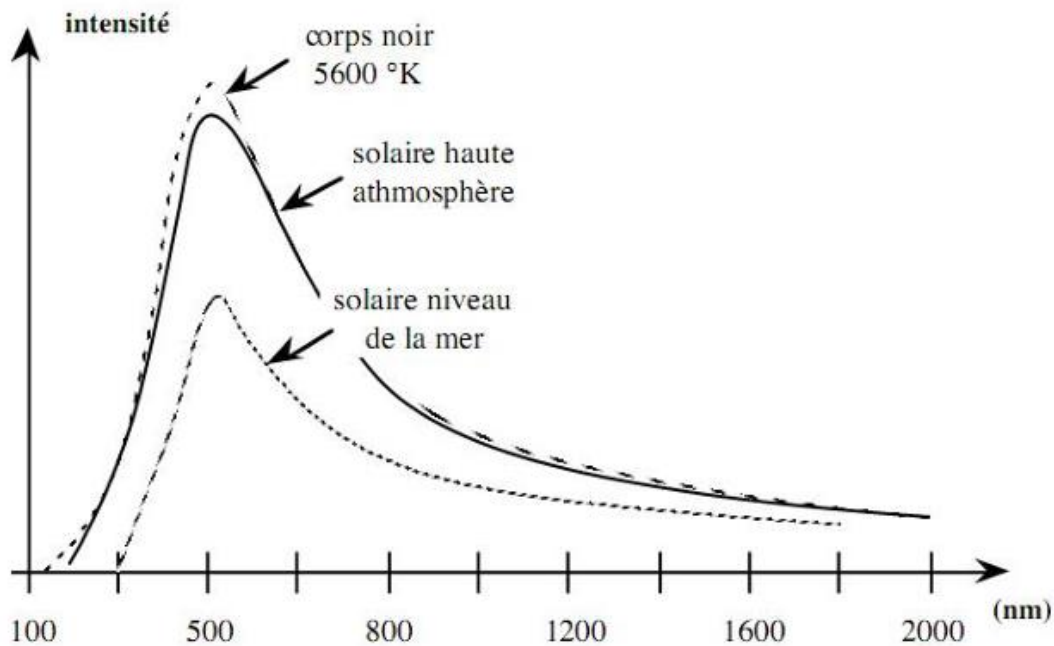


Figure II.6 : Hors de l'atmosphère, le rayonnement solaire est équivalent à celui d'un corps noir dont la température absolue est d'environ 5600 °K [34].

II.2.3. Sources artificielles de rayonnements ultraviolets

Toute substance portée à une température supérieure à environ 2500 K émet un rayonnement incluant des ultraviolets (UV). Cette température peut être atteinte par des phénomènes tels que des décharges électriques dans un gaz, l'incandescence ou la fluorescence. Par exemple, les lampes à vapeur de mercure basse pression (pression autour de 1 Pa) émettent principalement à une longueur d'onde proche de 250 nm, ce qui correspond à un spectre de raies UV germicide. Ces lampes sont donc utilisées pour leurs propriétés désinfectantes. De même, la soudure à l'arc produit un rayonnement UV intense, parfois responsable de pathologies professionnelles, comme le « coup d'arc », une brûlure oculaire due à une exposition prolongée aux UV. L'utilisation de ce type de lampes, qui reproduisent les conditions réelles d'exposition aux UV, est particulièrement adaptée pour réaliser des tests

de vieillissement artificiels accélérés des matériaux. Ces tests permettent d'évaluer la résistance des polymères et autres matériaux organiques à la dégradation induite par les rayonnements UV, en simulant de manière contrôlée et accélérée les effets du soleil ou d'autres sources UV intenses. Ainsi, la combinaison de températures élevées et de sources UV spécifiques est essentielle pour étudier et prévoir la durabilité des matériaux soumis à des environnements fortement irradiants [26].

Les tests de vieillissement en conditions artificielles sont principalement effectués selon des méthodes normalisées, telles que les normes ISO 105, DIN 7520 et SAE J 1885. Les conditions appliquées pour ces tests sont décrites dans le tableau II.1 [29].

Tableau II.1 : Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel [3].

Paramètres	ISO 105	DIN 75202 Test Fakra	SAE J 1885 Méthode US
Source de lumière	Xénon	Xénon	Xénon
Gamme UV nm	>310 – 320	>310	>310
T °C Corps noir	45	100 - 115	89
T °C échantillon	30	45 - 65	63
Humidité relative%	60	20	50

Pour comprendre le vieillissement des polymères, il est essentiel d'étudier leur comportement sur l'ensemble de leur durée de vie, qui peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'années. Or, une telle période est incompatible avec les contraintes temporelles des analyses en laboratoire. Il devient donc indispensable d'accélérer artificiellement le vieillissement afin de reproduire en un temps réduit les effets à long terme, permettant ainsi une évaluation rapide et fiable de la durabilité et des performances du matériau (Figure II.7).

Cette accélération est généralement obtenue par l'application de conditions extrêmes contrôlées, telles que des expositions intensifiées aux rayonnements UV, des températures élevées, ou des environnements chimiques agressifs, tout en veillant à ce que les mécanismes de dégradation restent représentatifs de ceux observés en conditions réelles [30].

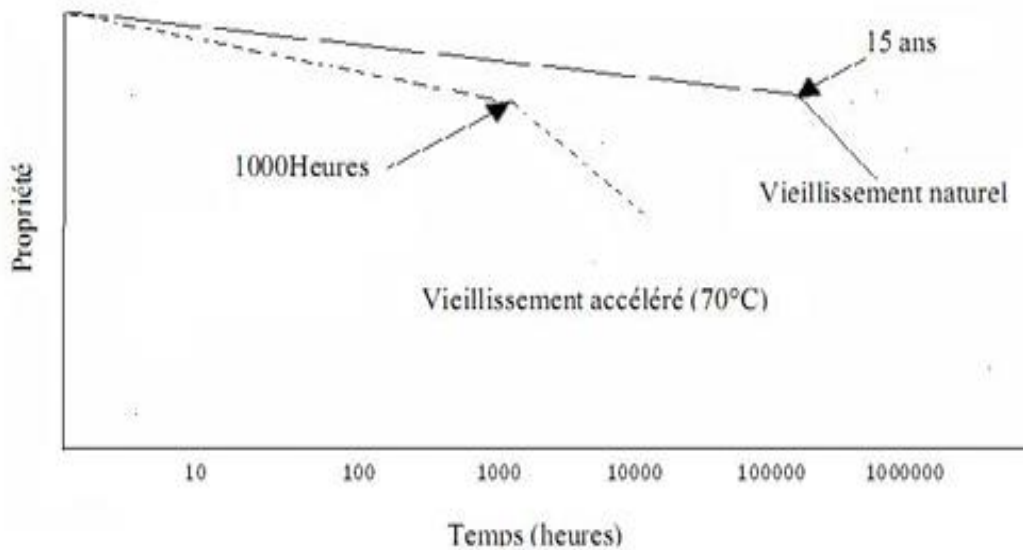


Figure II.7 : Courbe de vieillissement « échelle semi-logarithmique » [31].

L'étude réaliste du vieillissement des polymères, notamment pour les tubes à usage domestique, repose sur la mise en œuvre d'essais accélérés. Toutefois, la transposition fidèle du vieillissement naturel au laboratoire, en particulier par l'augmentation des doses de rayonnement ultraviolet (UV), présente plusieurs défis spécifiques.

Défis liés à l'accélération du vieillissement

Représentativité des mécanismes : L'accélération du vieillissement par augmentation de l'intensité UV peut induire des mécanismes de dégradation différents de ceux observés en conditions naturelles. Par exemple, certains processus chimiques ou physiques peuvent être exacerbés ou, au contraire, négligés selon les paramètres d'essai choisis.

Précautions méthodologiques

Choix des conditions d'essai : Il est essentiel de sélectionner des conditions (intensité UV, température, humidité) qui n'altèrent pas la structure du polymère de façon irréaliste (par exemple, éviter de dépasser la température de transition vitreuse ou de fusion du matériau).

II.3. Effets du rayonnement UV et méthodes de protection

Ces différents types de vieillissement influencent principalement les propriétés physiques et mécaniques des polymères. Parmi les altérations les plus significatives, on peut citer [63]:

- une diminution de la contrainte à la rupture,
- une modification du comportement mécanique,
- une évolution de la rigidité,
- des changements d'aspect visuel tels que la coloration ou la décoloration du matériau,
- l'apparition de craquelures en surface, voire un phénomène de farinage (formation de poudre en surface).

Plusieurs solutions peuvent être mises en œuvre pour limiter les effets du vieillissement photochimique des polymères, notamment par l'ajout d'additifs spécifiques :

- Les absorbeurs UV (tels que les benzophénones, benzotriazoles, triazines ou benzoxazinones) agissent comme des filtres optiques. Leur rôle est essentiellement physique et préventif : ils absorbent l'énergie des rayonnements UV avant qu'elle n'interagisse avec la matrice polymère.
- Les Ni-Quenchers (complexes à base de nickel) neutralisent les états excités des molécules générés par l'absorption d'UV, en désactivant les premiers radicaux formés. Ils jouent ainsi un rôle de stabilisation très précoce dans le mécanisme de dégradation.
- Les antioxydants primaires, généralement de nature phénolique, interviennent en réagissant avec les peroxydes pour former des hydroperoxydes, limitant ainsi l'oxydation sans provoquer de rupture de chaînes polymères.
- Les stabilisants de type HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) agissent par piégeage des radicaux libres. Leur action est chimique et curative. Il en existe deux types.

Chapitre III

Matériaux et techniques expérimentales

III.1. Matériaux

Le matériau étudié est un film appartenant à la famille des polymères acides thermoplastiques amorphes, l'acide polylactique (PLA). Ce polymère est dérivé de ressources renouvelables, résultant de l'estérification de l'acidelactique, lequel est obtenu à partir de la fermentation bactérienne de l'amidon ou par la synthèse chimique. La méthode de fermentation est particulièrement privilégiée en raison de la disponibilité abondante de l'amidon. Deux grades différents du PLA sont utilisés dans cette étude, produits par la société Naturework© ; le PLA 4042D et 4043D.

Le **4042D** ayant comme masses molaires $M_n = 116000$ g/mol et $M_w = 188\,000$ g/mol est étudié de point de vue propriétés mécaniques et thermiques avant et après exposition aux rayonnements UV. Son motif de répétition est $\text{CH}_3\text{-CH-COO}$. Il est fourni sous forme de rouleaux d'épaisseurs différentes. Ce film est pris entre deux feuilles de polyéthylène en sandwich. Les films PLA utilisés dans notre cas, sont amorphes et de deux épaisseurs, 100 et 200 μm , élaborés par la méthode d'extrusion par soufflage, et ils présentent une qualité optique moyenne et anisotrope (le matériau est transparent). Selon le rapport entre le D-isomère et le L-isomère, le PLA peut être soit semi-cristallin, soit entièrement amorphe. Le grade de film PLA 4042D utilisé dans ce travail contient 4,3 % de D-isomère. L'indice de polydispersité est égale à 2 et la densité est de $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Il est composé de 92% d'unités lactide L et de 8% d'unités lactide D.

Le **4043D** est utilisé dans la deuxième partie comme matrice d'un matériau composite. Il est employé dans différentes applications tels que l'extrusion, le thermoformage, l'injection et les films bi-orientés.

Ce matériau se présente sous la forme de granulés opaques relativement gros d'environ de 2 à 4 mm. Il est convertible en un film à orientation biaxiale avec des températures d'utilisation élevée allant jusqu'à 130°C et une densité égale à $1,24 \text{ g/cm}^3$.

Les principales propriétés du PLA 4043D attribuées sur la fiche technique sont regroupées dans le tableau suivant [63].

Tableau III.1 : Propriétés physiques de PLA [1]

PLA	4043D
Densité	1.24
$M_n(\text{g.mol}^{-1})$	96000
$M_w(\text{g.mol}^{-1})$	115000
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C, 2,16 kg]	2 à 10
Température de fusion (°C)	145 - 160
Température de dégradation (°C)	240 - 250
Température de transition vitreuse (°C)	55 - 60
L'allongement à la rupture (%)	6

III.2. Photovieillissement des films PLA

Les échantillons de PLA 4042D sont découpés en rectangle (120 x 190 mm²). Ils sont ensuite collés sur une plaque et soumis à une source de rayonnement UV à différentes doses, à température ambiante et sans contrôle d'humidité. Cette source de rayonnement UV est produite à l'aide d'un appareil de photovieillissement accéléré (UV-Minicare©) équipé de deux lampes émettant de la lumière dans la gamme de longueurs d'onde de 295 à 400 nm (Figure III.1).



Figure III.1 : Schéma de l'appareillage du vieillissement sous UV (UMET Lille 1).

La dose d'irradiation par passage sous UV est en moyenne de 57 mJ/cm^2 . Cette dose été mesurée en utilisant un dosimètre. Les échantillons ont été exposés aux irradiations UV en faisant varier le nombre de passe. Un photovieillissement est réalisé sur le PLA 4043D et différents composites pendant deux mois. Le but est d'étudier l'effet de la radiation UV sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites à base de PLA. De ce fait, les échantillons sont placés dans une boîte fermée contenant une lampe statique de type Philips TL08 (Figure III.2). Cette source de lumière est caractérisée par une longueur d'onde égale à 365 nm et une intensité $I_0 = 0,75 \text{ mW/cm}^2$, à la température ambiante.

Les échantillons sont disposés parallèlement à la lampe pour que la diffusion du rayonnement UV soit uniforme dans toutes les parties du matériau (Figure II.2). Après un temps bien précis de photovieillissement (7 jours, 15 jours, 30 jours, 45 jours et 60 jours), le matériau est retiré et analysé.

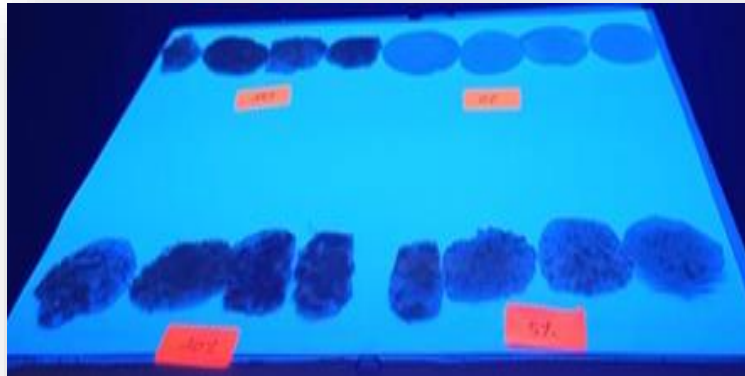


Figure III.2 : Dispositif de vieillissement sous UV (TL08)

III.3. Techniques expérimentales

III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Cette technique permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette méthode se concentre sur le nombre de liaisons chimiques spécifiques présentes dans le matériau analysé: O-H, C-C, C-H, etc. Les liaisons chimiques agissent comme des oscillateurs qui vibrent en permanence à des fréquences variées selon leur nature. Une liaison chimique spécifique peut absorber un rayonnement infrarouge proche dont la fréquence correspond à sa fréquence de vibration, ce qui lui permet de passer d'un état fondamental à un état excité. Lorsque la longueur d'onde (ou

l'énergie) du rayonnement incident correspond à celle des vibrations moléculaires, l'absorption du rayonnement par la molécule s'effectue, ce qui se traduit par une diminution de l'intensité du rayonnement réfléchi ou transmis. Le domaine infrarouge compris entre 4000 et 400 cm^{-1} (soit entre 2,5 et 25 μm) couvre précisément la gamme d'énergie associée aux vibrations des liaisons chimiques au sein des molécules. Le spectre d'absorption obtenu présente une complexité significative en raison du chevauchement des bandes caractéristiques associées aux différentes liaisons chimiques. Cette superposition rend l'analyse spectrale et l'attribution des signaux particulièrement délicates. Les informations extraites des spectres IR se divisent donc en deux catégories :

a) Informations qualitatives :

Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon présente une absorption sont caractéristiques des groupes fonctionnels présents dans le matériau analysé. Des tables spectrales de référence permettent d'attribuer ces bandes d'absorption aux différents groupes chimiques identifiables. Le spectre infrarouge du PLA obtenu expérimentalement est présenté sur la figure III.3.

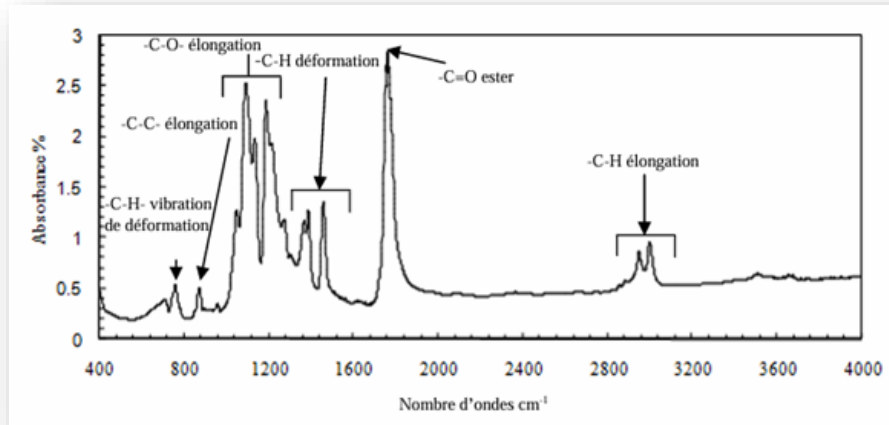


Figure III.3 : Le spectre du PLA obtenu expérimentalement.

Loi de Beer-Lambert : La loi établit que l'absorbance A d'une solution est proportionnelle, d'une part, à sa concentration c et, d'autre part, à la longueur ℓ du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A = \varepsilon c \ell \quad (\text{III.1})$$

Le tableau III.1 présente les bandes caractéristiques des principales fonctions observées dans les films PLA.

Tableau III.1 : Principales bandes caractéristiques du PLA [64]

Longueurs d'onde (cm⁻¹)	Amplitudes	Groupements	Vibrations
2997	Moyenne	CH ₃ (asymétrique)	Elongation
2947	Moyenne	CH ₃ (symétrique)	Elongation
2882	Faible	CH (asymétrique)	Elongation
1760	Très intense	C=O	Elongation
1452	Intense	CH ₃ (asymétrique)	Déformation
1348-1388	Intense	CH ₃ (symétrique)	Déformation
1368-1360	Intense	CH+CH ₃	Déformation
1315-1300	Moyenne	CH	Déformation
1270	Intense	CH+COC	Déformation+ Elongation
1215-1185	Très intense	COC+CH ₃ (asymétrique)	Elongation
1130	Intense	CH ₃ (asymétrique)	Elongation
1100-1090	Très intense- Epaulement	COC	Elongation
1045	Intense	C-CH ₃	Elongation
960-925	Faible	CH ₃ +CC	Elongation
875-860	Moyenne- Epaulement	C-COO	Elongation
760-740	Intense-Epaulement	C=O	Déformation
715-695	Moyenne	C=O	Déformation
515	Faible	C-CH ₃ +CCO	Déformation
415-400	Epaulement- Moyenne	CCO	Déformation
350	Moyenne	C-CH ₃ +COC	Déformation
300-295	Moyenne- Epaulement	COC+C-CH ₃	Déformation
240	Moyenne	CC	Déformation

b) Informations quantitatives :

L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration du groupe fonctionnel responsable de cette absorption. En mesurant l'aire sous la bande d'absorption caractéristique et en connaissant l'épaisseur de la couche analysée, il est possible de comparer la proportion relative d'un groupement chimique entre plusieurs échantillons. Par ailleurs, si la composition chimique reste constante, cette approche permet également d'estimer l'épaisseur relative des films. Pour obtenir une mesure absolue, une étape d'étalonnage préalable est requise à l'aide d'une technique complémentaire, afin d'établir une relation quantitative entre l'intensité du signal et la concentration ou l'épaisseur du matériau.

Description de la technique FTIR

Le spectromètre IR utilisé dans l'analyse des films PLA 4042D est de type Perkin Elmer 2000. La technique expérimentale utilisée est décrite comme suit :

- 1- Choix de solubilisant : Des tests de solubilité de film PLA ont été réalisés afin de choisir le meilleur solubilisant, parmi les solutions THF, toluène, chloroforme. Le PLA est soluble dans le THF et a donné de bon résultat de solubilité par le chloroforme : solubilité rapide et totale.
- 2- Préparation de la solution : une solution (A) formée de 10ml de chloroforme et une quantité de matériau de 100 mg de PLA.
- 3- Préparation des pastilles : un mélange de 20 vingt gouttes de la solution (A) est versée sur 100 mg de KBr, puis passer ce mélange dans un four pour éliminer de l'eau ainsi que le chloroforme qui s'évapore facilement dans l'air, ensuite le broyer pour avoir une bonne dispersion du matériau dans le KBr.
- 4- Fabrication des pastilles : on réalise des pastilles circulaires puis ces dernières sont mises sous une plaquette spécialement destinée à l'appareil IR (montage en transmission sur la figure III.4).



Figure III.4 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier
(Perkin Elmer 2000, UMET Lille 1).

Pour caractériser les composites à base du PLA 4043D, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier de type Cary 640 FTIR–Agilent technologie (Figure III.5), qui permet l'analyse des composites et l'identification des changements dans la structure des chaînes macromoléculaires lors du vieillissement du matériau. L'analyse de l'échantillon repose sur la réflexion totale atténuée appelée ATR (Attenuated Total Reflection). Le principe consiste à faire subir au faisceau infrarouge une série de réflexions internes totales à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, transparent dans l'infrarouge et doté d'un indice de réfraction élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...), généralement supérieur à celui de l'échantillon.



Figure III.5 : Spectromètre à TF de type Cary 640 FTIR. (LRM, Univ. Abou BekrBelkaid Tlemcen)

III.3.2. Analyse thermique

Les analyses DSC ont été enregistrées sur un calorimètre différentiel à balayage Q2000 de TA Instrument (Figure III.6), sous atmosphère inerte (azote), à une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les échantillons (5 à 7 mg) ont été placés dans des creusets en alumine. Après une première chauffe de -72 °C à 200 °C. Les échantillons ont été refroidis à -72 °C, puis chauffés à nouveau et les thermogrammes du second chauffage ont été enregistrés. La température de fusion (T_f) est déterminée à partir de la fin du pic endothermique de fusion, tandis que la température de cristallisation (T_c) correspond au minimum du pic exothermique observé. Le degré de cristallinité χ_c induit par l'irradiation, peut être évalué à partir du signal de flux de chaleur mesuré par analyse calorimétrique différentielle (DSC), en appliquant l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \quad (\text{III.2})$$

ΔH_f représente l'enthalpie de fusion de l'échantillon irradié, ΔH_c est l'enthalpie de cristallisation et ΔH_f^0 représente la valeur correspondante pour un PLA 100 % cristallin ($\Delta H_f^0 = 93,1 \text{ J/g}$).



Figure III.6 : Appareil de DSC TA Q2000 (LRM, Univ. Abou BekrBelkaid Tlemcen)

Un calorimètre DSC à flux de chaleur, est équipé d'un four unique comportant deux plots sur lesquels sont placés les creusets des échantillons et celui de la référence (Figure III.7). La différence de température entre les deux creusets est mesurée et transformée en flux de chaleur par rapport à la loi d'Ohm :

$$\phi = \frac{\Delta T}{R} \quad (\text{III.3})$$

Où ϕ est le flux de chaleur différentiel, ΔT la différence de température entre la référence et l'échantillon et R la résistance thermique du disque thermoélectrique supportant les creusets.

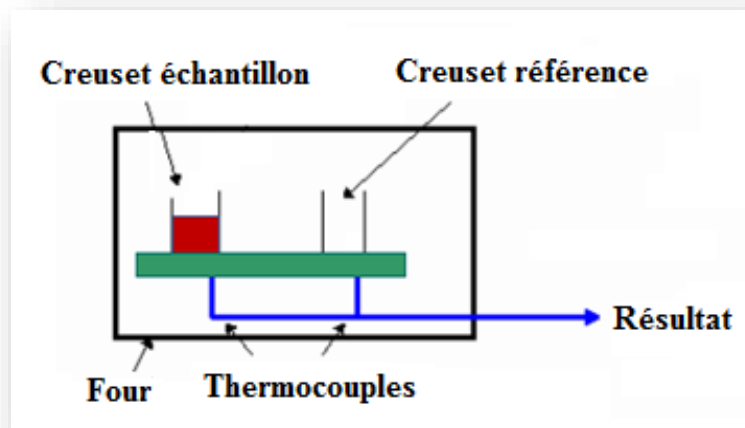


Figure Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document..7 : Schéma d'une coupe transversale de la cellule d'un appareil de DSC à flux de chaleur

La figure ci-dessous montre un exemple d'analyse DSC des échantillons PLA 4042D ayant subi un premier balayage en température à $+10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, de 35°C à 220°C [65]. Ils ont ensuite subi un refroidissement suivi d'une seconde chauffe à $\pm 10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ ou à $\pm 2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les thermogrammes des deux PLAs obtenus pour une première chauffe à $+10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, un refroidissement à $-2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et une seconde chauffe à $+2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, permet de mieux observer les aptitudes à la cristallisation, ils sont représentés sur la figure III.8 [65].

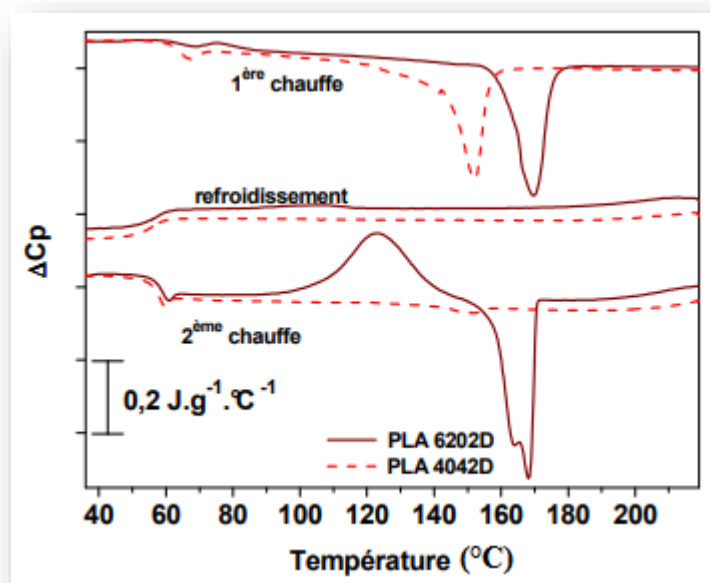


Figure III.8 : Thermogrammes des PLA 4042D et 6202D en granulés obtenus lors d'une analyse DSC en trois cycles (chauffage à $+10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, refroidissement à $-2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ et chauffage à $+2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [65]

Le thermogramme de refroidissement dans cette étude, a montré une T_g égale à 56°C pour le grade PLA 4042D. Aucune cristallisation n'est observée à $-10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. En revanche, un faible signal exothermique, également non visible, est détecté vers 107°C sur le thermogramme mais visibles à $-2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Aucun signal de cristallisation froide n'est ensuite détecté lors de la seconde chauffe pour le PLA 4042D quelle que soit la vitesse. Son signal endothermique à 150°C est donc minime. Une enthalpie de fusion différente de -1 J.g^{-1} est tout de même mesurée pour la chauffe à $+2^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. L'enthalpie de fusion égale à $-1,8 \text{ J.g}^{-1}$, est du même ordre de grandeur que l'enthalpie de cristallisation froide définie juste avant. Le comportement différent de cristallisation des PLAs est également observable par la forme du signal de fusion. Celui du 4042D montre un signal simple à 150°C [65].

III.3.3. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

La technique chromatographique à perméation de gel (Figure II.9) est utilisée pour étudier la dégradation du PLA, elle nous permet de déterminer les masses molaires moyennes en nombre et en poids des films PLA avant et après exposition aux UV. Cependant, la longueur de chaîne est un paramètre jouant un rôle essentiel pour le changement des propriétés des polymères ; par conséquent, dans cette étude, l'évolution de la masse moléculaire constitue une sonde appropriée pour évaluer l'effet de la dégradation [66].



Figure III.9 : Chromatographe à Perméation de Gel (UMET, Université de Lille 1)

Les masses moléculaires moyennes en poids et en nombre (M_w et M_n , respectivement) ainsi que la distribution des masses moléculaires (M_w/M_n) des deux films PLA ont été suivies en fonction des doses UV. Typiquement, un film PLA de 50 mg était dissous dans 5 ml de tétrahydrofurane (THF). La solution était agitée pendant deux jours afin d'obtenir un mélange homogène et une dissolution complète du polymère. Elle est ensuite filtrée sur un filtre résistant au THF avec un diamètre de pores de 0,45 μm (polytétrafluoroéthylène hydrophobe, PTFE). Après filtration, la solution est passée dans le système GPC. Ces mesures sont étalonnées à l'aide d'un étalon en polystyrène à distribution étroite.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (\text{III.4})$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (\text{III.5})$$

III.3.4. Traction uniaxiale

Des échantillons PLA de forme rectangulaire sont découpés à partir de films de 100 et 200 μm d'épaisseur dont les dimensions effectives de l'échantillon sont de $24 \times 5 \times 0,1 \text{ mm}^3$. Ces échantillons ont été testés dans une tréfileuse Versa Test (MECMESIN) (Figure III.10), équipée d'un dynamomètre avancé (AFG) de 100 N possédant une résolution de 0,02 N, en utilisant des vitesses de traverse de 12, 20, 25 et 50 mm/min à température ambiante (20 °C). Huit mesures indépendantes ont été effectuées ; avant et après irradiation ; les résultats

présentés dans ce travail représentent des valeurs moyennes. La courbe contrainte – déformation jusqu'à la rupture de l'échantillon donne différentes valeurs correspondant à des propriétés mécaniques tels que le module de Young, la limite d'élasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture.



Figure III.10 : Machine de traction Versa Test MECMESIN (UMET, Université de Lille 1)

La contrainte détermine l'intensité avec laquelle les atomes du matériau sont écartés les uns des autres ou comprimés les uns sur les autres. Les contraintes sont calculées en considérant que l'éprouvette se déforme à volume constant. Les elongations λ sont issues du rapport des longueurs l/l_0 . La contrainte est déterminée en fonction de l'elongation, pour chaque échantillon, en prenant une moyenne des essais pour chaque dose d'irradiation UV. La contrainte et la déformation sont calculées à partir des relations suivantes (équations III.6) :

$$\sigma = \frac{F}{S} ; \varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{III.6})$$

Le module de Young est obtenu à partir de la pente à l'état initial des courbes contrainte – elongation en utilisant la relation :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{III.7})$$

III.3.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique d'analyse thermique usagée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux lorsqu'ils sont déformés sous une contrainte périodique. Cette technique est souvent utilisée pour déterminer le comportement viscoélastique des polymères, des composites et d'autres matériaux.

Les propriétés mécaniques dynamiques des films PLA vierges et irradiés ont été mesurées, en fonction de la température entre 20 °C et 160 °C, à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (DMA Q800, TA instrument) (Figure II.11) en mode tension. Les mesures ont été effectuées sur des films de dimensions 10 x 6 x 0,1 mm³ à une fréquence de 1 Hz et à une vitesse de chauffage de 3 °C/min. La Q800 possède une force ultra-sensible idéale pour les films, fibres et matériaux à faible rigidité allant de 0,0001 à 18 N, un Kit de serrage de tension de film / fibre et aussi un logiciel de superposition temps – température.

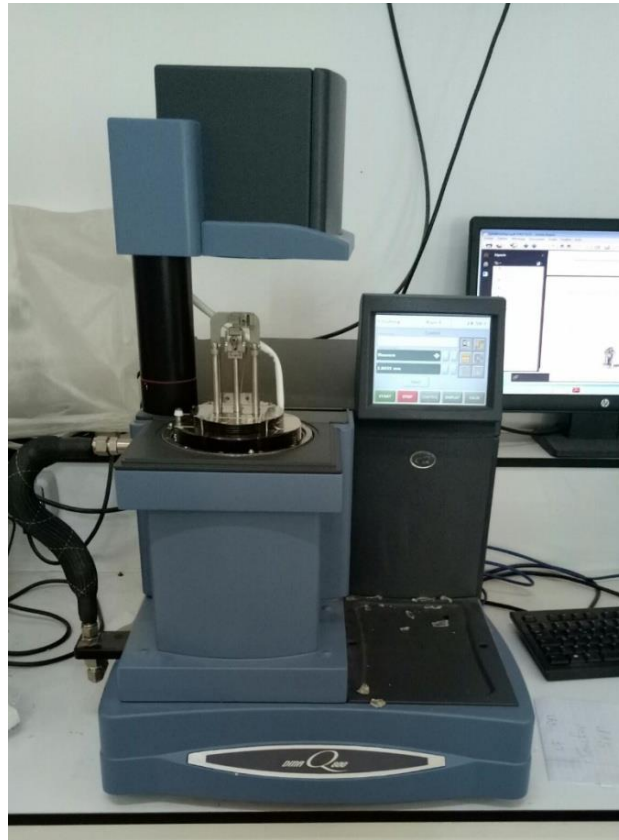


Figure III.11 : Analyse mécanique dynamique Q800
(LRM, Univ. Abou Bekr Belkaid Tlemcen)

La DMA mesure les propriétés mécaniques des matériaux en appliquant une force oscillante à un échantillon et en mesurant sa réponse. Elle permet de déterminer les propriétés de rigidité et d'amortissement du matériau, qui sont exprimées respectivement par le module de stockage E' donnant la réponse élastique et le module de perte E'' donnant la réponse visqueuse. La DMA permet également de mesurer le rapport entre le module de perte et le module de stockage nommé $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$, ce facteur donne des informations sur les caractéristiques d'amortissement du matériau. Ces informations sont particulièrement précieuses pour le développement et le contrôle qualité des polymères et des composites utilisés dans un large éventail d'applications.

III.3.6. Rhéologie à l'état fondu

La rhéologie est une méthode d'analyse qui permet d'accéder à des informations détaillées sur le comportement, la structure interne et la texture des matériaux. Elle est principalement employée pour caractériser les propriétés d'écoulement et de déformation [67, 68], et se montre particulièrement adaptée à l'étude des matériaux viscoélastiques, tels que les polymères. Cette technique permet, entre autres, de distinguer les composantes visqueuse et élastique de la réponse mécanique du matériau, offrant ainsi une compréhension fine de son comportement sous différentes sollicitations.

L'élasticité correspond à la capacité d'un matériau à stocker de l'énergie lorsqu'il subit une déformation, puis à restituer intégralement cette énergie lorsqu'il retrouve sa forme initiale après suppression de la contrainte appliquée. Ce comportement peut être simplifié comme l'aptitude d'un matériau à recouvrer sa géométrie d'origine après une sollicitation mécanique. Le comportement d'un solide parfaitement élastique est régi par la loi de Hooke (relation III.3), selon laquelle la contrainte est proportionnelle à la déformation induite, avec une réponse immédiate. Lors du déchargement, aucune déformation permanente n'est observée, et l'énergie mécanique emmagasinée est totalement restituée.

$$\tau = G \gamma \quad (\text{III.8})$$

La viscosité décrit la résistance d'un matériau à l'écoulement et reflète sa capacité à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur lors de sa déformation. Contrairement aux matériaux élastiques, dont le comportement est régi par la loi de Hooke, les fluides visqueux obéissent à la loi de Newton (relation III.4), selon laquelle la contrainte appliquée est

proportionnelle au taux de déformation (ou vitesse de cisaillement). Dans ce cas, l'application d'une contrainte engendre une déformation permanente, et l'énergie mécanique fournie est entièrement dissipée, sans restitution une fois la sollicitation levée.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\varepsilon} \quad (\text{III.9})$$

La viscosité dynamique complexe η^* représente la résistance globale d'un matériau à l'écoulement sous une sollicitation oscillatoire, en fonction de la fréquence ou de la vitesse de cisaillement. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$\eta^* = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega) \quad (\text{III.10})$$

où découlent les relations :

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (\text{III.11})$$

$$\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (\text{III.12})$$

Où : la viscosité dynamique correspond à la partie réelle, et la viscosité élastique correspond à la partie imaginaire

$\eta'(\omega)$ est la partie réelle, $\eta''(\omega)$ est la partie imaginaire de la viscosité dynamique complexe [69, 70].

Un exemple d'analyse rhéologique à l'état fondu des échantillons PLA 4042D est donné sur la figure III.12 [71]. Les courbes de viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence, enregistrées lors des premiers et seconds balayages, sont présentées pour des températures suivantes : 160, 170, 180 et 200 °C [71]. À 160 °C, les valeurs de η^* mesurées lors du second balayage sont quasiment superposables à celles obtenues lors du premier, indiquant une bonne stabilité du matériau à cette température. En revanche, à des températures plus élevées, une diminution notable de la viscosité complexe est observée après le premier passage, traduisant une dégradation thermique partielle ou une modification de la structure moléculaire du matériau sous l'effet de la température.

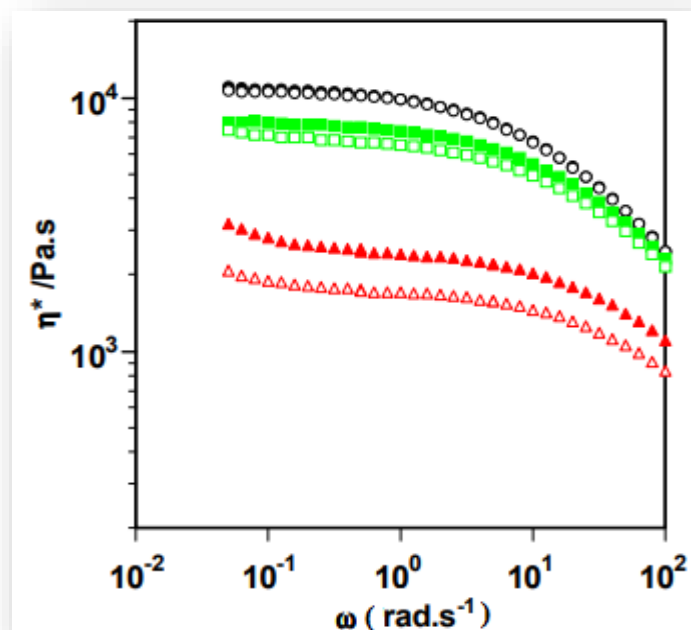


Figure III.12 : Viscosité complexe en fréquence à 160 (●), 170 (■), 180 (▲) °C et 200 (Δ)°C, sous air, pour le PLA 4042D 1^{er} balayage (symboles pleins) et 2^{ème} balayage (symboles vides) [71].

La diminution de la viscosité complexe reflète une réduction de la masse molaire, généralement attribuée à la dégradation thermique du polymère. Cette évolution a été confirmée par des analyses de chromatographie par perméation de gel (GPC), rapportées dans la littérature, sur des échantillons de PLA maintenus à des températures supérieures à 180 °C pendant des durées variables.[72]. Elle met également en évidence une réduction des masses molaires après le traitement thermique.

La variation du module de conservation (Figure III.13) met en évidence l'apparition d'un plateau à basses fréquences, lequel s'étend progressivement vers les hautes fréquences à mesure que la température augmente. Ce comportement, déjà observé pour le PLA dans des études antérieures, est caractéristique d'une modification de la structure viscoélastique du matériau.[73], est attribué à des chaînes de haute masse moléculaire issues de réactions de transesterifications intramoléculaires résultant également de la dégradation thermique. Ces transesterifications intramoléculaires mènent à des oligomères cycliques qui simultanément se recombinent avec les polyesters linéaires par réactions d'insertion. Une étude confirme que la dégradation du PLA est visible sur les données rhéologiques à basses fréquences, obtenues à l'état fondu. Elle précise que la dégradation est nettement plus visible sur les modules élastiques que sur les modules de perte [71].

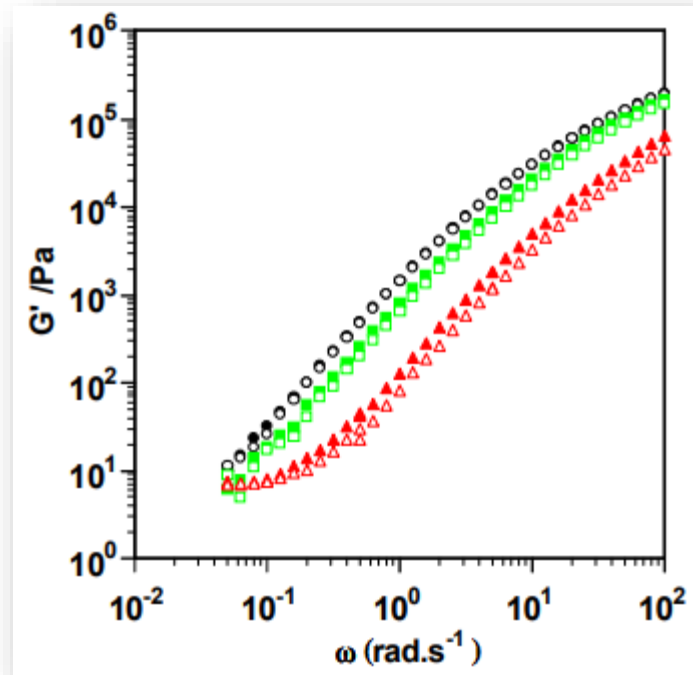


Figure III.13 : Évolution du module élastique en fonction de la fréquence pour le PLA 4042D à 160 (●), 170 (■) et 180 (▲) °C - 1^{er} balayage (symboles pleins) et 2^{ème} balayage (symboles vides) [71].

Les résultats rhéologiques du PLA 4043D seront discutés dans le chapitre suivant. Les mesures en rhéologie à l'état fondu sont réalisées avec un rhéomètre de type Discovery Hybride (Discovery Hybrid HR- 2) de TA Instruments (Figure III.14).



Figure III.14 : Rhéomètre Discovery

L'échantillon est soumis à une déformation oscillatoire contrôlée, tandis que la contrainte résultante est mesurée en temps réel. Le dispositif utilise des plateaux parallèles de 8 mm de diamètre, séparés par un entrefer d'environ 1 mm. Les essais sont réalisés à une température de 180 °C, légèrement supérieure à la température de fusion du PLA, afin de garantir l'état fondu du matériau. Placé entre les plateaux, l'échantillon subit un cisaillement oscillatoire de type rotationnel. Un balayage en fréquence, compris entre 0,1 et 600 rad/s, est effectué pour évaluer le comportement viscoélastique du matériau sur une large gamme de sollicitations.

Chapitre IV

Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la caractérisation de PLA et ses composites irradiés par une source de lumière ultraviolette. Dans une première partie, nous discuterons les résultats obtenus par une analyse calorimétrique différentielle effectuée sur le PLA 4042D. Une étude statique des échantillons sera entamée en utilisant une traction simple. L'analyse mécanique dynamique fait aussi partie de cette étude pour mieux illustrer les propriétés mécaniques de ce matériau.

La deuxième partie sera consacrée à une caractérisation des composites PLA/fibres naturelles exposés à différentes doses de lumière UV. Nous présenterons les résultats obtenus par une analyse effectuée avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et la DSC. La caractérisation rhéologique à l'état fondu est utilisée afin de mieux comprendre l'effet de la température sur les propriétés viscoélastiques du matériau composite biodégradable.

Partie IV.1 : Comportement thermique et mécanique du PLA 4042D

Dans cette partie nous allons aborder les propriétés thermiques et mécaniques du PLA 4042D. Nous allons présenter tout d'abord la variation de flux de chaleur en fonction de la température, afin de pouvoir déterminer les différents paramètres thermiques. Enfin, la discussion des résultats mécaniques après exposition des échantillons PLA 4042D aux différentes doses UV.

IV.1.1. Propriétés thermiques

Les résultats obtenus par la technique thermique DSC sur des échantillons PLA de même grade 4042D sont représentées sur la figure IV.1, les propriétés caractéristiques sont récapitulées sur le tableau IV.1. Les caractéristiques thermiques ; la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c), l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c), la température de fusion (T_m) et l'enthalpie de fusion (ΔH_m) ont été déterminées à partir du deuxième cycle de chauffage en utilisant une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

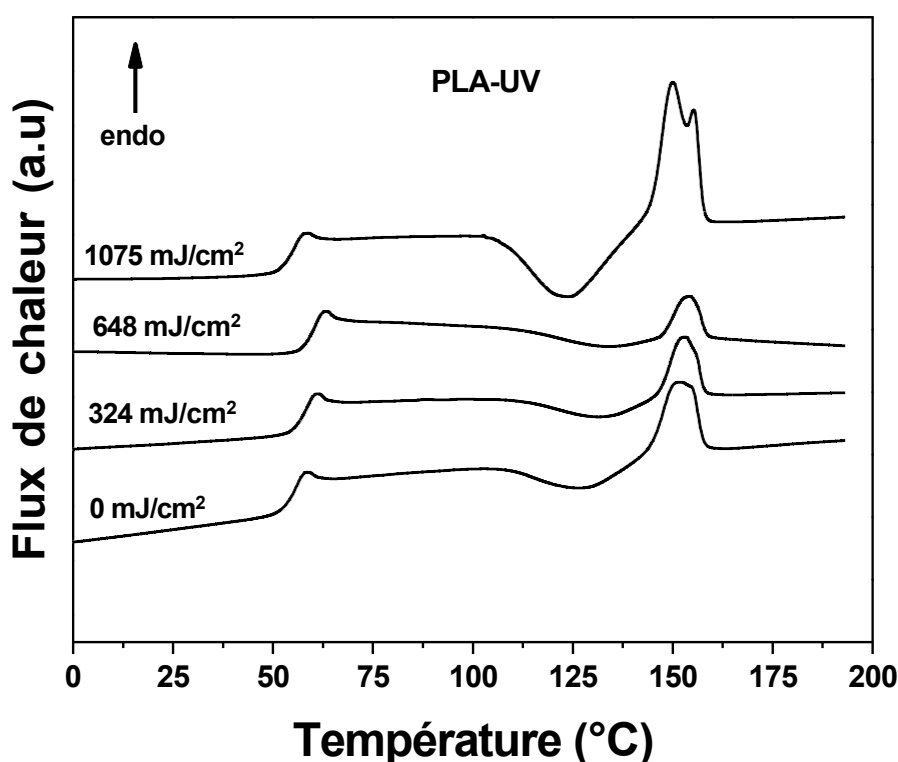


Figure IV.1 : Thermogrammes DSC des films PLA-UV irradiés à différentes doses UV.

L'enthalpie de cristallisation à froid du PLA augmente avec l'augmentation de la dose de rayonnement (Figure IV.1). Ceci peut probablement être attribué à la dégradation induite par le rayonnement des chaînes de PLA, qui pourraient se réorganiser plus facilement.

La température de cristallisation à froide T_c augmente puis elle descend à cause de la recombinaison des chaînes. La température de fusion T_f diminue, ce qui montre qu'il y a une rigidité. La diminution de la T_g peut être due à la mobilité des chaînes donc la dégradation.

Tableau IV.1 : Propriétés caractéristiques du PLA.

Doses (mJ/cm ²)	T _g (°C)	T _c (°C)	ΔH _c (J/mol)	T _f (°C)	ΔH _f (J/mol)
00	60.41	134.23	1.587	153.61	1.706
324	58.93	132.53	6.094	153.01	4.425
648	60.65	132.49	3.345	154.32	3.007
1075	55.38	124.49	18.86	149.90	12.19
				155.06	

Le degré de cristallinité (χ_c) des échantillons de PLA a été calculé à l'aide de l'équation (IV.1). Dans le cas des UV, χ_c a une valeur inférieure à 2 % indiquant que l'échantillon est parfaitement amorphe jusqu'à la dose de 648 mJ/cm², au-delà de laquelle il monte rapidement à 7 % pour la dose de 1 075 mJ/cm² [74].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \quad (IV.1)$$

La réduction de la masse molaire favorise la mobilité des chaînes macromoléculaires, conduisant à une augmentation du taux de cristallinité X_c déterminé par DSC. Ces modifications structurales se traduisent mécaniquement par une augmentation du module d'Young et une diminution de la contrainte et de l'allongement à rupture.

Tableau IV.2 : Taux de cristallinité du PLA.

Doses (mJ/cm ²)	00	324	648	1075
χ_c	0.1	1.7	0.3	7.1

IV.1.2. Masses molaires moyennes

La scission de la chaîne principale des polymères à longue chaîne doit être distinguée de la dépolymérisation, bien que chacune de ces deux implique une réduction de la masse moléculaire moyenne et une modification correspondante des propriétés physiques. Les conditions de la scission de la chaîne principale impliquent une distribution aléatoire le long de la longueur moléculaire, de sorte que, quelle que soit la distribution initiale des masses moléculaires, elle tend rapidement vers une distribution aléatoire, la moyenne pondérale M_w étant deux à trois fois supérieure à la moyenne numérique M_n [75].

La figure IV.2 représente la masse moléculaire moyenne en nombre et en poids (M_n et M_w) respectivement des échantillons de PLA-UV irradiés sous UV en fonction de la dose de rayonnement. Les deux masses moléculaires M_w et M_n chutent jusqu'à la dose 5700 mJ/cm² au-delà de laquelle M_w augmente de plus de 9000 mJ/cm² tandis que M_n reste au moins constant avec la quantité d'UV [76].

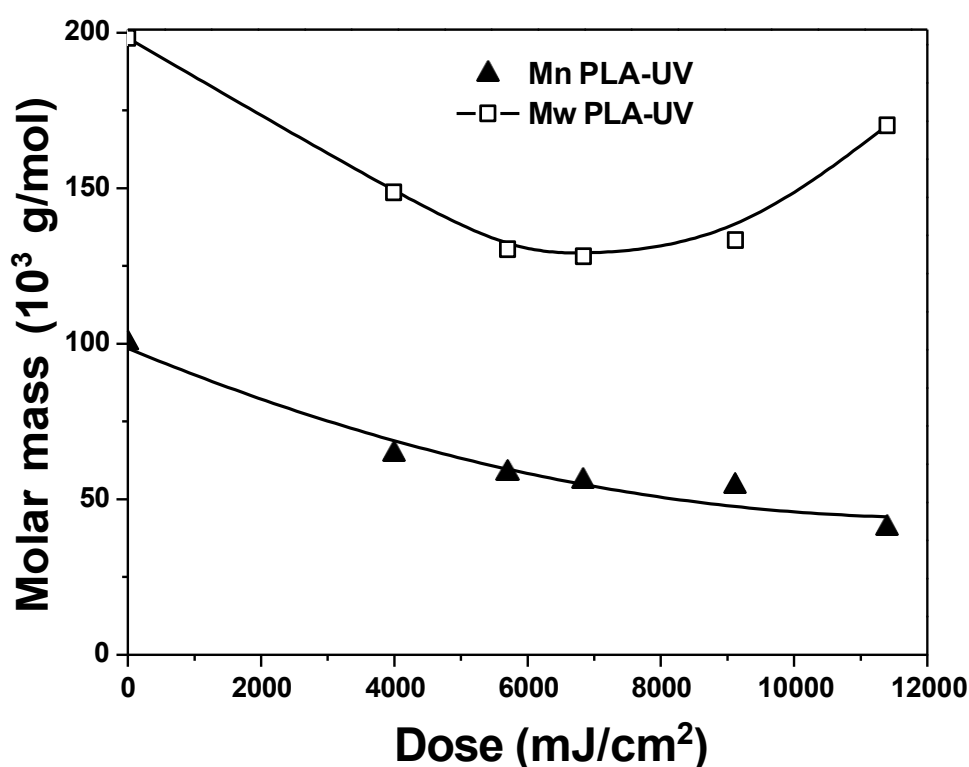


Figure IV.2 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre et en poids en fonction de la dose

Nous remarquons une perte de masse d'environ 15 % en M_n et M_w . Les résultats montrent une diminution de la masse moléculaire moyenne avec l'augmentation de la dose de rayonnement. Ce type d'irradiation provoque une chute de masse due éventuellement à la scission et recombinaison de chaînes après la dose 5700mJ/cm². Ce résultat a été également confirmé dans les travaux de Mansouri et al. [37].

L'augmentation de la masse moléculaire dans le cas des UV est due à la nature sélective du rayonnement UV. En revanche, pour d'autres rayonnements, la nature aléatoire produit beaucoup plus de radicaux libres. Par conséquent, la recombinaison des chaînes est beaucoup plus favorable lorsque la stabilité du module est acquise.

La figure IV.3 montre une forte augmentation de la polydispersité du PLA en fonction de la dose de rayonnement donnant des valeurs autour de 4,19 pour le PLA-UV à partir de 9000 mJ/cm², bien au-dessus de 2, ce qui représente une raison supplémentaire pour confirmer l'occurrence de la scission de chaîne, ce qui est en bon accord avec les travaux de Charlesby [77].

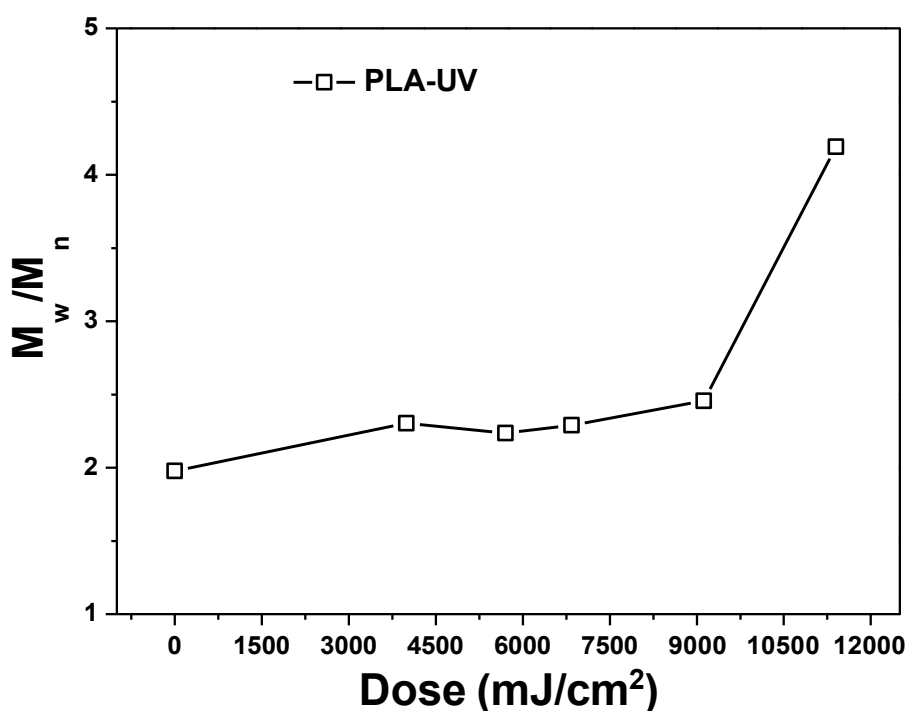


Figure IV.3 : Evolution de l'indice de polydispersité des échantillons PLA-UV en poids en fonction de la dose

Le nombre de scissions de chaînes, qui indique le nombre moyen de liaisons dissociées résultant du photo-clivage dans la scission de la chaîne principale, est exprimé par l'équation ci-dessous [78] pour estimer le taux de scissions S , donné en mol/kg,

$$s(D) = \frac{1}{M_n(D)} - \frac{1}{M_n(0)} \quad (\text{IV.2})$$

Où $M_n(0)$ est la masse molaire de l'échantillon initial et $M_n(D)$ est la masse molaire de l'échantillon vieilli après une exposition à une irradiation UV.

La figure IV.4 montre l'augmentation du nombre moyen de scissions dans la chaîne PLA en fonction de la dose d'irradiation. Comme on le voit sur cette figure, le nombre de scissions augmente approximativement avec la dose d'irradiation. Par conséquent, le photon absorbé contribue à la scission de la chaîne principale.

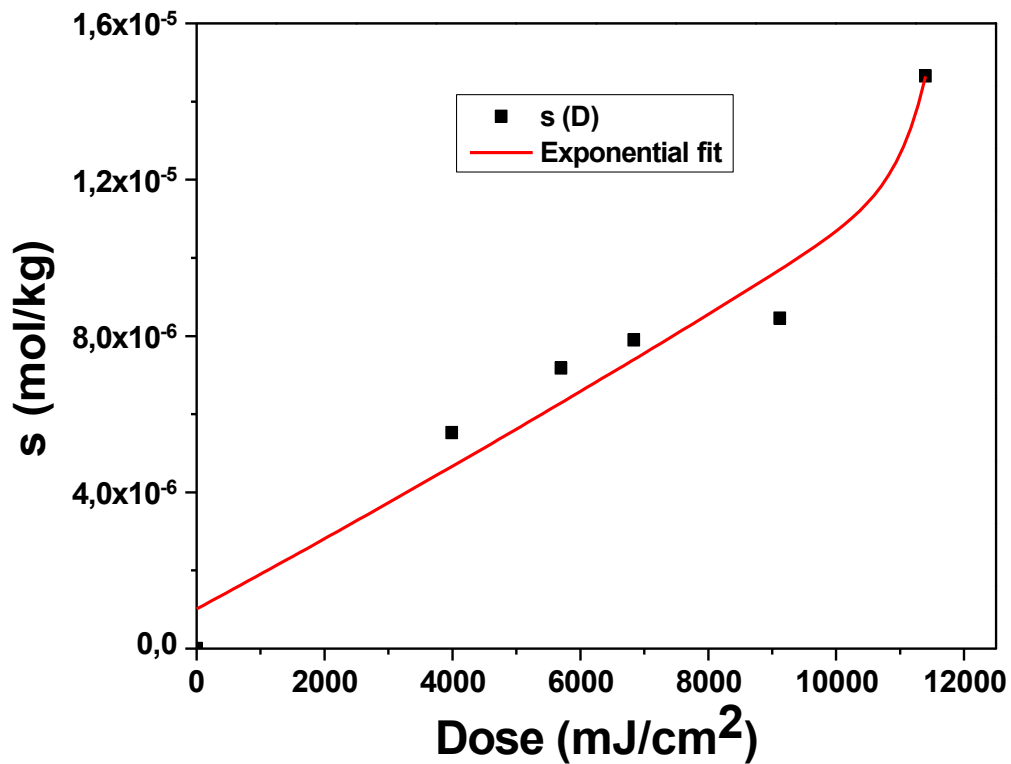


Figure IV.4 : Evolution du nombre de scissions de la chaîne principale du PLA Irradié en fonction de la dose d'irradiation

IV.1.3. Propriétés mécaniques en traction

Dans un premier temps, on commence par l'étude des systèmes non irradiés où les propriétés mécaniques du PLA sont investies. La figure IV.5 (a et b) montre les courbes contrainte – déformation des PLA vierges d'épaisseurs 100 μ m (PLA100) et 200 μ m (PLA200) en fonction de la vitesse d'étirement à la température 20°C.

Les deux types d'échantillon PLA présentent une ductilité pour la vitesse 12 mm/min avec une contrainte à la rupture de même ordre (54 MPa) et une déformation à la rupture plus prononcée pour le PLA100 ($\epsilon = 0.27$). Avec l'augmentation de la vitesse dans les deux PLA, le plateau plastique diminue et la contrainte au seuil augmente. Les courbes ne montrent pas de durcissement avant la rupture, caractérisant la haute cristallinité induite par la vitesse de déformation pour les deux systèmes et pour toutes les vitesses.

Selon les conditions de sollicitation, un même matériau peut présenter une rupture de nature fragile ou ductile. Une rupture fragile se produit dans le domaine de déformation élastique, sans déformation plastique préalable, et se caractérise par une contrainte critique appelée résistance à la rupture fragile σ_B . En revanche, une rupture ductile intervient après une phase de déformation plastique, et elle est associée à une contrainte d'écoulement σ_y , traduisant le début de l'écoulement plastique du matériau.

Dans le cas du PLA100, le comportement est ductile pour la vitesse 12 mm/min et tend vers un comportement semi-ductile pour la vitesse 75mm/min. Cette ductilité lui permet de supporter une déformation plastique sous l'effet d'une contrainte de traction. Elle permet aux matériaux d'absorber l'énergie au cours de la déformation, assurant ainsi la sécurité et la flexibilité des structures. Pour le PLA200, le matériau est semi-ductile jusqu'à la vitesse 25 mm/min et il devient fragile à 50 mm/min. La vitesse de sollicitation élevée ne laisse pas aux chaînes polymères le temps de se réorienter et de glisser, ce qui conduit à une rupture franche. Inversement, une vitesse lente permet une réorientation des chaînes, favorisant la ductilité et la formation de microcavités, caractéristiques d'un comportement moins fragile.

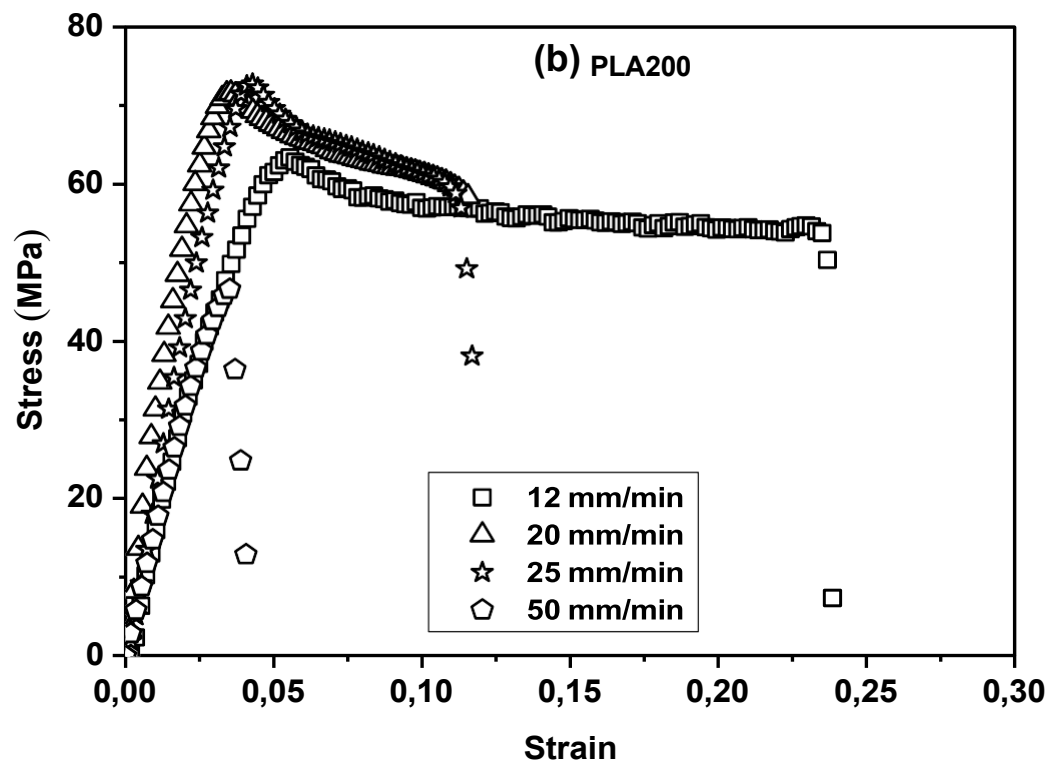
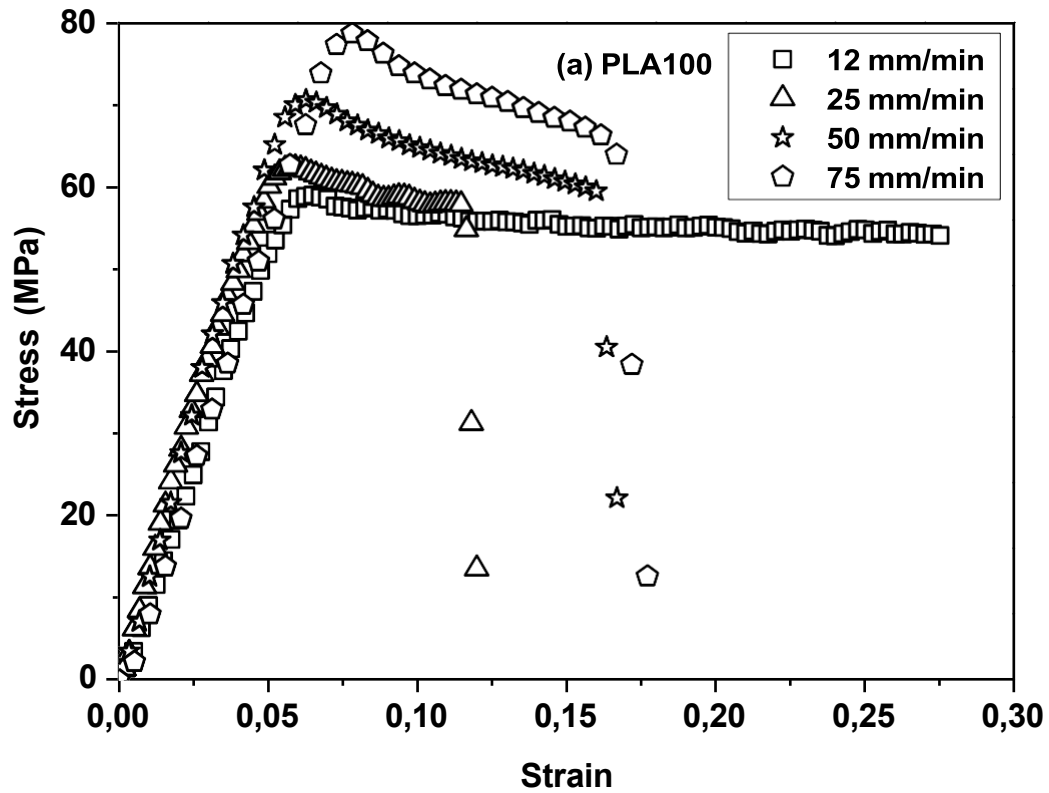


Figure IV.5 : Evolution de la contrainte en fonction de la déformation des films PLA 4042D :

(a) PLA100 et (b) PLA200

La figure IV.6 montre l'évolution du module de Young en fonction de la vitesse de déformation pour les PLA100 et PLA200. Pour toutes les vitesses étudiées, les modules du PLA200 sont plus grands que ceux du PLA100. Pour la vitesse 12 mm/min, le module est de 1645 MPa pour le PLA200 et de 1027 MPa pour le PLA100. Une valeur maximale du module est observée pour la même vitesse 25 mm/min, 1311MPa pour le PLA100 et 2540 MPa pour le PLA200.

Le matériau PLA100 passe du comportement ductile à un comportement semi-ductile caractérisé par une diminution du module. Le PLA200 quant à lui perd sa rigidité et se casse durant les tests de traction à partir de la vitesse 50 mm/min.

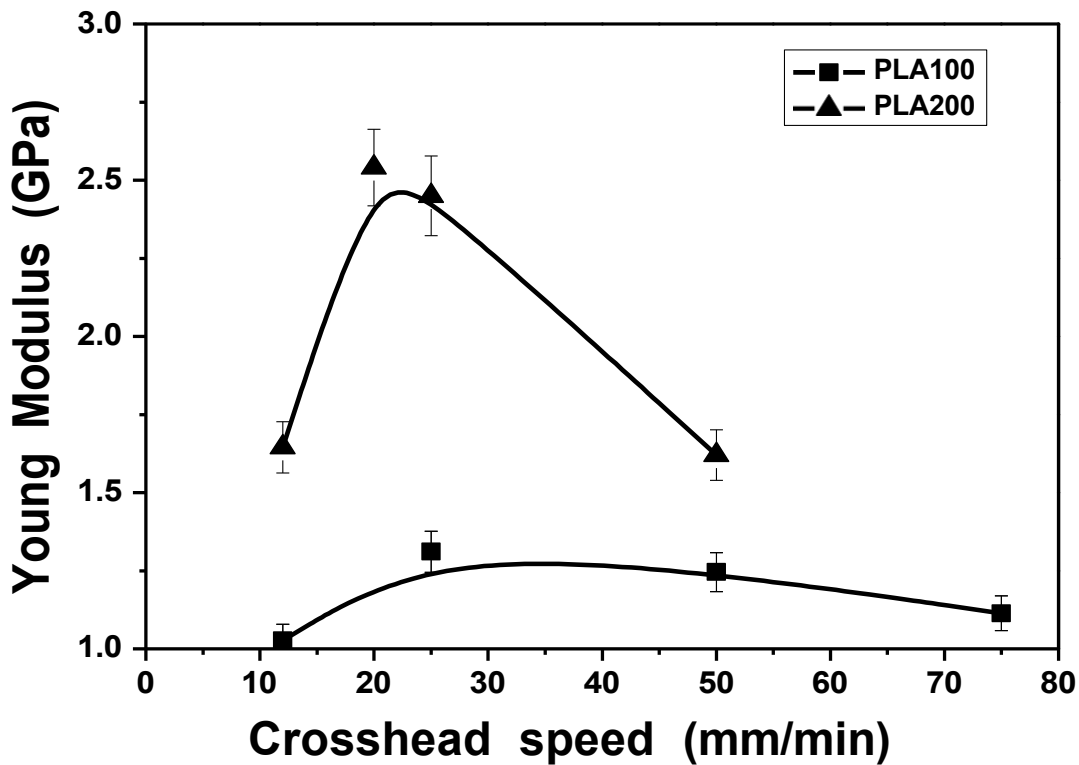


Figure IV.6 : Représentation du module de Young en fonction de la vitesse de déformation du PLA100 et PLA200.

La variation du module en fonction de la concentration des extrémités de chaînes est donnée par la relation ci-dessous.

$$E' = E'_{\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (\text{IV.3})$$

E' : Module de conservation (rigidité élastique).

M_n : Masse molaire moyenne en nombre.

Donc plus la masse molaire est faible, plus le nombre d'extrémités de chaînes est élevé. Ces extrémités créent du volume libre et des défauts structuraux, ce qui diminue la rigidité du matériau, ce qui est confirmé expérimentalement.

Le Tableau IV.3 récapitule les propriétés mécaniques des deux PLA comme la contrainte au seuil σ_y , la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ϵ_r .

Tableau IV.3 : Propriétés à la rupture du PLA de deux épaisseurs différentes

Vitesse (mm/min)	σ_y		σ_r		ϵ_r	
	100	200	100	200	100	200
12	61.74	63.5	57.29	52.6	0.27	0.15
20	/	74	/	61	/	0.07
25	64.89	66.3	57.24	55.16	0.11	0.07
50	67.86	/	57.85	46.64	0.15	0.03
75	74.1	/	64.67	/	0.16	/

Pour le PLA100, la contrainte au seuil augmente d'une manière monotone avec la vitesse, elle passe de 61.94 MPa à 74.1 MPa, où le système devient cassant. Dans le cas du PLA200, la contrainte au seuil présente un maximum pour la vitesse 20 mm/min et chute brusquement vers la vitesse 25 mm/min où l'échantillon devient aussi cassant.

La déformation à la rupture diminue jusqu'à une vitesse de 25 mm/min, puis se stabilise autour de 12% pour le PLA100 et environ 5% pour le PLA200. Le PLA100 présente un comportement ductile à une vitesse de 12 mm/min, qui évolue vers un état semi-ductile à 75 mm/min. En revanche, le PLA200 est ductile à 12 mm/min, mais perd cette ductilité dès 50 mm/min. De plus, une épaisseur de film de 100 μm confère une plus grande ductilité aux films PLA à faibles vitesses, qui diminue au-delà de 25 mm/min. Ce changement de comportement observé autour de la vitesse de 25 mm/min s'explique par une transition ductile-fragile du matériau [79].

Les échantillons PLA100 et PLA200, étirés avec la vitesse 12 mm/min qui est la limite minimale de la machine, montrent une meilleure ductilité. Nous proposons donc une étude de ces échantillons en fonction de différentes doses d'irradiation.

Les figures IV.7 (a et b), montrent les courbes contrainte déformation des PLA100 et PLA200 étirés à la vitesse 12mm/min pour différentes irradiation UV.

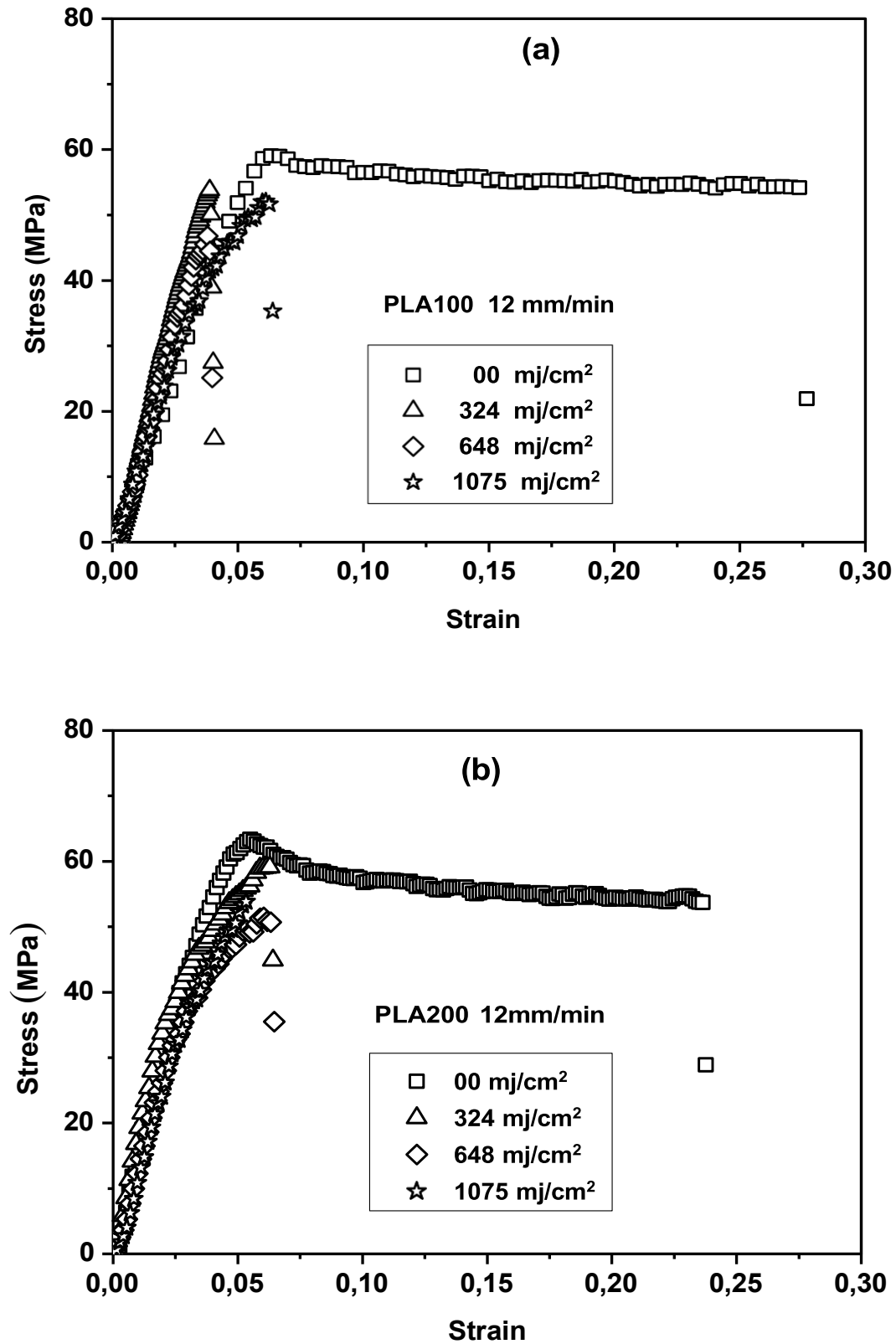


Figure IV.7 : Courbes contrainte – déformation des films PLA : (a) PLA100 et (b) PLA200 étirés à la vitesse 12 mm/min pour différentes irradiations UV.

Les deux échantillons, PLA100 et PLA200, montrent une ductilité à l'état vierge pour la température 20°C et la vitesse 12mm/min, et deviennent carrément rigide pour des doses supérieures à 324 mJ/cm². Le tableau IV.4 récapitule les différentes propriétés mécaniques des PLA100 et PLA200 irradiés sous rayonnement UV.

Tableau IV.4 : Propriétés mécaniques des PLA100 et PLA200 irradiés sous rayonnement UV

Dose	E		σ_y		σ_r		ϵ_r	
(mJ/cm ²)	100	200	100	200	100	200	100	200
0	1027	1645	70.1	67	63.4	54.4	0.11	0.21
324	1460	1512	/	/	53.4	53.5	0.038	0.061
648	1340	1462	64.89	/	47	60	0.038	0.072
1075	1200	1187	67.86	/	51	53	0.062	0.053
2150	1330	/	74.1	/	27	/	0.021	/

La Figure IV.8 illustre l'évolution du module d'élasticité des films PLA100-UV soumis à différentes doses d'irradiation UV. Pour ce type de rayonnement, on observe une chute brutale du module à faible dose d'irradiation (648 mJ/cm²), attribuable à la diminution de la masse moléculaire causée par la scission des chaînes polymériques. Par la suite, une augmentation du module est constatée, liée à la recombinaison des chaînes, un phénomène également rapporté dans la littérature scientifique [80,81].

La contrainte au seuil diminue avec la dose et le matériau passe directement de l'état semi-ductile à l'état fragile. Les différentes propriétés sont données sur le tableau IV.5 en fonction des doses d'irradiation UV.

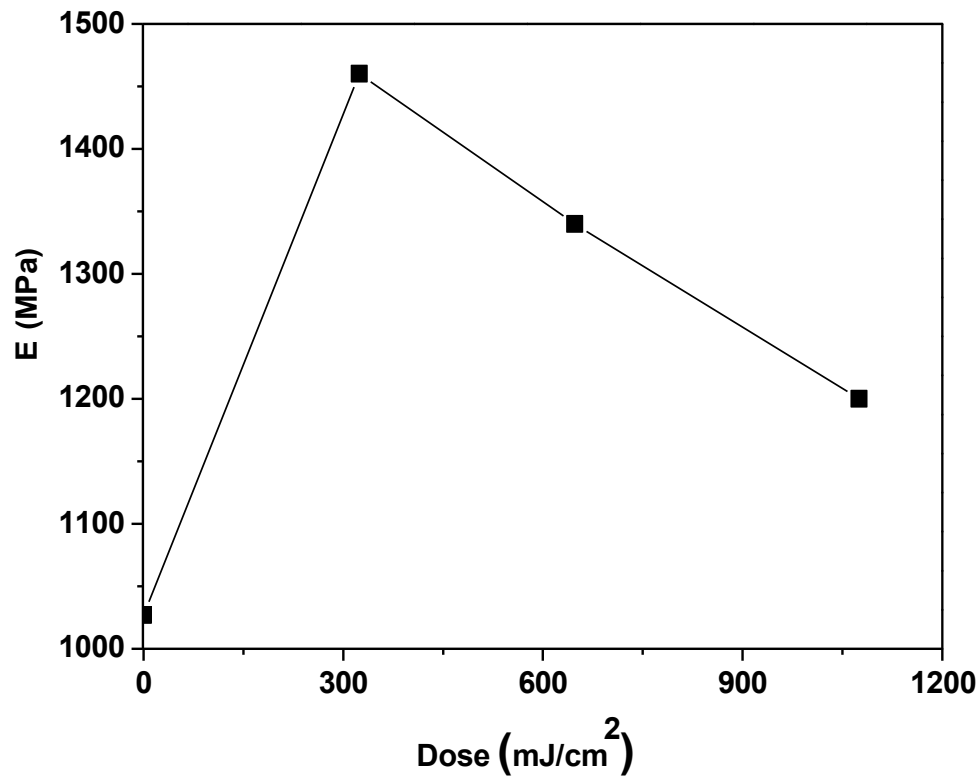


Figure IV.8 : Modules de Young du PLA100 irradié sous rayonnement UV en fonction de la dose des UV.

Le tableau IV.5 récapitule les valeurs de la contrainte au seuil σ_y et les propriétés à la rupture σ_r et ϵ_r . Dans le cas de l'UV, la déformation à la rupture chute avec l'augmentation de la dose jusqu'à environ 648 mJ/cm² due à la chute de masse moléculaire suivie d'une augmentation au-dessus de cette dose traduite par la recombinaison des chaînes. Ceci est en bon accord avec les travaux de Mansouri et al [37] pour les échantillons vieillis par des irradiations en bombardement électronique.

La diminution de la déformation à la rupture signifie que le polymère se rompt sous une contrainte faible et après une faible déformation, indiquant que les chaînes de polymère n'ont pas pu s'allonger de manière significative avant de céder, le matériau se comportant comme s'il était plus rigide et moins capable d'absorber l'énergie. Cette rupture survient souvent par un mécanisme de craquelage ou de fissuration, où le matériau ne montre pas d'allongement notable avant la rupture.

Tableau IV.5 : Propriétés mécaniques du PLA100-UV à 12mm/min.

Dose (mJ/cm ²)	E	σ_y	σ_r	ϵ_r
0	1027	70.1	63.4	0.11
324	1460	/	53.4	0.038
648	1340	/	47	0.038
1075	1200	/	51	0.062
2150	1330	/	27	0.021

IV.1.4. Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique DMA a été réalisée pour évaluer les effets des doses des irradiations sur les propriétés du PLA. Les courbes obtenues par DMA du PLA pur et du PLA irradié montrent l'évolution des modules de conservation en fonction de la température pour les systèmes (Figure IV.9). Le module vitreux du PLA100 non irradié est d'environ 1080 MPa. Dans le cas d'une irradiation par UV, le module diminue jusqu'à la valeur de 1000 MPa dû éventuellement à la perte de masse, puis augmente avec la dose jusqu'à 3000 MPa [80].

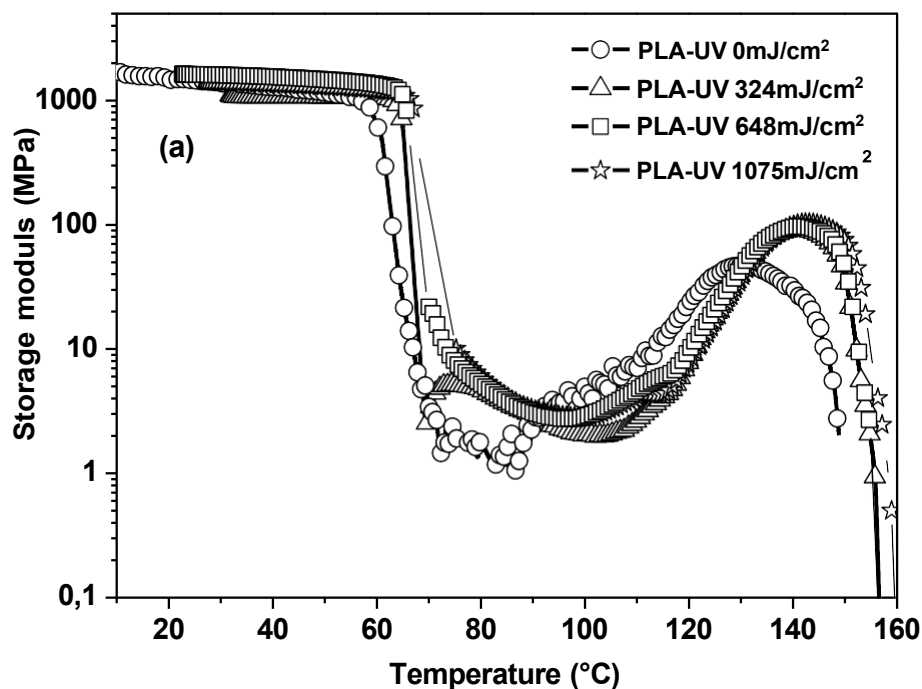


Figure IV.9: Variation du module de conservation des films PLA100 en fonction de la température

Le module diminue et se stabilise pour les doses supérieures, ceci a été confirmé par la traction uniaxiale [81] ou le module de Young a la même tendance. La chute brusque dans le cas de l'UV est due à la nature sélective de rayonnement UV. L'analyse GPC montre une chute de la masse autour d'une certaine dose caractéristique de l'ordre de 5000mJ/cm² suivi d'une augmentation de la masse caractérisant la recombinaison des chaines, ce qui a été confirmé aussi par les travaux de Mansouri et al [37].

Pour les analyses par les techniques de traction uniaxiale, DMA, et DSC, cette tendance a été observée par une chute de propriétés correspondantes, une chute suivie d'une montée et cela autour d'une dose bien au delà de 5000 mJ/cm². Cela peut être expliqué par le fait que la dose 648mJ/cm² peut être atteinte par une chute brusque de la masse. Les paramètres essentiels des systèmes sont donnés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Paramètres essentiels (E' , T_g , T_c) des systèmes .

Doses UV (mJ/cm ²)	00	324	648	1075
E' (MPa)	1393	1068	3250	2865
T_g (°C)	66.03	72.92	72.61	75.25
T_c (°C)	90	107	115	116

La figure IV.10 illustre la variation du module vitreux et du taux de cristallinité χ_c et le module vitreux en fonction de la dose UV. Le taux de cristallinité χ_c montre une augmentation rapide jusqu'à une valeur de 7% pour une dose de 1075 mJ/cm² après un plateau atteint pour les doses de 0 à 648 mJ/cm². Le module vitreux atteint son maximum pour une dose de 648 mJ/cm² puis montre une légère diminution.

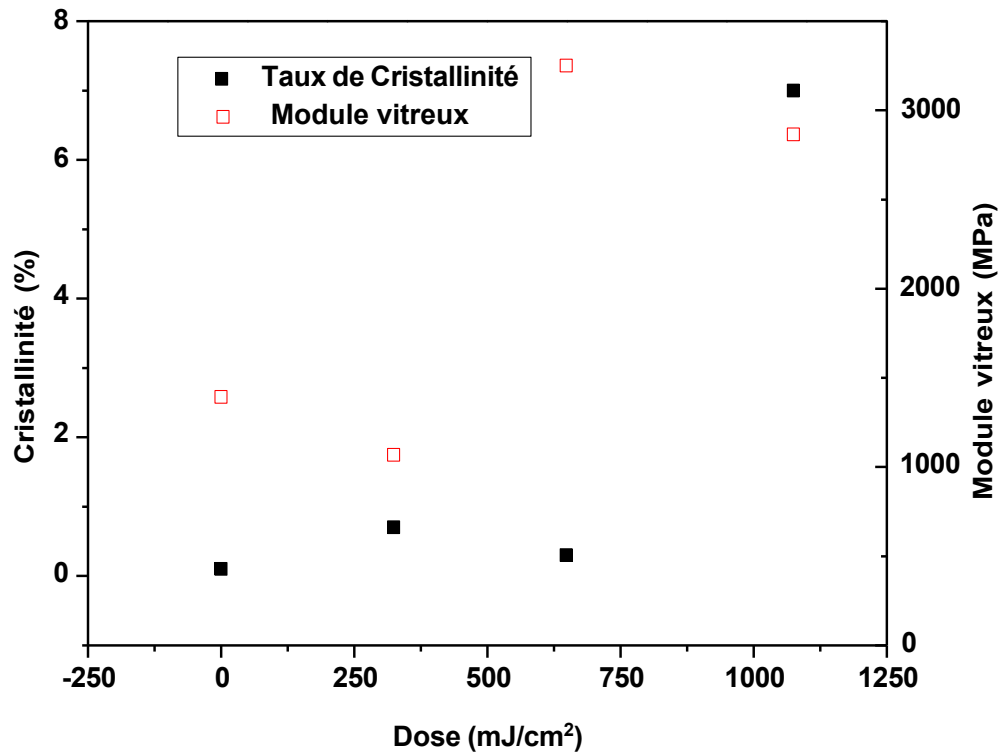


Figure IV.10: Variation du module vitreux et du taux de cristallinité χ_c en fonction de la dose UV.

Alors et au regard de l'importance majeure accordée aux polymères biodégradables PLA dans la vie quotidienne notamment à des fins agricoles et d'impression 3D, la présente étude a traité la dégradation des propriétés mécaniques et thermiques de ces matériaux. Tout au long de ce travail, différentes techniques d'analyse sont utilisées telles que: la traction, l'analyse mécanique dynamique et la calorimétrie différentielle à balayage ; pour étudier le comportement commun entre le PLA vierge et le PLA irradié avec des UV sélectifs, des tests de traction ont été réalisés sur des échantillons de PLA purs d'épaisseur de 100 μm et 200 μm , d'une part, et sur du PLA de 100 μm d'épaisseur irradié par différentes doses d'UV, d'autre part. Les résultats obtenus montrent une diminution du module de Young E et une transition de l'état ductile à l'état fragile. Cette modification des propriétés mécaniques est due à la scission des chaînes et à la recombinaison des radicaux libres.

Cependant, les deux techniques DMA et DSC ont été réalisées pour définir des comportements thermiques communs au PLA irradié aux UV d'un côté et de l'autre. Par conséquent, les résultats ont montré une variation similaire des propriétés thermiques se traduisant par une diminution de T_g , T_c et T_m en fonction des doses UV justifiées par la scission des chaînes.

Partie IV.2 : Comportement thermique et mécanique des composites à base du PLA 4043D

IV.2.1. Propriétés structurales

Les spectres IR du PLA sont illustrés sur la figure IV.11. Le PLA analysé se présente sous forme de film d'une épaisseur d'environ 100 μm . On distingue une bande à 3400 cm^{-1} qui est généralement associée aux vibrations d'étirement de groupes hydroxyle OH ou carbonyle C=O. Le groupe carbonyle, quant à lui, présente typiquement une bande d'absorption dans la région d'environ 1650 à 1750 cm^{-1} , selon le type de composé. La vibration harmonique du groupe carbonyle est donc plutôt repérée dans cette zone. Trois bandes de faible intensité sont présentes à 956, 860 et 756 cm^{-1} et qui correspondent à un étirement. Elles reflètent souvent les vibrations de l'ensemble du squelette du matériau, ce qui permet aux chercheurs d'en apprendre beaucoup sur la composition, la cristallinité ou l'organisation interne du polymère.

D'après la littérature [82-86] ; on observe un étirement symétrique de la liaison O–C–C–C autour de 1045 cm^{-1} , ainsi que d'autres bandes entre 1079 et 1181 cm^{-1} , et à 1269 cm^{-1} . Ces pics sont généralement attribués aux vibrations du groupe O–CH₂. De plus, il y a des bandes de déformation du groupe C–H à 1364, 1385 et 1454 cm^{-1} , qui correspondent aux vibrations de cisaillement et de déformation des groupements CH₂, aussi bien en mode symétrique qu'asymétrique. Ces caractéristiques spectrales sont typiques du PLA pur et permettent d'identifier ses groupes fonctionnels dans le spectre FTIR [87].

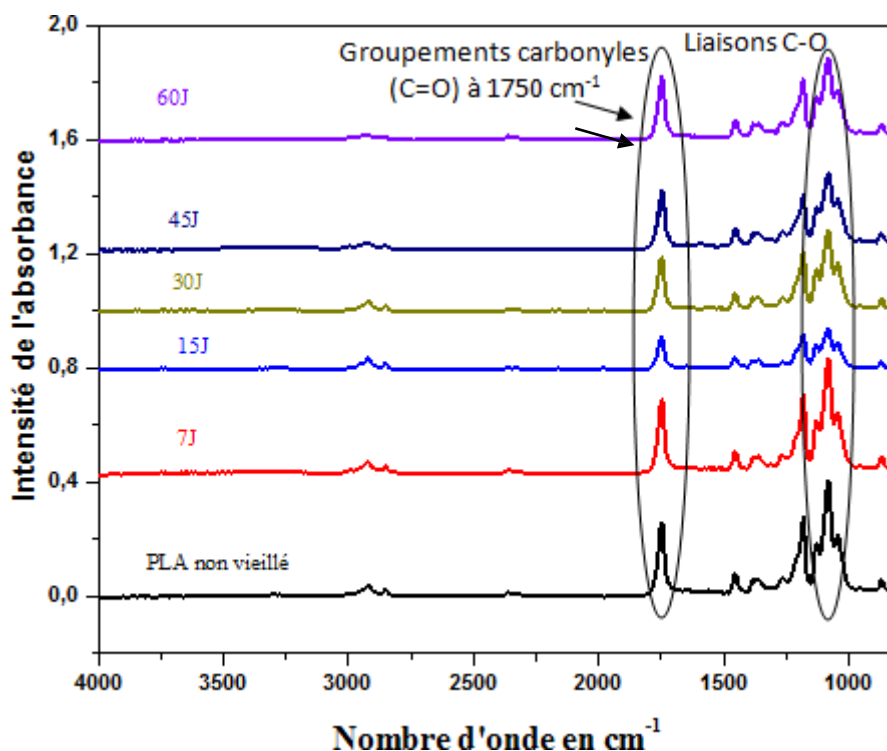


Figure IV.11 : L'absorbance en fonction du nombre d'ondes des échantillons PLA irradiés

La bande d'absorption autour de 2950 cm^{-1} dans le spectre IR après irradiation UV correspond généralement à la vibration d'étirement de la liaison C-H dans un groupement CH_2 . Cette région est caractéristique des liaisons C-H aliphatiques, et sa présence indique que ces groupes sont toujours présents dans la molécule après irradiation. [87].

La diminution de l'intensité d'absorption autour de 1750 cm^{-1} indique effectivement la présence ou la modification du groupe carbonyle C=O, ce qui peut refléter une réaction ou une transformation chimique. De plus, la présence du groupement vinyle $\text{CH}_2=\text{CH}$ dans la région $800\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$ notamment à 917 cm^{-1} , confirme la présence d'un double lien carbone – carbone non saturé [88,89]. La rupture des chaînes polymériques due à la dégradation est un phénomène courant qui peut entraîner divers changements dans les propriétés du matériau, comme une diminution de sa résistance ou de sa flexibilité.

Les spectres des composites à 15% Alfa (Figure IV.12) mettent en évidence des vibrations d'élongation, à la fois symétriques et asymétriques, des liaisons CH du groupe CH_2 , situées respectivement à 2850 et 2924 cm^{-1} . Ces pics sont typiques des vibrations des groupes

méthylène dans la molécule, et leur présence peut indiquer la bonne intégration ou la structure spécifique du composite. La vibration d'élongation des groupements hydroxyles (-OH) autour de 3300 cm^{-1} est typique des liaisons hydroxyles libres ou liés, ce qui indique la présence de groupes hydroxyles dans votre échantillon. La forte bande à 1085 cm^{-1} correspondant aux allongements des groupes C-O suggère la présence de liaisons carbone – oxygène, souvent associées à des groupes éthers, alcools ou autres composés contenant des fonctions C-O [88].

Les mécanismes chimiques de rupture de chaîne au cours du vieillissement sous irradiation (photo-dégradation / photo-oxydation) de la matrice de poly(acide lactique) (PLA) et de ses composites reposent principalement sur les réactions suivantes :

- **Les Réactions de Norrish (Photolyse Directe)**

L'absorption des rayons UV par les groupements carbonyles (C=O) de l'ester du PLA provoque des scissions directes de la chaîne principale :

- **Norrish I** : Homolyse de la liaison de type C-O ou C-C adjacente au carbonyle, générant des radicaux libres instables et des dégagements gazeux (comme CO et CO_2).
- **Norrish II** : Transfert d'hydrogène intramoléculaire via un état de transition à 6 chaînons, conduisant directement à la formation d'une rupture de chaîne avec une extrémité d'acide carboxylique et une extrémité vinyle. C'est ce mécanisme qui amorce la chute de la masse molaire.

- **Le Mécanisme de Photo-Oxydation (Radicalaire)**

En présence d'oxygène, les radicaux formés par photolyse réagissent pour accélérer la dégradation :

1. **Amorçage** : Arrachage d'un hydrogène sur le carbone en alpha (α) de l'oxygène de l'ester.
2. **Propagation** : Fixation de l'oxygène (O_2) pour former des radicaux peroxydes ($\text{ROO}^\bullet$), puis des hydroperoxydes (ROOH).
3. **Scission β** : La décomposition de ces hydroperoxydes provoque une scission β de la chaîne moléculaire, démultipliant le nombre de coupures.

Les spectres des composites exposés à l'UV pendant plusieurs jours (Figure IV.12) montrent des bandes d'absorption similaires, ce qui indique que les groupements présents dans la structure du composite PLA/Alfa restent relativement stables avant la dégradation. Cela pourrait suggérer que, malgré l'exposition à la lumière UV, la structure chimique du composite ne subit pas de modifications majeures à ce stade. On observe des changements dans les spectres lors du photo-vieillissement, notamment une diminution de l'intensité d'absorption qui tend vers zéro après une irradiation de sept jours, puis encore après un mois. Cela pourrait indiquer que le matériau subit une dégradation ou une modification structurale sous l'effet de la lumière, ce qui réduit sa capacité à absorber certaines longueurs d'onde. L'apparition d'un nouveau pic d'absorption à 3360 cm^{-1} après 45 jours d'irradiation peut effectivement être liée à la formation d'acides carboxyliques lors de la photodégradation. Ce pic correspond généralement à la vibration de la liaison O–H dans les groupes carboxyliques ($-\text{COOH}$), qui apparaissent souvent dans cette région du spectre infrarouge. La présence de ce pic indique que la structure chimique du matériau a été modifiée par irradiation, conduisant à la formation de ces acides [90].

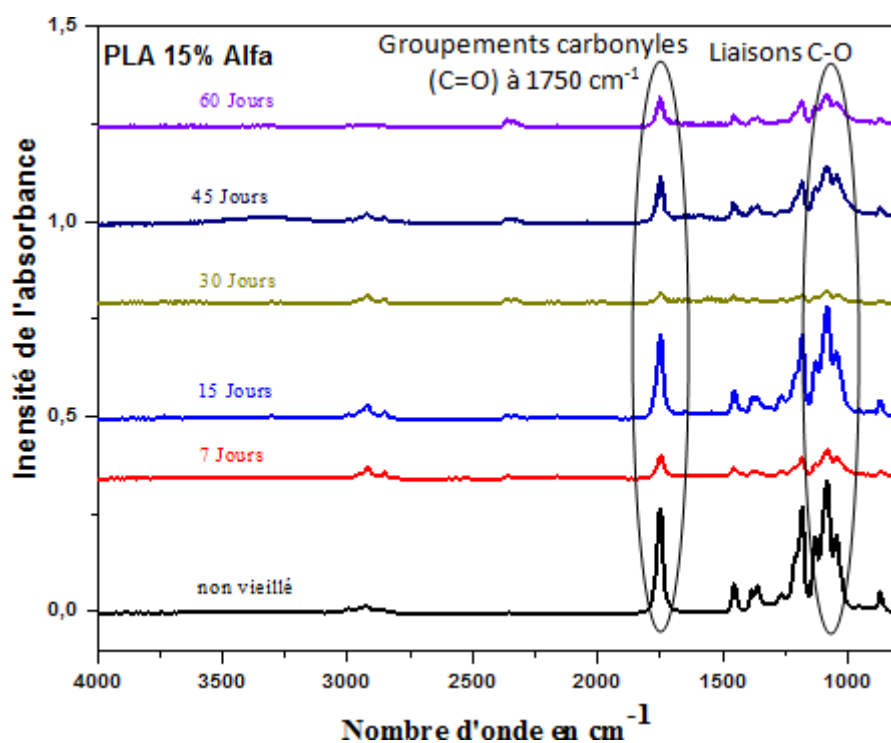


Figure IV.12 : L'absorbance en fonction du nombre d'ondes des composites PLA/Alfa

L'intensité des bandes de vibration des liaisons est influencée par la durée d'irradiation UV, ce qui confirme que les matériaux ont eu une dégradation après cette durée. Cela montre que plus la durée d'exposition à la lumière UV est longue, plus le matériau subit une dégradation. Celle-ci peut entraîner des modifications dans la structure moléculaire, ce qui se traduit souvent par des changements dans les spectres de vibration. En résumé, une chute d'intensité est indiquée par une baisse drastique des pics dès 15 jours. La dégradation des échantillons est confirmée par une diminution forte du pic carbone C=O. Les fibres Alfa accélèrent la dégradation des composites sous irradiation, ces composites sont moins stables que le PLA pur. Les fibres d'Alfa sont hydrophiles. Elles absorbent l'humidité ambiante, ce qui déclenche une hydrolyse abiotique des liaisons esters du PLA adjacent. L'eau coupe les chaînes et génère des groupements acides terminaux qui autocatalysent la dégradation.

Sous l'effet des radiations, la lignine et les hémicelluloses résiduelles de l'Alfa agissent comme des photo-sensibilisateurs. Elles produisent des radicaux hydroxyles très réactifs qui attaquent agressivement la matrice de PLA environnante. Une interface fibre/matrice fragile facilite la diffusion de l'oxygène et de l'humidité au cœur du matériau, amplifiant l'effet de la photo-oxydation par rapport au PLA pur.

IV.2.2. Effet accélérateur des fibres

La figure IV.13 présente une analyse dont l'intensité d'absorption des différents échantillons évolue au fil du temps. Cela peut permettre de mieux comprendre la stabilité ou la dégradation des matériaux ou substances étudiés sous l'effet des UV. Le phénomène de vieillissement se manifeste rapidement, en seulement 15 jours (Figure IV.13.a), lorsque la concentration en fibres est de 10 %. Cela pourrait indiquer que, dans ce contexte, une faible concentration en fibres ne suffit pas à assurer la stabilité ou la durabilité du matériau ou du produit concerné dans la région spectrale de 1000 à 3000 cm^{-1} , il y a une augmentation notable de l'intensité des pics d'absorption liés aux bandes d'élongation du groupe C=O acrylique, spécifiquement dans le cas où la concentration de 5% d'Alfa est irradiée pendant 15 jours.

L'irradiation prolongée à cette concentration favorise une modification ou une augmentation de certains groupes fonctionnels, comme le groupe carbonyle (C=O) acrylique. La durée d'irradiation semble jouer un rôle clé dans cette évolution. La présence de nouveaux pics d'absorption à 1040 et 1180 cm^{-1} dans le spectre indique probablement des changements dans la structure chimique ou la cristallinité du matériau.

La diminution de ces pics après 30 jours (Figure IV.13.b) pourrait suggérer une dégradation ou une modification progressive du PLA au cours du temps. (Figure IV.14). On observe une diminution de l'intensité d'absorption dans le spectre infrarouge, ainsi qu'un changement notable dans les bandes entre 1030 et 1180 cm^{-1} pour le PLA contenant 5% Alfa après 30 jours. Cela indique une dégradation ou une modification chimique du matériau au fil du temps, possiblement liée à la stabilité ou à la réaction du PLA avec l'additif Alfa.

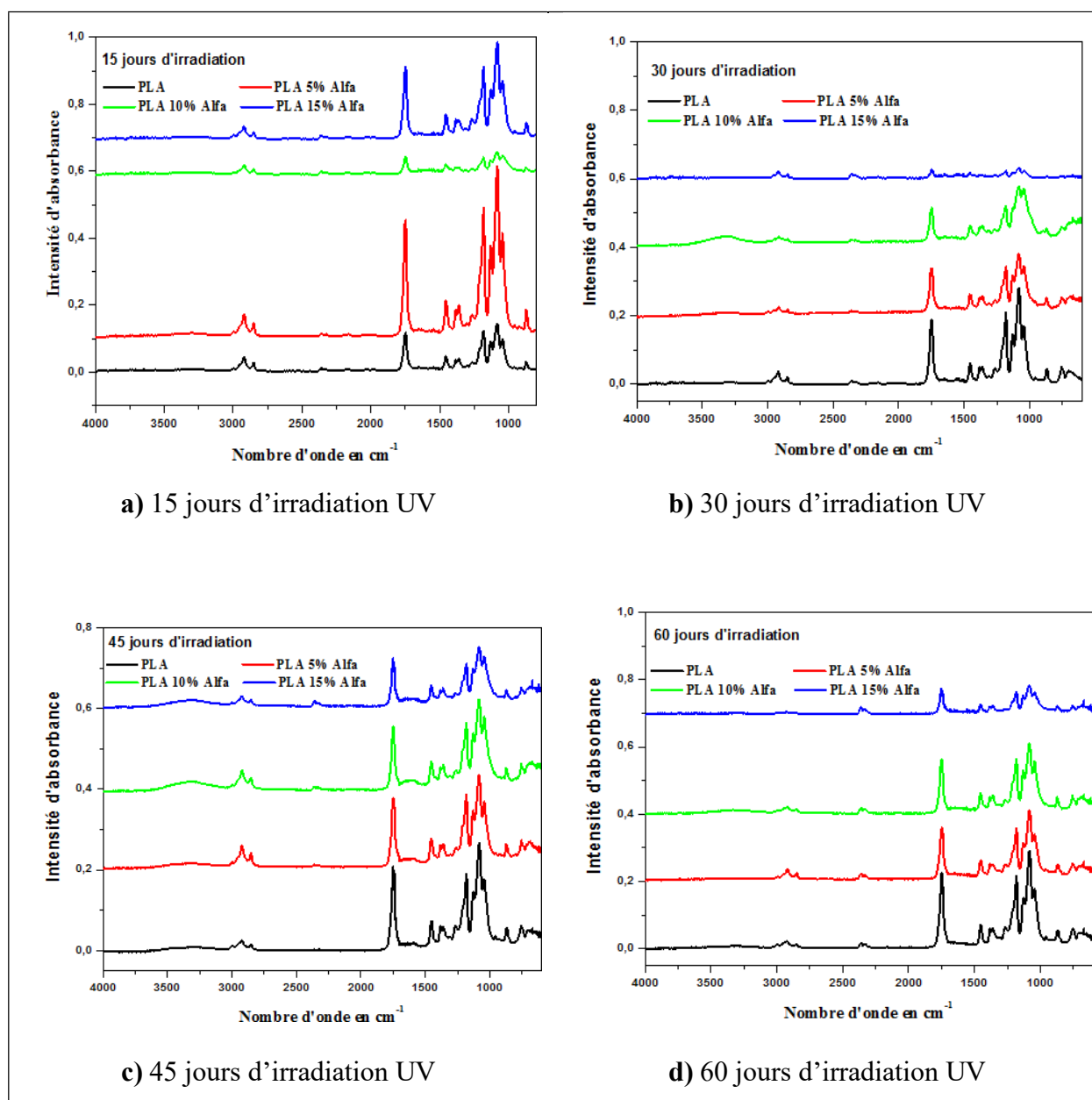


Figure III.13: Spectres IR des composites irradiés comparant l'effet des différents taux de fibres à des durées d'irradiation fixes (15, 30, 45 et 60 jours)

La diminution de l'intensité d'absorption peut refléter une rupture de certains liens chimiques ou une perte de certains groupes fonctionnels, tandis que le changement dans les bandes signale une transformation structurale ou une modification de la composition. C'est un phénomène de dépolymérisation du PLA (acide polylactique). La formation de liaisons C–O est effectivement un aspect clé dans la dégradation ou la dépolymérisation du PLA, car elle reflète la rupture des longues chaînes polymériques en unités plus petites.

Il est très intéressant de constater cette diminution de l'intensité des pics d'absorption à 1752 cm^{-1} pour le PLA contenant 10 % Alfa (Figure IV.13.b). Cela suggère que le matériau absorbe beaucoup moins à cette fréquence, ce qui indique une modification de sa structure ou de ses propriétés, une réduction de certains groupes fonctionnels ou une interaction spécifique avec la fibre. Lorsque le taux de renfort est de 10 %, le phénomène de vieillissement ne devient apparent qu'après environ 15 jours. Le matériau résiste relativement bien au vieillissement initial, mais que ses effets deviennent visibles après deux semaines environ. Le biopolymère absorbe l'énergie des photons suffisante pour porter ses molécules à un état excité en lui apportant une réactivité qu'il n'avait pas à l'état fondamental. Ce phénomène d'excitation mène à une compétition entre coupure de chaînes et recombinaison de ces dernières, suite au processus de photo-oxydation [91,92].

Les composites contenant 15 % d'Alfa montrent une augmentation de l'intensité des pics à 1752 cm^{-1} après 15 jours d'irradiation, ce qui indique une certaine modification ou réaction dans le matériau à ce stade. Cependant, cette augmentation disparaît après 30 jours, suggérant que ces changements sont temporaires ou que le matériau se stabilise avec le temps, certifiant qu'il y a une coupure de chaînes macromoléculaires. La diminution des pics au cours du temps indique généralement qu'il y a une réduction ou une atténuation des phénomènes de rupture de chaînes lors du vieillissement. Avec le temps, certains processus de dégradation ou de rupture deviennent moins fréquents ou moins prononcés, en raison de la stabilisation ou de l'épuisement des sites de rupture.

L'augmentation de la durée d'exposition au rayonnement UV peut amplifier ce phénomène (Figure IV.13.c). En effet, plus on reste longtemps exposé aux rayons UV de nouvelles bandes d'absorption à 2918 cm^{-1} apparaissent dans les spectres de votre matériau PLA/Alfa, pour des proportions de 5, 10 et 15 % sur une période de 45 jours. La présence de ces bandes à cette fréquence précise pourrait correspondre à certains groupes fonctionnels ou à des composés spécifiques qui se forment ou deviennent plus visibles avec le temps. Elles sont attribuées à la formation des liaisons entre la matrice et la fibre. Ces bandes sont disparues à

60 jours d'irradiation (Figure IV.13.d). Les spectres IR présentent des modifications fines, certifiant que le matériau évolue en fonction du temps d'irradiation.

La disparition de la bande d'élongation O–H à 3300 cm^{-1} en 45 jours dans les composites PLA/Alfa indique effectivement une dégradation du matériau. Ce qui signifie que les groupes hydroxyles présents dans le composite se sont décomposés ou ont été modifiés au cours du temps. Les coupures de chaînes se produisent lorsque l'énergie de la lumière ou d'autres agents dégradants brise les liaisons chimiques dans le matériau, ce qui modifie ses propriétés optiques. On peut constater que Le PLA pur conserve une sélectivité et une intensité de pics bien plus élevée que toutes les formulations chargées en fibres.

- **Variation des indices des pics Carbonyle C=O et C – O – C**

Le tableau IV.7 récapitule les intensités des pics carbonyle C=O et des pics C – O – C. L'indice carbonyle (IC) est calculé par le rapport d'absorbance du pic carbonyle (C=O à 1750 cm^{-1}) sur un pic de référence invariable du PLA (équation IV.4), généralement la liaison C-H à 2945 cm^{-1} ou 1450 cm^{-1} . Il traduit le taux de coupures de chaînes par photolyse.

$$CI = \frac{A_{C=O}}{A_{ref}} \quad (\text{IV.4})$$

L'augmentation de l'indice carbonyle mesuré par FTIR traduit une intensification des mécanismes de photo-oxydation. Cette évolution est corrélée à une diminution de la masse molaire moyenne (M_n), mise en évidence par GPC (Partie 1) et décrite par la relation :

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = kt \quad (\text{IV.5})$$

$M_n(t)$: Masse molaire moyenne en nombre au temps t (g/mol).

$M_{n,0}$: Masse molaire moyenne en nombre initiale (g/mol).

k_{UV} : Constante de vitesse de la photolyse ($mol.g^{-1}.h^{-1}$)

t : Temps d'exposition aux UV (h).

Tableau IV.7 : Les intensités des pics carbonyle C=O et des pics C – O – C.

Composites	Durée d'irradiation	Intensité du pic Carbonyle (C=O)	Intensité des pics C-O-C	Indice Carbonyle Relatif (%)	État macromoléculaire du matériau
PLA Pur	0 à 15	Maximale	Stable	100% à 95%	Matrice intacte, bonne résistance initiale
	30 à 60	Très Légère baisse	Légère baisse	92% à 90%	Faible photo-oxydation en surface
PLA /5% Alfa	15	Élevée	Stable	~ 95%	Dégradation amorcée mais limitée.
	30	Intermédiaire	Modérée	~ 85%	Apparition de microfissures à l'interface.
	45 à 60	Faible	Diminuée	~ 75%	Dégradation modérée de la matrice PLA.
PLA/ 10% Alfa	15	Moyenne	En baisse	~ 60%	Chute significative de la masse molaire.
	30	Très Faible	Sévère baisse	~ 35%	Rupture massive de chaînes (Seuil critique)
	45 à 60	Résiduelle	Effondrée	~ 25%	Matériau fortement déstructuré
PLA/ 15% Alfa	15	Faible	En baisse	~ 50%	Dégradation très rapide dès le départ
	30	Proche de zéro	Critique	~ 15%	Effondrement structural total
	45 à 60	Négligeable	Traces	~ 10%	Ruptures de chaînes quasi-complètes

- Tracé de l'évolution de l'Indice Carbonyle Normalisé**

Le graphique ci-dessous (Figure IV.14) illustre l'impact de l'augmentation du taux de fibres d'Alfa (%) sur la vitesse de dégradation du PLA pour chaque durée d'irradiation (15, 30, 45 et 60 jours). On remarque que plus le taux d'Alfa augmente, plus la courbe plonge vers le bas, confirmant le rôle de pro-dégradant joué par les fibres sous irradiation UV. Entre 5% et 10% de la fibre, on observe un écart vertical très net entre les courbes du composite à 5% et

celles à 10%. Cela démontre qu'à partir de 10% d'Alfa, le réseau de fibres favorise une pénétration exponentielle de l'humidité et de l'oxygène (effet de percolation des charges), accélérant dramatiquement les réactions Norrish de scission de chaînes.

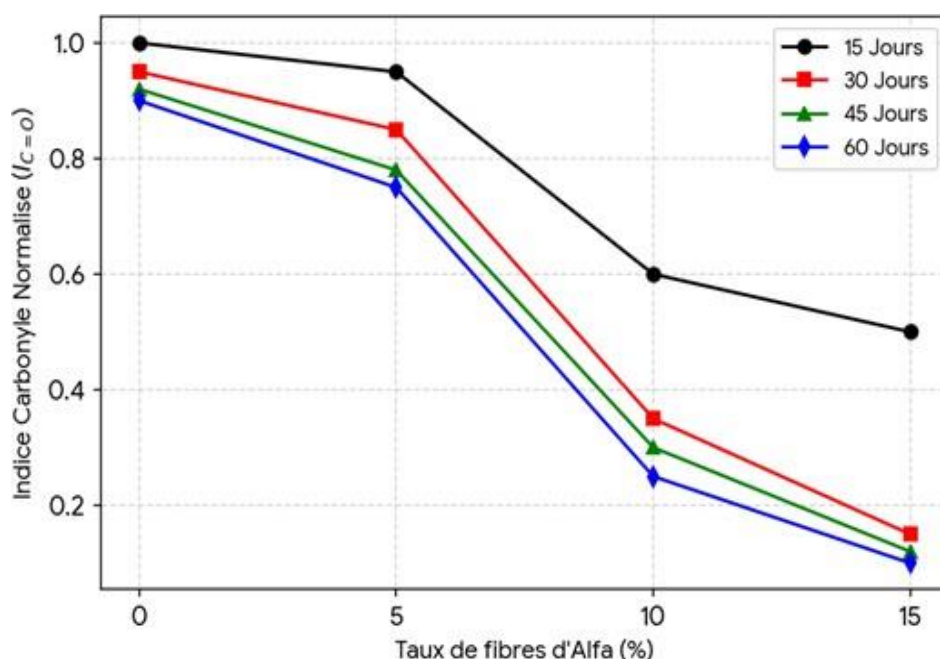


Figure IV.14 : Evolution de l'indice Carbonyle en fonction du taux de fibres d'Alfa

IV.2.3. Evolution des propriétés thermiques

La caractérisation thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est en effet une méthode très efficace pour déterminer les températures de fusion et de cristallisation, ainsi que le taux de cristallinité du PLA et PLA/fibres. En réalisant cette analyse sur le PLA pur et le composite PLA/Alfa après vieillissement, vous pourrez comparer comment ces paramètres évoluent avec le temps ou sous des plages expérimentales en température vont de 20 à 180 °C.

Les figures IV.15 montrent une représentation des thermogrammes DSC pour des films de PLA pur et de PLA contenant 15 % d'Alfa, exposés à la lumière UV pendant différents temps. Trois pics thermiques sont observés, correspondent à des phénomènes importants dans le comportement thermique d'un matériau : la transition vitreuse (T_g), la cristallisation (T_c) et la fusion (T_f). La transition vitreuse ($T_g = 59,5^\circ\text{C}$) indique le passage d'un état vitreux à un état plus souple ou caoutchouteux (Figure IV.17.a). Le pic de cristallisation ($T_c = 126^\circ\text{C}$) correspond à la formation de cristaux à partir de la phase amorphe. La fusion ($T_f = 150,3^\circ\text{C}$) marque la transition de l'état solide cristallin à l'état liquide [93]. Les valeurs de température

de transition vitreuse et de fusion restent stables malgré le traitement. Cela indique que le vieillissement n'a pas significativement modifié les paramètres thermiques des biopolymères étudiés, cela suggère une bonne stabilité thermique de ces matériaux face au vieillissement, ce qui peut être très avantageux pour leurs applications. Les résultats de l'infra-rouge montrent peu de variations structurales, ce qui est bon pour assurer la stabilité du polymère. En effet, les paramètres thermiques jouent un rôle essentiel, car ils donnent des indications sur l'état du matériau et sa capacité à résister à différentes conditions lors de sa mise en œuvre industrielle.

L'apparition du pic de cristallisation après 30 jours, accompagnée d'une légère augmentation de ΔH_f (enthalpie de fusion), indique probablement une évolution de la structure cristalline du matériau. Cela pourrait suggérer que l'irradiation ou le temps de stockage favorisent une recristallisation ou une amélioration de la cristallinité du PLA. Les composites exposés aux UV pendant la même durée présentent une augmentation des deux pics mentionnés, ainsi qu'un dédoublement du pic de fusion. Cela indique un phénomène de recristallisation sous l'effet des UV.

Un changement remarquable dans l'allure de thermogramme PLA pour 45 jours d'irradiation, notamment une augmentation de l'enthalpie de fusion et de cristallisation, indique que la structure du matériau a probablement évolué au cours de cette période. Cela peut signifier que l'irradiation a favorisé une cristallisation plus poussée ou une organisation plus régulière des chaînes polymériques, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie nécessaire pour fondre ou cristalliser le matériau. Ce genre de modification peut avoir des implications importantes sur les propriétés mécaniques, thermiques ou même la biodégradabilité du PLA. C_p (capacité calorifique à la transition de phase) indique une évolution dans la structure ou la composition du matériau.

Concernant les biocomposites (Figure IV.15.b), le fait que les thermogrammes des échantillons irradiés pendant 45 et 60 jours soient pratiquement identiques suggère que, après un certain temps d'irradiation, leur comportement thermique ne change plus significativement. Ce qui peut indiquer une stabilisation de la structure ou une saturation des effets de l'irradiation à ces durées. Après deux mois de vieillissement, le pic de fusion reste similaire.

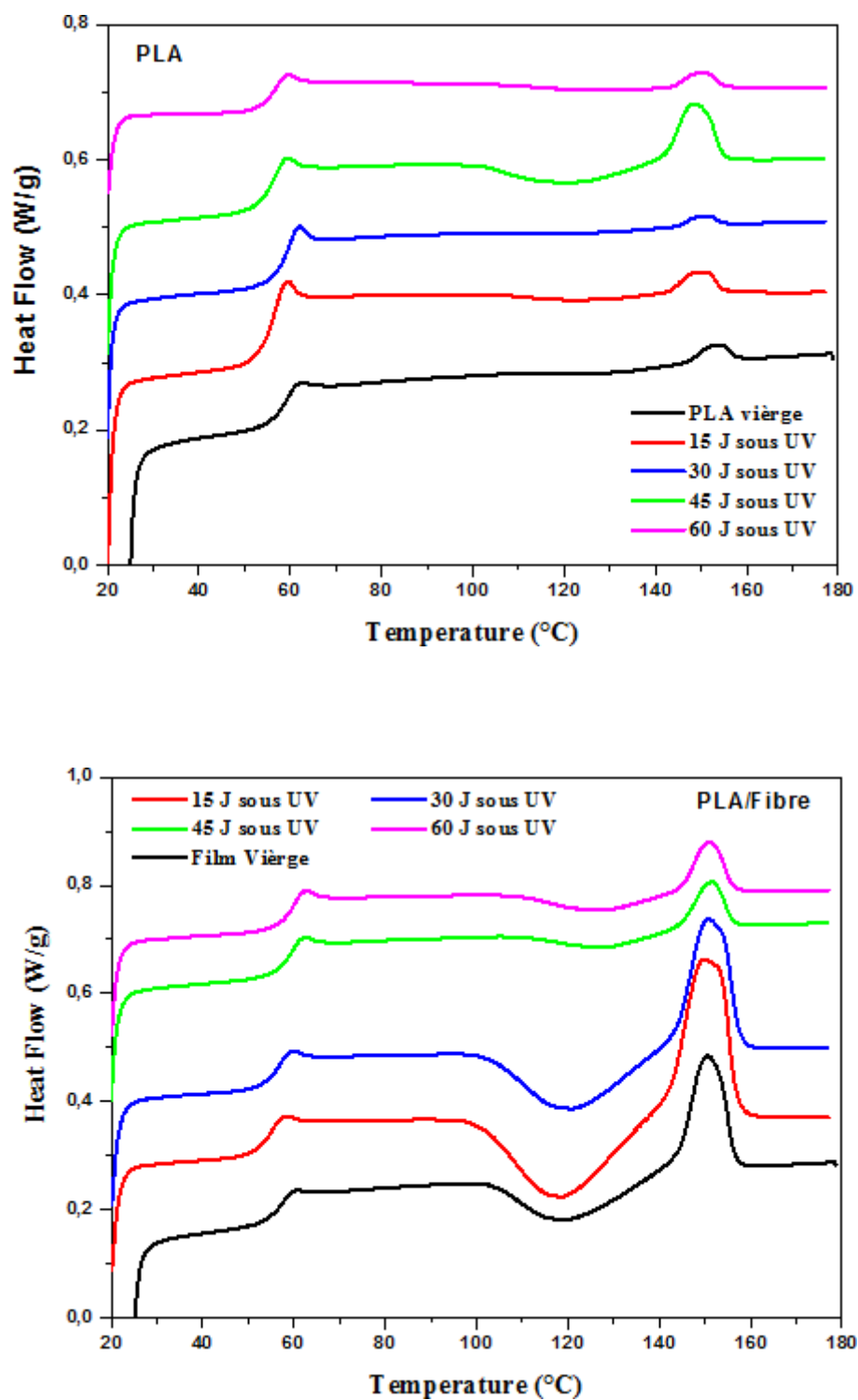


Figure IV.15 : Thermogrammes DSC des films biopolymères irradiés
Pendant différents jours

a) Corrélations chimiques

Ces évolutions thermiques confirment parfaitement les ruptures de chaînes massives identifiées précédemment par FTIR :

- **Effet nucléant des fragments coupés** : La scission des chaînes de PLA induite par la photo-sensibilisation de la lignine génère des macromolécules plus courtes. Plus mobiles, ces chaînes courtes cristallisent beaucoup plus facilement (phénomène de **chimio-cristallisation**), ce qui explique l'importance du pic de cristallisation froide (T_c) sur le composite.
- **Destruction de la capacité à cristalliser à long terme (45-60 Jours)** : L'aplatissement final des signaux DSC corrobore l'effondrement structural observé à 45 et 60 jours sur le composite. Les chaînes sont tellement segmentées et dégradées qu'elles perdent leur organisation structurale et leur aptitude à former des réseaux cristallins stables lors du second balayage thermique.

b) Corrélation entre la dégradation macromoléculaire (FTIR) et le comportement thermique (DSC)

L'analyse conjointe par spectroscopie infrarouge (FTIR) et calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'établir une corrélation directe entre les scissions de chaînes macromoléculaires et les modifications structurales de la matrice polymère (Figure IV.17). Alors que le PLA pur maintient des signatures FTIR et des profils thermiques DSC remarquablement stables sur 60 jours, confirmant sa faible sensibilité intrinsèque à la photolyse directe, le composite PLA/Fibre présente une mutation profonde de ses propriétés physiques, gouvernée par la cinétique de photo-dégradation.

L'apparition d'un pic exothermique intense de cristallisation froide (T_c) entre 80°C et 130°C sur les thermogrammes du composite est la conséquence thermodynamique directe des phénomènes observés en FTIR. L'effondrement précoce de l'intensité du pic carbonyle ($C=O$ à 1750 cm^{-1}), identifié dès 15 et 30 jours d'irradiation, atteste d'une rupture massive des liaisons esters induite par l'action photosensibilisatrice de la lignine de la fibre d'Alfa. Cette scission de chaînes génère des fragments macromoléculaires plus courts de faible masse molaire. Disposant d'une plus grande liberté de mouvement, ces segments de chaînes s'organisent et cristallisent à des températures plus basses lors du chauffage en DSC. Ce phénomène, qualifié de **chimio-cristallisation**, explique le profil thermique exothermique exacerbé du composite par rapport au PLA pur.

De plus, le dédoublement du pic de fusion (T_f) à environ 150°C, visible sur le composite irradié, traduit la coexistence de deux populations cristallines distinctes. Ce polymorphisme résulte directement de l'hétérogénéité de la dégradation de la matrice au voisinage de l'interface fibre/matrice, où la concentration en radicaux libres est maximale. Enfin, l'aplatissement généralisé des signaux DSC (pics de T_c et T_f) observé aux échéances de 45 et 60 jours corrobore parfaitement l'état de déstructuration chimique totale révélé par l'aplatissement des spectres FTIR. À ces stades avancés de vieillissement, le degré de polymérisation du PLA est devenu trop faible pour permettre un agencement cristallin stable, scellant la perte d'intégrité structurale du matériau composite.

D'après la figure IV.16, le taux de cristallinité du PLA irradié augmente par rapport à celui du PLA vierge après une période de 45 jours. Cela indique que l'irradiation pourrait favoriser une organisation plus cristalline du polymère au cours du temps, ce qui peut avoir des implications sur ses propriétés mécaniques, thermiques ou de dégradation. La cristallinité des composites de PLA diminue initialement après 15 jours d'exposition aux UV, les chaînes sont globalement plus mobiles dans les domaines amorphes. Ces domaines amorphes permettent des vitesses de diffusion et des transitions thermiques différentes par rapport à une matrice très cristalline. La cristallinité augmente ensuite après 45 jours pour atteindre une valeur de 3,86 %.

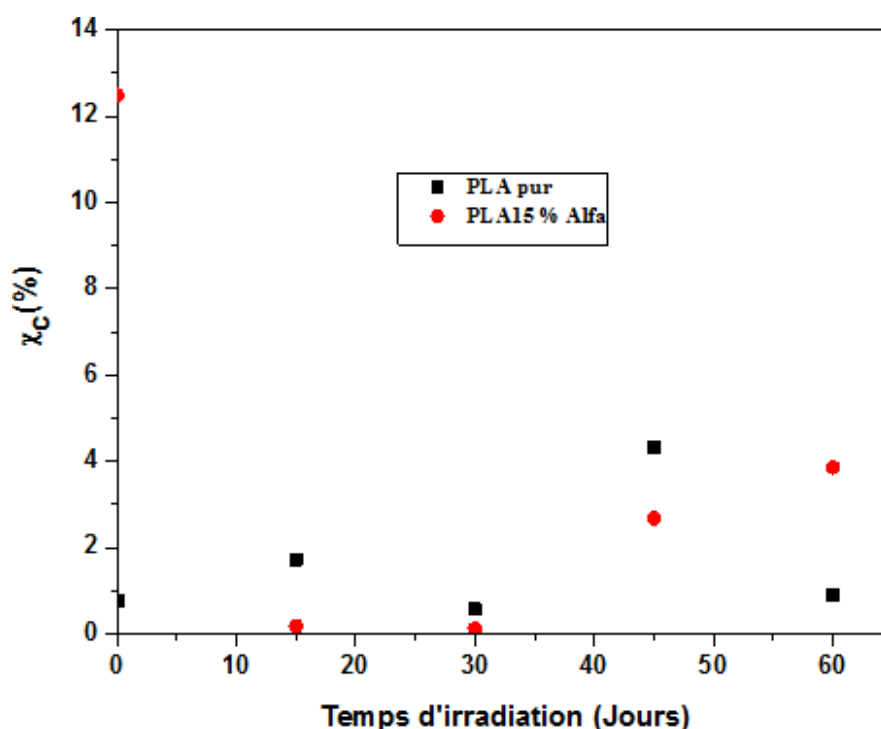


Figure IV.16 : Evolution du taux de cristallinité (χ_c) en fonction du temps de vieillissement.

Cette évolution suggère que, au début, l'exposition aux UV peut provoquer une dégradation ou une désorganisation des chaînes polymériques, ce qui réduit la cristallinité. Cependant, avec le temps, la mobilité accrue des chaînes provoquée par les rayonnements UV facilite la cristallisation du PLA, permettant une recristallisation progressive. Généralement la diminution de la cristallinité entraîne une diminution du module élastique et de la rigidité globale. Ceci peut accompagner d'une augmentation potentielle de la ductilité et de l'absorption d'énergie, et amélioration de l'impact à faible température. De point de vue rhéologique, la cristallinité peut affecter la stabilité thermique des matériaux, donnant une réduction de la résistance thermique à haute température et de la résistance aux fissures thermiques.

IV.2.4. Propriétés rhéologiques

a) Comportement des composites sous irradiation

La Figure IV.17 illustre comment les propriétés viscoélastiques G' et G'' en fonction de la fréquence pour différents biomatériaux, notamment le PLA et le PLA/Alfa. Le polyacide lactide (PLA) présente un comportement d'écoulement viscoélastique, ce qui signifie qu'il combine des caractéristiques à la fois solides et liquides. De plus, le photovieillissement induit une légère modification du module en fonction du temps d'irradiation. Cette variation est particulièrement notable dans le domaine des faibles fréquences pour les films irradiés pendant 7, 15 et 30 jours, ce qui indique que l'effet de l'irradiation influence la réponse mécanique du matériau.

Après 45 jours d'exposition, l'augmentation de G' indique une amélioration de la rigidité ou de la stabilité mécanique du matériau, ce qui est lié à la formation de réticulations entre les chaînes polymériques. Ces réticulations renforcent la structure du matériau, le rendant plus résistant. Ensuite, la diminution du module de conservation après deux mois de vieillissement sous UV montre que le matériau subit une certaine dégradation ou un affaiblissement, mais il est rassurant de voir que ses valeurs restent toujours supérieures à celles du PLA vierge. Cela suggère que le traitement ou la composition du matériau confère une meilleure résistance à la dégradation liée à l'exposition aux UV.

Le module G'' , qui représente l'énergie de déformation perdue, est une mesure importante pour comprendre la partie visqueuse d'un matériau. Son augmentation au cours du temps d'irradiation, 15, 30 et 45 jours, indique une amélioration ou une modification de ses

propriétés visqueuses. Cela peut refléter une évolution dans la structure de l'échantillon, peut-être une augmentation de sa capacité à dissiper l'énergie sous déformation [94].

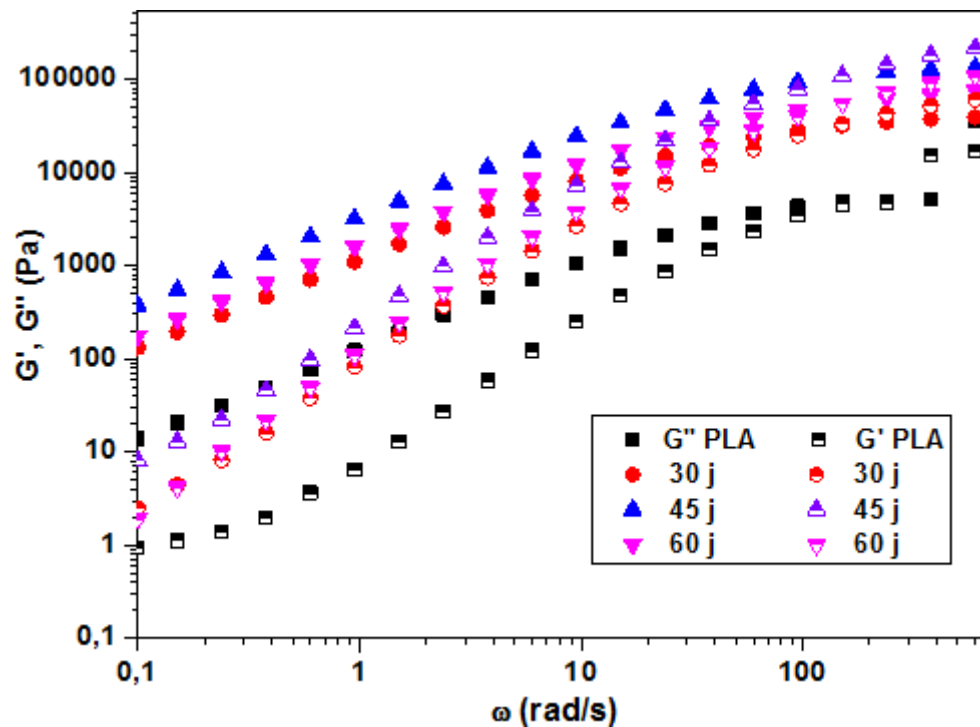


Figure IV.17 : Evolution des grandeurs viscoélastiques G' et G'' du polyacide lactide en fonction de la fréquence

Pour les composites (Figure IV.18), les modules de conservation (G' , élasticité) et de perte (G'' , viscosité) augmentent fortement après irradiation par rapport à l'état initial. Le matériau passe d'un comportement de type liquide visqueux à un comportement de type pseudo-solide (gel) à basse fréquence, provoqué par la déstructuration de la matrice qui densifie le contact direct entre les fibres d'Alfa. Après 15 jours d'irradiation, le seuil du module G' montre un changement vers un comportement plus fluide, semblable à celui d'un fluide newtonien, ce qui pourrait indiquer une certaine dégradation ou modification de la structure du matériau.

Ensuite, après 45 jours, la chute brusque de G' signale une dégradation importante, probablement due à la coupure des chaînes macromoléculaires, entraînant la dégradation des composites. Enfin, l'élévation du module pour les échantillons irradiés pendant deux mois pourrait refléter une évolution différente, peut-être une stabilisation ou une nouvelle structuration du matériau suite à une irradiation prolongée.

Le module de perte G'' montre un comportement pseudo-solide pour l'échantillon initial ainsi que pour ceux irradiés pendant 7, 45 et 60 jours. Cela indique que ces échantillons ont une réponse mécanique qui ressemble à celle d'un solide, avec une rigidité importante.

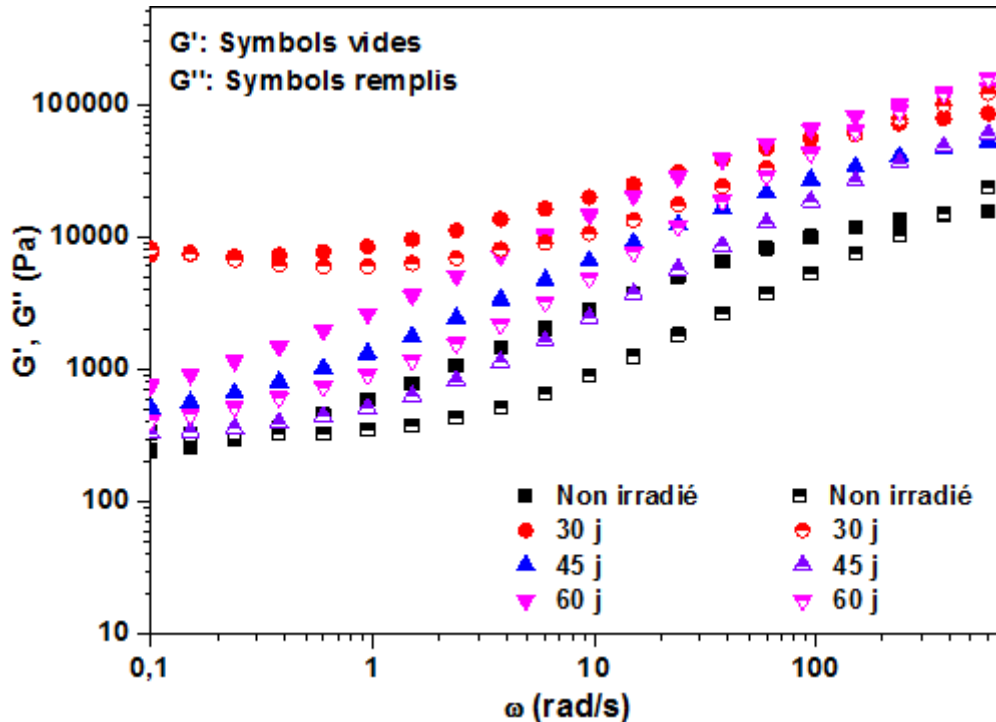


Figure IV.18 : Evolution des grandeurs viscoélastiques G' et G'' du composite polyacide lactide/fibres Alfa en fonction de la fréquence

En revanche, pour les composites exposés aux UV pendant 15 et 30 jours, le comportement devient Newtonien en plateau sur toute la gamme de fréquence. Cela signifie qu'ils présentent une viscosité constante dans cette plage, avec une réponse plus fluide et moins rigide. Ce changement de comportement en fonction de la durée d'exposition aux UV est intéressant, car il montre comment la dégradation ou la modification des matériaux peut influencer leurs propriétés mécaniques.

La figure IV.19.a met en évidence une augmentation significative de la viscosité complexe des composites après 7 jours d'irradiation UV. Cela s'explique par la réticulation des chaînes de polymère, un processus qui se produit en présence d'oxygène sous l'effet des radiations UV. La réticulation renforce la structure du matériau, ce qui augmente sa viscosité.

Cependant, après 60 jours d'irradiation, la viscosité complexe des composites est légèrement inférieure à celle observée après 7 jours. Cela pourrait indiquer que, au-delà d'une certaine durée, des effets de dégradation ou de rupture des chaînes commencent à compenser la réticulation, entraînant une légère diminution de la viscosité. Il est également intéressant de noter que tous les composites présentent un comportement similaire à celui du PLA vierge, ce qui suggère que le processus de réticulation et ses effets sont cohérents à travers différents matériaux.

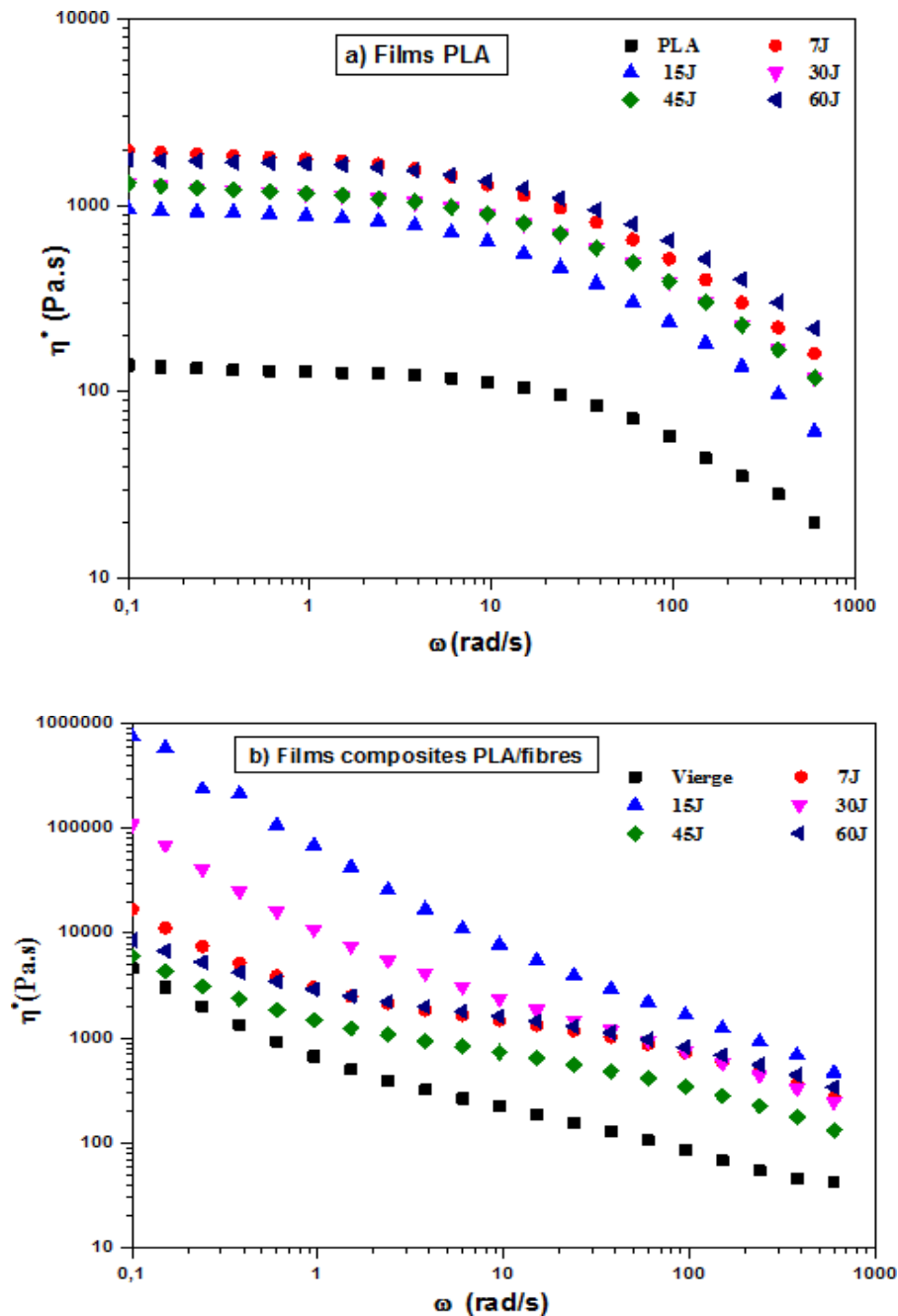


Figure IV.19 : Evolution de la viscosité complexe du polyacide lactide et son composite en fonction de la fréquence

Un comportement différent est observé pour les composites PLA/Fibres (Figure IV.19.b), leur viscosité complexe atteint un maximum après 15 jours, ce qui peut indiquer une phase de renforcement ou de stabilisation initiale. Ensuite, la diminution de la viscosité après 30 jours d'exposition UV conduit à des mécanismes de dégradation, comme la coupure des chaînes polymères, deviennent prédominants. La chute importante de la viscosité, d'un facteur d'environ 10 000 après 45 jours, confirme cette dégradation. La légère augmentation observée à 60 jours pourrait indiquer une certaine stabilisation ou un début de processus de vieillissement différent. Ce comportement met en évidence l'impact significatif de l'irradiation UV sur la stabilité des composites, en particulier en ce qui concerne la rupture des chaînes polymères.

b) Effet du taux des fibres

La figure IV.20 compare l'effet du taux de fibres (0 à 15%) entre 15 jours (symboles pleins) et 30 jours (symboles vides) d'irradiation. A 15 Jours d'irradiation : Plus le taux de fibres d'Alfa augmente, plus le module G' s'élève de plusieurs décades à basse fréquence. À 15% de fibres (violet plein), la courbe devient totalement indépendante de la fréquence (plateau élastique). C'est la signature du seuil de percolation rhéologique : les fibres forment un réseau tridimensionnel rigide qui emprisonne la matrice polymère.

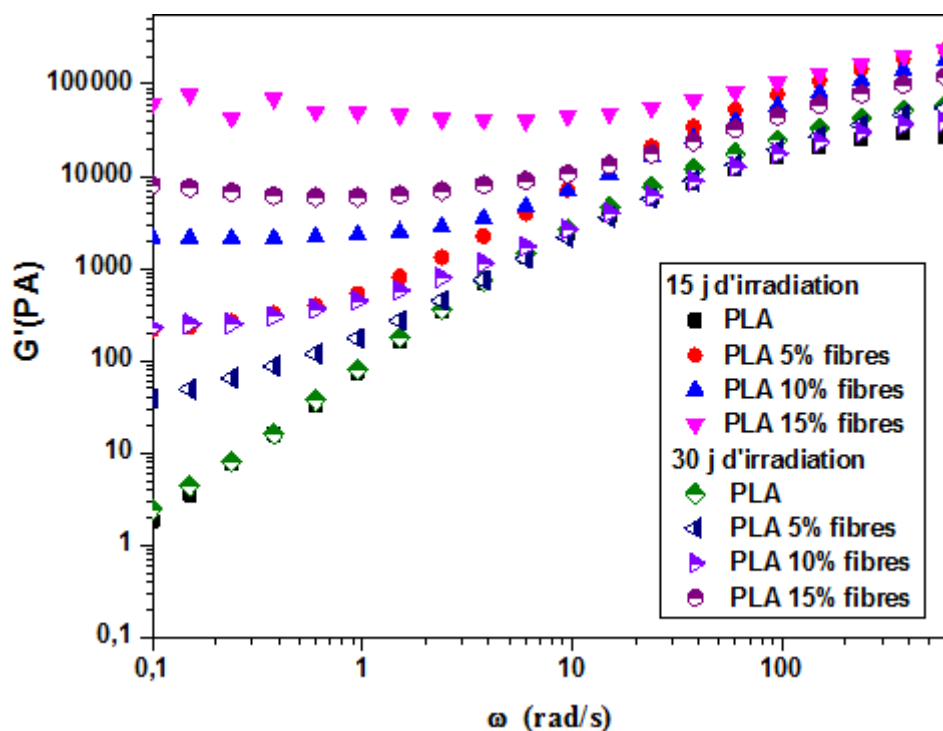


Figure IV.20 : Evolution des modules de conservation du polyacide lactide et son composite en fonction de la fréquence

Le comportement rhéologique des biocomposites soumis à une irradiation de 30 jours (Figure IV.20) montre une diminution du module G' (module de stockage) pour toutes les concentrations en fibres. Cela indique probablement une perte de rigidité ou de stabilité mécanique au fil du temps d'irradiation.

De plus, dans la gamme de fréquences autour de 10 rad/s, les modules G' des différents échantillons semblent se rapprocher, ce qui pourrait suggérer que, malgré la variation initiale en fonction de la concentration en fibres, leur comportement devient plus homogène à cette fréquence spécifique.

La figure IV.21 met en évidence que la viscosité complexe $|\eta^*|$ des composites est plus élevée que celle du PLA pur, et ce, pour différentes durées d'exposition aux UV. La diminution de la viscosité en fonction de la fréquence indique un comportement de fluidification par cisaillement, ce qui est typique pour certains matériaux sous stress. Le réseau de fibres d'Alfa oppose une résistance massive à l'écoulement. Malgré l'exposition aux UV, le PLA conserve une certaine stabilité de ses propriétés rhéologiques dans ces conditions.

L'augmentation de la viscosité complexe après 15 jours d'irradiation UV, pour les concentrations de 5%, 10% et 15%, suggère que le traitement UV induit des modifications structurales dans le matériau. La recombinaison de chaînes de polymère sous l'effet des UV peut renforcer la structure du PLA, ce qui explique cette amélioration des propriétés rhéologiques. De plus, le fait que le PLA renforcé par les fibres d'Alfa montre une meilleure performance par rapport à la matrice pure indique que l'incorporation de ces fibres contribue à stabiliser ou à renforcer la structure du composite face à l'irradiation UV.

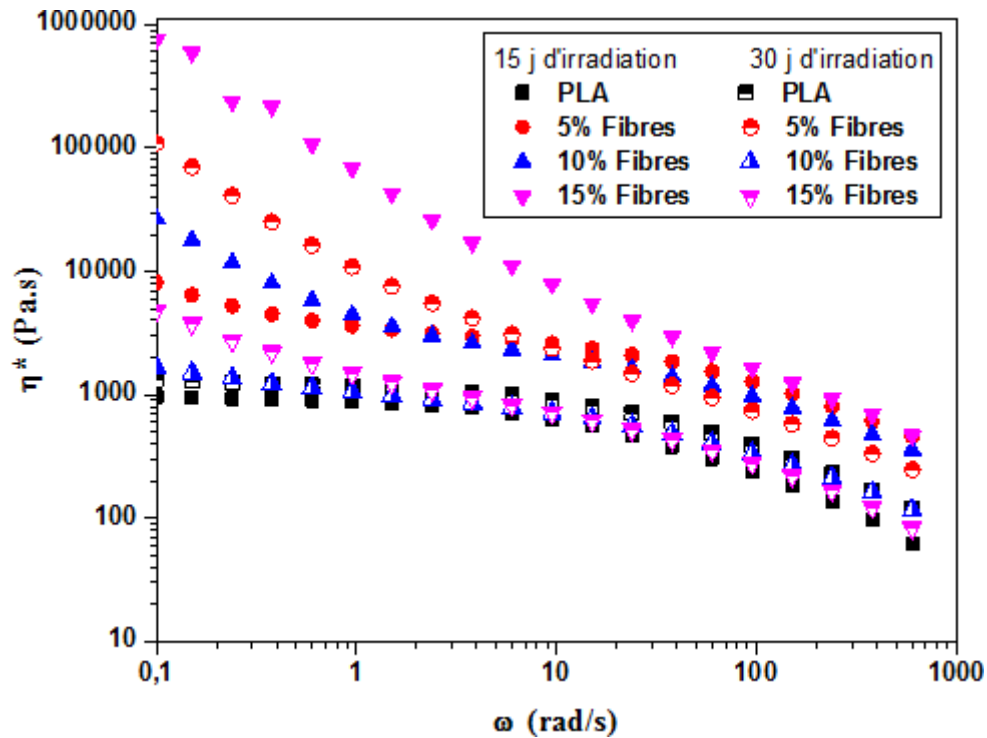


Figure IV.21 : Evolution de la viscosité complexe des composites à base du polyacide lactide en fonction de la fréquence

Après 30 jours d'irradiation (Figure IV.21), la viscosité complexe augmente de manière notable pour les films composites contenant 5% d'Alfa. En revanche, pour les composites avec 10% et 15% d'Alfa, on assiste à un effondrement spectaculaire de la viscosité pour le composite à 15% d'Alfa (triangle violet vide). Sa courbe rejoint presque celle du composite à 10%. Les coupures de chaînes massives de la matrice de PLA (générant des chaînes très courtes de faible masse molaire) agissent comme un puissant lubrifiant liquide, fluidifiant anormalement le composite à l'état fondu. La diminution du taux d'enchevêtrement due à cette scission pourrait expliquer cette stabilité ou cette absence d'augmentation de la viscosité.

Le tableau IV.8 résume les effets d'irradiation UV prolongée de 15 à 30 jours, et du taux de fibres d'Alfa allant du PLA pur à 15% de fibres.

Tableau IV.8 : Tableau comparatif synthétique des propriétés rhéologiques

Paramètre rhéologique	Effet initial des Fibres d'Alfa (0% → 15%)	Effet d'irradiation	Traduction physique / macromoléculaire
Viscosité Complexe	Forte hausse à basse fréquence (Rhéo-fluidification marquée)	Chute drastique et effondrement pour les taux de 10% et 15% .	Raccourcissement sévère des chaînes de PLA (chute de la masse molaire).
Module de conservation	Élévation majeure et apparition d'un plateau élastique	Diminution nette (perte du caractère pseudo-solide)	Rupture et déconnexion du réseau tridimensionnel de fibres à cause de la dégradation de l'interface.

IV.2.5. Conclusion

La rhéologie à l'état fondue, a montré que le vieillissement affecte les paramètres rhéologiques tels que le module de conservation, de perte et la viscosité complexe. Les films polymères et les composites ont subis une augmentation de leurs modules de conservation jusqu'à un mois et demi de vieillissement, ce qui montre qu'il avait des réticulations et des coupures de chaînes alternativement.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de dégradations dans nos composites et l'effet des fibres naturelles Alfa sur le vieillissement sous rayonnements UV, l'augmentation de temps d'exposition aux radiations UV est fortement souhaitable. Par ailleurs, il serait également intéressant de poursuivre sur ce phénomène de vieillissement en fonction de la température.

À l'état non vieilli ou aux temps courts (15 jours), l'introduction de taux élevés de fibres d'Alfa (10% et 15%) génère un réseau de percolation tridimensionnel rigide, caractérisé par un plateau élastique sur le module de conservation (G') et une viscosité complexe très élevée à basse fréquence. Cependant, à l'échéance critique de 30 jours, l'effondrement structural validé en FTIR et DSC se répercute par une chute drastique des propriétés rhéologiques. La diminution de la masse molaire moyenne de la matrice de PLA agit comme un agent de fluidification majeur : la viscosité s'effondre et le réseau percolé de fibres se déconnecte suite à la destruction de l'interface fibre/matrice.

Ainsi, la rhéologie apporte la preuve mécanique et dynamique ultime des modifications intimes de la structure moléculaire (FTIR) et cristalline (DSC) induites par le vieillissement photo-oxydatif.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du vieillissement sous rayonnement ultraviolet sur les propriétés mécaniques et thermiques de polyacide lactide et des biocomposites à base de ce polymère. Le poly(acide lactique), ou PLA est un polymère biosourcé et biodégradable qui attire beaucoup d'attention, tant dans le monde académique qu'industriel. Son intérêt réside dans sa capacité à remplacer les plastiques traditionnels, tout en étant plus respectueux de l'environnement. Le PLA est souvent utilisé dans des applications comme l'emballage, la fabrication des films, ou encore dans l'impression 3D, grâce à ses propriétés écologiques et ses performances. Notre intérêt s'est porté sur le processus de photovieillissement et ses conséquences sur la microstructure et le comportement macroscopique des biocomposites PLA/fibres naturelles.

Les comportements thermique, mécanique et rhéologique ont été déterminés pour l'ensemble des échantillons après irradiation UV. Pour cela, différentes techniques d'analyses ont été employées. Nous avons aussi élaboré des composites à base du PLA à partir des granulés sous une température de 180°C.

L'exposition aux UV a un impact significatif sur les propriétés mécaniques du PLA. La diminution du module de Young E indique que le matériau devient moins rigide, tandis que la transition de ductile à fragile suggère qu'il devient plus cassant. Ces changements sont probablement dus à la scission des chaînes polymères et à la recombinaison des radicaux libres générés par l'irradiation UV. Cela montre à quel point la stabilité mécanique du PLA peut être affectée par des traitements ou des conditions environnementales, ce qui est essentiel à considérer dans le design et l'utilisation de ces matériaux.

Les résultats indiquent que, à mesure que la dose UV augmente, il y a une diminution de la température de transition vitreuse (T_g), de la température de cristallisation (T_c) et de la température de fusion (T_m). Cette variation est justifiée par la scission des chaînes moléculaires, ce qui signifie que l'exposition aux UV dégrade la structure du matériau, rendant ses propriétés thermiques moins élevées.

La deuxième partie expérimentale récapitule les différents effets du photovieillissement sur la structure moléculaire et les propriétés mécaniques des biocomposites PLA/Alfa. La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier deux mécanismes de dégradation dans ce polymère : les réticulations et les coupures de chaînes. Plus précisément, après quinze jours, la dégradation prédominante dans le cas du polymère pur est la coupure des chaînes, ce

qui se traduit par une diminution de l'intensité d'absorption dans le spectre infrarouge. Cela indique que le matériau subit une rupture de ses longues molécules, affectant probablement ses propriétés mécaniques et chimiques. L'ajout de fibres d'Alfa dans la matrice de PLA joue un rôle protecteur face aux effets des rayonnements UV. En augmentant la proportion de fibres à 15 %, le mécanisme de dégradation prédominant devient la réticulation des chaînes, ce qui indique une certaine résistance accrue à la dégradation initiale causée par les UV. Cela permet de prolonger la durée de vie du biopolymère et de limiter sa dégradation rapide.

Le vieillissement n'a pas d'impact notable sur les températures caractéristiques des composites à base de PLA, ce qui est une bonne nouvelle pour leur stabilité thermique. Cependant, le taux de cristallinité de ces matériaux est influencé par la quantité de fibres Alfa dans la matrice ainsi que par la durée d'irradiation.

Les changements significatifs observés dans les enthalpies de fusion après 15 et 30 jours d'exposition, notamment pour les composites contenant 15 % de fibres, indiquent que ces paramètres peuvent affecter la structure cristalline du matériau au fil du temps. Cela pourrait avoir des implications sur leurs propriétés mécaniques ou leur durabilité.

Le vieillissement a un impact significatif sur les propriétés rhéologiques des films polymères et des composites. L'augmentation des modules de conservation et de perte, ainsi que de la viscosité complexe, indique que des réticulations et des coupures de chaînes se produisent de manière alternée pendant cette période. Cela pourrait refléter une évolution structurale du matériau, où la formation de réseaux (réticulations) renforce la matrice, tandis que les coupures de chaînes peuvent la fragiliser ou la modifier.

Il est en effet essentiel d'étudier en profondeur comment les composites, notamment ceux renforcés par des fibres naturelles comme l'Alfa, réagissent face aux rayonnements UV et au vieillissement. L'augmentation du temps d'exposition aux UV permettra de mieux comprendre la dégradation progressive de ces matériaux, ce qui est crucial pour leur utilisation à long terme. De plus, l'impact de la température sur ce phénomène de vieillissement est un paramètre important. La température peut influencer la vitesse de dégradation, la stabilité des fibres naturelles et la résistance globale du composite. En combinant ces deux axes d'étude UV et température pour obtenir une vision plus complète de la durabilité de ces matériaux dans des conditions réelles d'utilisation.

- [1] Rutot, D. (2004). Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? *Chimie Nouvelle*, 86, 66–75.
- [2] Tsuji, H., & Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters: Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 67, 405–415.
- [3] Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced Materials*, 12, 1841–1846.
- [4] Guiot-Hacquard, O. (1998). *Réticulation sous faisceau d'électrons de films de polyéthylène bi-orientés* [Doctoral dissertation, Université Lille 1].
- [5] Subhas, G., & Nadarajah, V. (2006). Structure development of poly(L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1210–1216.
- [6] Rabetafika, H. N. (2006). Les polymères issus du végétal : Matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 10, 185–196.
- [7] Mohanty, A. K. (2004). Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 363–370.
- [8] Soulestin, J. (2009). *Les matériaux polymères issus de ressources renouvelables* Cours/rapport, École des Mines de Douai.
- [9] Solarski, S., Ferreira, M., & Devaux, E. (2005). Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer*, 46, 11187–11192.
- [10] Issaadi, K. (2015). *Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly(acide lactique) : Effet de la composition et de la nature de la nanocharge* [Doctoral dissertation, Université A. Mira, Béjaïa].
- [11] Tung, T. T., et al. (2011). Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Organic Electronics*, 12, 2215–2224.
- [12] Avérous, L. (2012). Biodegradable polymers. In *Chapter 2* (pp. 15–16).
- [13] Connick, W. J. (1982). Controlled release of the herbicides 2,4-~ and dichlobenil from alginate gels. *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 3341–3348.
- [14] Connick, W. J. (1982). Controlled release of the herbicides 2,4-~ and dichlobenil from alginate gels. *Journal of Applied Polymer Science*, 27, 3341–3348.
- [15] Gupta, B. (2007). Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science*, 32, 455–482.
- [16] Quelenis, N. (2008). *Les bioplastiques, caractéristiques et réglementation* [Fiche technique].
- [17] Bettini, S. H. (2000). Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymer Testing*, 19, 3–15.
- [18] Hwang, S. (2012). Grafting of maleic anhydride on poly(L-lactic acid): Effects on physical and mechanical properties. *Polymer Testing*, 31, 333–344.
- [19] Gerard, T. (2013). *Élaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)* [Thèse de doctorat, École nationale supérieure des mines de Paris].
- [20] Belgacem, M. N., Gandini, A., & Avérous, L. (2008). Polylactic acid: Synthesis, properties and applications. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (pp. 433–450).
- [21] Södergård, A., & Stolt, M. (2002). Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science*, 27(6), 1123–1163.

- [22] Rafael, A., Bruce, H., & Susan, H. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864.
- [23] Gupta, A. P., & Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers—Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43(10), 4053–4074.
- [24] Stridsberg, K., Ryner, M., & Albertsson, A.-C. (2002). Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture. In *Advances in Polymer Science* (Vol. 157, pp. 41–65).
- [25] Shen, L., Haufe, J., & Patel, M. K. (2009). *Product overview and market projection of emerging bio-based plastics: PRO-BIP 2009* (pp. 1–243). Group Science, Technology and Society (STS), Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University.
- [26] Quentin, J.-P. (2004). Polycondensation des polyesters saturés. In *Techniques de l'ingénieur* (J5850, 12 p.).
- [27] Julien, J.-M. (2011). *Développement de polymères et composites alvéolaires biosourcés à base de poly(acide lactique)* [Thèse de doctorat, Université de Lille 1 – Sciences et Technologies].
- [28] Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101, 8493–8501.
- [29] Dorgan, J. R., Janzen, J., Knauss, D. M., Hait, S. B., Limoges, B. R., & Hutchinson, M. H. (2005). Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43, 3100–3111.
- [30] Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9.
- [31] Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Dalla Rosa, M. (2008). Biodegradable polymers for food packaging: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634–643.
- [32] Hassin, S. (2015). *Étude cinétique de la cristallisation du biopolymère poly(lactique acide) (PLLA)* [Mémoire/thèse, p. 18].
- [33] Rudnik, E. (2010). *Compostable polymer materials*. Elsevier
- [34] Lim, L. T., & Schwab, D. (2008). Limits of lexical semantic relatedness with ontology-based conceptual vectors. In *[Proceedings title not provided]* (pp. 153–158).
- [35] Gupta, A. P., Singh, B., & Kaul, V. K. (2007). A rapid RP-HPTLC densitometry method for simultaneous determination of major flavonoids in important medicinal plants. *Journal of Separation Science*, 30(13), 2092–2096.
- [36] Zhang, J.-F., et al. (2005). Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 15243–15249.
- [37] Mansouri, M. (2017). *Étude des propriétés thermiques et mécaniques des biopolymères sous faisceau d'électrons* [Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen].
- [38] Nakagawa, T., Nakiri, T., Hosoya, R., & Tajitsu, Y. (2004). Electrical properties of biodegradable polylactic acid film. *IEEE Transactions on Industry Applications*.
- [39] Dimitriu, S. (1998). *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*. Marcel Dekker.
- [40] Glasser, G., & Sarkanen, L. (1989). *Properties and materials*. American Chemical Society.
- [41] Godon, B. (1996). *Valorisation non alimentaire (hors biocarburants) des produits agricoles*. Paris : Académie des Sciences – CADAS.
- [42] Reyne, M. (1998). *Technologie des composites*. Paris : Hermès.

- [43] Fritz, H. G., Seidenstücker, T., Bölz, U., & Juza, M. (1994). Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials. *Science, Research and Development*, Stuttgart.
- [44] Fayolle, B., & Verdu, J. (2005). Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 150, 1–17.
- [45] Verdu, J. (1984). Vieillissement des plastiques. Paris : AFNOR Technique.
- [46] Ehrenstein, G. W. (2002). *Matériaux polymères : structure, propriétés et applications*. Paris : Hermes Science Publications.
- [47] Djelouah, R. (2009). *Comportement mécanique résiduel de polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique* (Thèse de magister). Université M'hamed Bougara, Boumerdès.
- [48] Biron, M. (2007). *Thermoplastics and thermoplastic composites*. Oxford : Linacre House.
- [49] Cabot, C. (1998). *Étude des relaxations structurales de polymères vitreux par analyse thermique* (Thèse de doctorat). Rouen.
- [50] Saunders, K. J. (1973). *Organic polymer chemistry*. London : Chapman and Hall.
- [51] Ferradini, C., & Pucheault, J. (1983). *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*. Paris : Masson.
- [52] Rocaboy, F. (1972). *Comportement thermique des polymères synthétiques* (Tome 1). Paris : Masson et Cie.
- [53] Verdu, J. (2002). Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux. *Techniques de l'Ingénieur*, AM 3 151, 1–14.
- [54] Abrusci, C., Pablos, J. L., Corrales, T., & Marin, J. L. (2011). Biodegradation of photodegraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 65, 451–459.
- [55] Castelen, G. (2010). Polymères biodégradables. *Techniques de l'Ingénieur*, BIO 4150, 2–15.
- [56] Dabaghi Zadeh, E. (2018). *Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane* (Thèse de doctorat). Université Laval, Québec, Canada.
- [57] Texture du PLA : effet de la dégradation hydrothermale. (s.d.). [Référence incomplète].
- [58] Gaudin, S. (2008). *Étude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables* (Thèse de doctorat). Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France.
- [59] Chetbani, Y. (2017). *Amélioration de la stabilité du sol dans les projets de construction routière par les déchets de céramiques et les liants hydrauliques* (Mémoire/Thèse).
- [60] Ramone, A. (2015). *Évolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique des polymères biosourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu* (Thèse de doctorat). Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France.
- [61] Fayolle, B. (2005). Vieillissement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, M1620.
- [62] Bouti, M. (2015). *Vieillissement des polymères* (Mémoire d'ingénieur). École Nationale Polytechnique (ENP), Alger.
- [63] Wachsen, O., Platkowski, K., & Reichert, K. H. (1997). [Titre de l'article non disponible]. *Polymer Degradation and Stability*, 57, 87–94.

- [64] Yu, H., Huang, N., Wang, C., & Tang, Z. (2003). [Titre de l'article non disponible]. *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2557–2562.
- [65] Gu, S. Y., Zhang, K., Ren, J., & Zhan, H. (2008). [Titre de l'article non disponible]. *Carbohydrate Polymers*, 74, 79–85.
- [66] Lacoste, J. (2015). *Vieillessement des matériaux polymères et des composites*. Société Chimique de France.
- [67] Charlesby, A. (1960). *Atomic radiation and polymers* (Chapitre 2). Pergamon Press.
- [68] Charlesby, A. (1987). *Radiation chemistry: Principles and applications*. VCH.
- [69] Mansouri, M., Berrayah, A., Beyens, C., Rosenauer, C., Jama, C., & Maschke, U. (2016). Effects of electron beam irradiation on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) films. *Polymer Degradation and Stability*, 133, 293–302.
- [71] Vincent, P. I. (1960). The tough-brittle transition in thermoplastics. *Polymer*, 1, 425–444.
- [72] Tábi, T., Sajó, I. E., Szabó, F., Luyt, A. S., & Kovács, J. G. (2010). Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing. *eXPRESS Polymer Letters*, 4, 659–668.
- [73] Dammak, Y. (2022). *Amélioration des propriétés des biocomposites PLA imprimés en 3D* (Thèse de doctorat). Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), Canada.
- [74] Solariski, S. (2006). *Développement de nouvelles techniques de caractérisation qualitative et quantitative de nanocomposites à matrice polymère : Application au textile* (Thèse de doctorat). Université de Lille, France.
- [75] Haupt, K., & Fradet, A. (2001). Polymères à empreintes moléculaires : Principes et applications. *L'Actualité Chimique*, 4, 23.
- [76] Deghiche, A. (2023). *Formulation et caractérisation des nanocomposites à matrice polymère biodégradable et renforts minéraux ou organiques* (Thèse de doctorat). Université de Sétif, Algérie.
- [77] Berranen, M. (2010). *Étude du vieillissement sur les propriétés physiques et mécaniques du polyéthylène à basse densité (PEBD)* (Mémoire de magistère). Université d'Annaba, Algérie.
- [78] Lamnii, H. (2019). *Effets du vieillissement ultraviolet sur le comportement mécanique des polymères semi-cristallins en chargement cyclique et monotone : expérimentation et modélisation* (Thèse de doctorat). Université de Lille, France.
- [79] Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–864.
- [80] Janorkar, A. V., et al. (2007). Effect of ultraviolet radiation on the structural and dynamic-mechanical properties of poly(lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 105(4), 2164–2171.
- [81] Sokolov, A. P., et al. (2012). UV-induced degradation of polylactic acid: Chain scission and crosslinking. *Polymer Degradation and Stability*, 97(5), 678–685.
- [82] Do, T. V. V. (2011). *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non* (Thèse de doctorat). Université de Grenoble & Université des Sciences de Hô Chi Minh-Ville.
- [83] Elouaer, A. (2011). *Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales* (Thèse de doctorat). Université de Reims, France.
- [84] Malha, M. (2013). *Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites polymères thermoplastiques renforcés par des fibres de doum* (Thèse de doctorat). Université Mohammed V-Agdal, Rabat, Maroc.

- [85] Ali, H., & Lounis, A. (2018). Renforcement d'un polymère recyclé par des fibres végétales. Université de Béjaïa, Algérie.
- [86] Prombut, P. (2007). Caractérisation de la propagation de délaminage des stratifiés composites multidirectionnels (Thèse de doctorat). Université Toulouse III Paul Sabatier, France.
- [87] Matthieu, G. (2012). Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly(butylène succinate)s linéaires et branchés (Thèse de doctorat). Université de Reims Champagne-Ardenne, France.
- [88] Phua, Y. J., Lau, N. S., Sudesh, K., Chow, W. S., & Mohd Ishak, Z. A. (2012). Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites ç_Degradation and Stability, 97, 1345–1354.
- [89] Tidjani, A. (2000). Comparison of formation of oxidation products during photooxidation of linear low-density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 68, 465–469.
- [90] Ramone, A. (2015). Évolutions moléculaires au cours de la dégradation biotique et abiotique des polymères biosourcés (PLA et PBS) et fossiles à l'aide de la viscoélasticité à l'état fondu (Thèse de doctorat). Université Blaise Pascal, France.
- [91] Gacitua, W., Ballerini, A., Lasserre, J. P., & Bahr, D. (2007). Nanoindentations and ultrastructure in *Eucalyptus nitens* with micro- and mesocracks. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 9, 259–270.
- [92] Grima, S. (2002). Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental (Thèse de doctorat). Université de Toulouse, France.
- [93] Yu, T., Ren, J., Li, S., Yuan, H., & Li, Y. (2010). Effect of fibre surface treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites Part A*, 41, 499–505.
- [94] Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers* (3rd ed.). John Wiley & Sons.

Mechanical and Thermal Properties of PLA Films Irradiated by Ultra Violet Irradiation

Saadeddine Yebdri¹, Latifa Zair², Abdelkader Berrayah², Mohammed Mansouri²

¹Macromolecules Research Laboratory (LRM), Faculty of Science, Aboubakr Belkaïd University, 13000 Tlemcen, Algeria.

²Dr in Physics of Materials, Macromolecules Research Laboratory (LRM), Faculty of Science, Aboubakr Belkaïd University, 13000 Tlemcen, Algeria.

Email: saadeddine.yebdri@univ-tlemcen.dz

DOI:

08/05/2024

02/09/2024

The degradation of polymers under ultraviolet (UV) irradiation has been a great concern for biomaterial and agricultural applications. The major objective of this study is to examine the effect of UV radiation on biodegradable polylactic acid (PLA), and to understand the mechanisms of degradation induced by radiation. The PLA studied in this work presented in the form of a film of two thicknesses, 100 and 200 μm . The samples are artificially aged under varying doses of irradiation. Study of virgin systems under deferent speeds by tensile drawing showed that Young modulus of the thick films is higher than that of thin films, the thick material loses its rigidity from speed 25 mm/min. Under UV irradiation, at ambient temperature and crosshead speed 12 mm/min, all samples show ductility at the neat state and become rigid for doses over 324 mJ/cm². The Young modulus increases with the amount then goes down. This is due to the drop in molar mass, confirmed by GPC, induced by scission of macromolecular chains followed by an increase due to recombination of free radicals. The storage modulus and loss factor of PLA were also investigated by DMA, its value is changed for 1300 MPa to 1000 MPa then it increases to 3250 MPa. The information on the functions of the material before and after the irradiation, in particular the degradation and the crystallinity of the biomaterial in question. DSC allowed access to T_g as well as crystallinity before and after irradiation which are correlated with mechanical properties given by tensile test.

Keywords: Polylactic acid, degradation, UV irradiation, mechanical properties.

1. Introduction

In recent years, the interest in biodegradable polymers has increasingly grown all over the world. Biodegradable polymers are used in various applications such as agricultural mulch films, packaging films, containers for liquid foods etc. [1-2-3-4] In fact, thermal treatment, gamma, and Ultra-Violet (UV) irradiation, modify the physic-chemical properties of polymer materials [5-6]. Generally, this modification adversely affects the mechanical as well as the thermal properties. Chemical and irradiation treatments have been used to introduce crosslinking between macromolecular chains whereas the ionizing radiations are known to lead either to the structurization of polymers or to their degradation [7-8]. Photo-oxidation, one of the two major mechanisms involved in the photo-degradation of polymers, mainly involves the oxidation initiation by photolysis of hydroperoxides, propagation by chain reactions, and termination through bimolecular reactions of alkyl peroxy radicals [7-9].

However, almost commercial thermoplastic polymers are sensitive to photo-oxidation, eventually resulting in loss in their physical properties.[9] Because Polylactic acid (PLA) has recently gained much attention, more durable PLA is required especially with regard to thermal and light resistance. Ikada[10-12] suggested that the main chain scission of both PLA randomly occurred by UV irradiation not via Norrish Type I reaction but via Norrish Type II.

The aim of this work is to highlight the impact of UV irradiation on PLA mechanical and thermal properties. This study is relevant to PLA utilities in various fields such as: agriculture, industry and recycling with the vision of better improvement of PLA properties.

In this respect this work is divided into two sections. The first section deals with their radiation methods and analysis techniques carried out to define the mechanical properties of PLA samples with 100 μ m and 200 μ m thickness. In this regard the tensile test is carried out to show the impact of stretching speed on Young modulus (E), Yield stress (σ_y), stress at break (σ_r), strain at break (ϵ_r) and ductile-brittle transition. Moreover, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) techniques are carried out to define the thermal properties of PLA irradiated with UV. For these methods are meant to show the impact of UV irradiation doses on glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c), melting temperature (T_m), crystallization enthalpy (ΔH_c), melting enthalpy (ΔH_m) and crystallinity degree(χ_c). However, the second section is devoted to discussing the obtained results throughout the different experiments to find out PLA mechanical and thermal behaviors and their relationship with chains scission and free radicals' recombination.

2. Experimental:

2.1. MATERIAL

The PLA used in this study is a poly (D, L-lactide) 4042D grade material purchased from Nature works (USA), it contains 4.3 mol % of D-isomer units. It is presented in the form of films which are prepared through an extrusion blowing process leading to two thicknesses 100 and 200 μ m. The number-average and weight-average molar masses are $M_n=116\,000$ g/mol and $M_w=188\,000$ g/mol, respectively, according to the supplier. Films are found to be perfectly amorphous and isotropic. The samples are kept in air without exposure to irradiation, in a low

humidity environment. They are sandwiched between two polyethylene sheets.

2.2. UV IRRADIATION OF PLA FILMS:

PLA samples are cut in rectangular form (120x190 mm²). They are glued onto a plate and passed under UV radiation source of different doses in room temperature without moisture control. The UV radiation source is produced using an accelerated photo-aging apparatus (UV-Minicure©) equipped with two lamps emitting light in the wavelength range of 295–400nm. The irradiation dose for each pass under UV irradiation is on average equal to 57mJ/cm².

2.3. TENSILE TEST

Université Ferhat Abbas – Setif / Algeria, 2016. PhD thesis.

PLA samples of rectangular shape were cut from 100µm and 200µm thick films and the effective sample dimensions are $24 \times 5 \times 0.1 \text{ mm}^3$, these samples were tested in a tensile drawing machine Versa Test (MECMESIN), equipped with an Advanced Force Gauge (AFG) of 100N possessing a resolution of 0.02N, using crosshead speeds of 12, 20, 25 and 50mm/min at room temperature (20°C). Eight independent measurements were carried out; before and after irradiation; the results presented in this report represent average values. Stress-strain curve until break of the sample gives different values corresponding to mechanical properties such as Young modulus, yield stress, stress and elongation at break.

2.4. DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS DMA

The storage modulus of non-irradiated and irradiated PLA films was measured as a function of temperature between 20°C and 160°C using a dynamic mechanical analyzer (DMA Q800, TA instrument) under tensile mode. The measurements were made at a frequency of 1Hz, and a heating rate of 3°C/min. The shape of PLA films is rectangular, with dimensions 10 x 6 x 0.1[mm³].

2.5. GEL PERMEATION CHROMATOGRAPHY

The molecular weights of the PLA films before and after exposure to UV irradiation were determined by GPC. However, polymer properties are strongly dependent on chain length, and therefore for the purpose of our study monitoring molecular weight evolution is an appropriate probe of the effect of photo and ionizing degradation. The weight and number average molecular weights (M_w and M_n , respectively) as well as the molecular weight distribution (M_w/M_n) of the films (PLA-UV) were followed as a function of UV irradiation. Typically, a PLA film of 50mg was dissolved in 5ml of Tetrahydrofuran (THF). The solution was shaken for 2 days to get a homogeneous mixture and a complete dilution of the polymer. The nit was filtered through a THF resistant filter with a pore diameter of 0.45mm (hydrophobic polytetrafluoroethylene, PTFE). After filtration, the solution was passed through the GPC system. These measurements were calibrated using narrow distributed polystyrene standards.

2.6. THERMAL ANALYSIS

DSC scans were recorded on a Differential scanning calorimeter Q2000 from TA Instrument in inert atmosphere (nitrogen), with a heating rate of 10°C/min. The samples (5 - 7mg) were

placed into alumina crucibles. After the first heating -72°C to 200°C, the samples were cooled to -72°C and subsequently heated again and thermograms for second heating were recorded. The melting temperature (T_m) is taken from the end of the melting peak, whereas the crystallization temperature (T_c) is considered as the minimum of the exothermic peak. The crystallinity degree χ_c induced by irradiation could be deduced from the heat flow signal obtained by DSC, using the following equation:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

where ΔH_m stands for the enthalpy of fusion of the irradiated sample, ΔH_c is the enthalpy of crystallization, and ΔH_f^0 represents the corresponding value for a 100% crystalline PLA ($\Delta H_m^0 = 93,1 \text{ J/g}$, value taken from literature [13]).

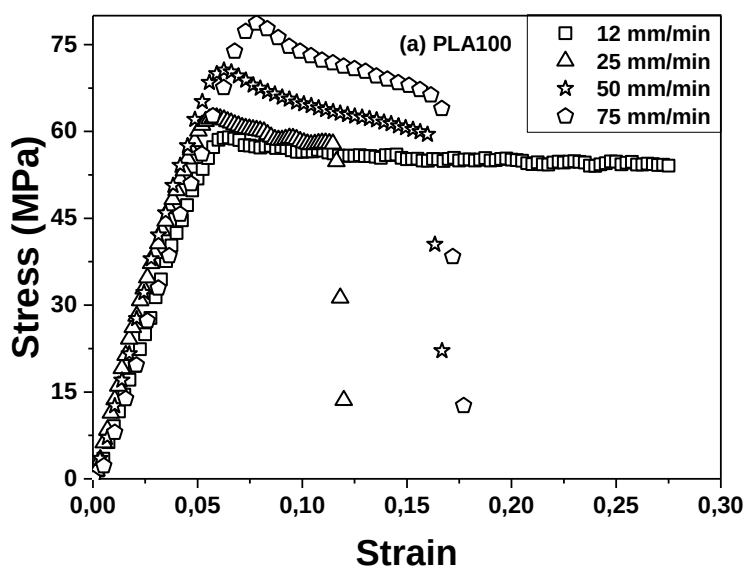
3. Results and Discussion

3.1. TENSILE TEST

The mechanical properties, which are of importance to this study, were evaluated via tensile testing and Dynamic Mechanical Analysis of neat PLA and irradiated samples.

3.1.1. NON-IRRADIATED PLA

First, non-irradiated PLA samples are studied to investigate mechanical properties. Figure1 (a) and (b) shows the stress-strain curves of the non-irradiated PLA thickness of 100 μm (PLA100) and 200 μm (PLA200) depending on the rate of stretching at temperature 20°C.



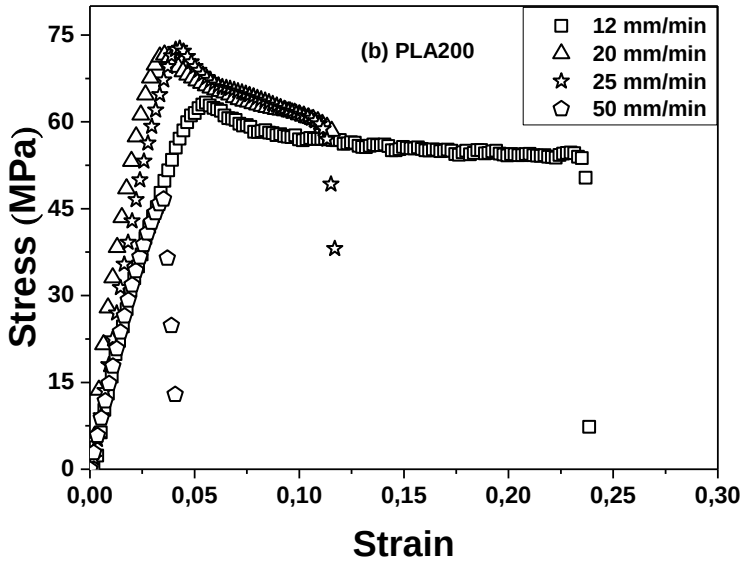


Fig.1. Stress-strain curves at different crosshead speed of (a) PLA100 and (b) PLA200.

The two PLA (PLA100 and PLA200) have a ductility for a crosshead speed of 12 mm/min with a similar stress at break (54 MPa) and a more pronounced deformation at break for the PLA100 ($\epsilon=0.27$). With the increase of the stretching speed on the two PLA samples, the plastic plate decreases and the yield stress increases. The curves do not show hardening before rupture, characterizing high crystallinity induced by the deformation rate for both samples and for all speeds.

Depending on the stress conditions, the same material may behave either brittle or ductile. If break occurs at the elastic deformation regime, the behavior is brittle characterized by a stress called brittle strength σ_B . Ductile rupture, characterized by plastic flow σ_y (Yield stress), occurs after plastic deformation of the material. In case of PLA100 the behavior is ductile at the speed 12 mm/min and tends towards a semi-ductile behavior at the speed 75 mm/min, but over. For PLA200, the material is semi-ductile up to 25 mm/min and brittle at 50 mm/min.

Young's modulus evolution as a function of the strain rate for PLA100 and PLA200 is illustrated in Figure 2. For all studied speeds, PLA200 moduli are higher than PLA100. For the speed 12 mm/min, the modulus is 1645 MPa for the PLA200 and 1027 MPa for the PLA100. The maximum values of Young modulus for both PLA100 and PLA200 at 25 mm/min speed are 1311 MPa and 2540 MPa respectively. PLA100 moves from ductile to semi-ductile behavior characterized by a decrease in Young modulus, whereas PLA200 loses its rigidity and breaks during traction tests at the speed 50 mm/min and above.

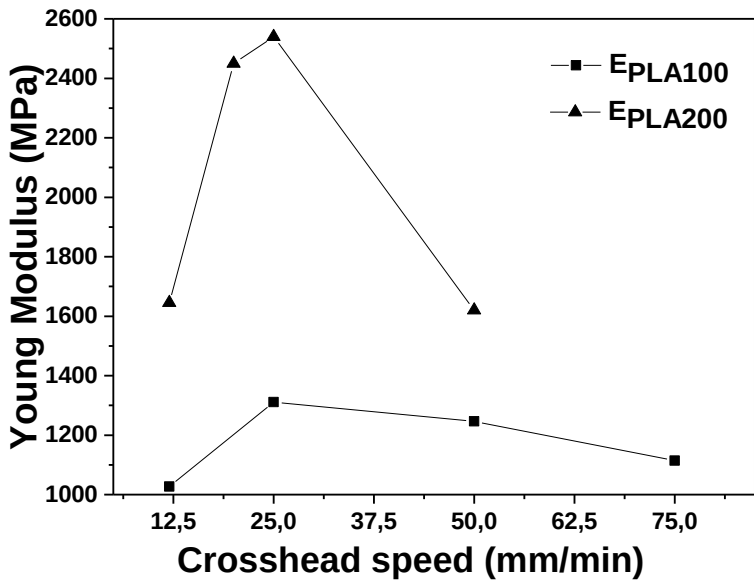


Fig.2. Young's modulus as a function of crosshead speed of PLA100 and PLA200.

The mechanical properties of both PLA such as yield stress σ_y , the stress at break σ_r and the strain at break ϵ_r , are shown in Table 1.

Table1. Mechanical properties of PLA100 and PLA200 at different crosshead speed: yield stress σ_y , stress at break σ_r and strain at break ϵ_r .

Crosshead speed (mm/min)	σ_y		σ_r		ϵ_r	
	PLA 100	PLA 200	PLA 100	PLA 200	PLA 100	PLA 200
12	61.74	63.5	57.29	52.6	0.27	0.15
20	/	74	/	61	/	0.07
25	64.89	66.3	57.24	55.16	0.11	0.07
50	67.86	/	57.85	46.64	0.15	0.03
75	74.1	/	64.67	/	0.16	/

For PLA100 yield stress (σ_y) increases with speed, from 61.74 MPa to 74.1 MPa, where the sample becomes semi-ductile. In the case of PLA200, σ_y reaches its maximum at the speed 20 mm/min, and suddenly falls down at the speed 50 mm/min where the sample becomes brittle. The deformation at break decreases gradually until the crosshead speed 25 mm/min, then it stabilizes around 15% for PLA100, whereas it stabilizes around 3% for PLA200. PLA100 shows ductility at crosshead speed 12 mm/min and becomes semi-ductile around 75 mm/min. PLA200, on the other hand, shows ductility at 12 mm/min, however it disappears at 50 mm/min.

Results reported in figure 2 and table 1 show that around the speed 25 mm/min properties of the material change independently of the thickness. Thus the modulus, which reflects the rigidity of the polymer, goes through a maximum in the case of the two PLAs with a high value in the case of the PLA200. For the other properties, the elastic plate having good ductility at 12 mm/min, observes a strong decrease around the speed of 25 mm/min with an increase in the elastic limit σ_y . These effects are the same as those observed during a classic ductile-rigid transition under temperature. The speed 25 mm/min can then be considered as a ductile-rigid transition speed.

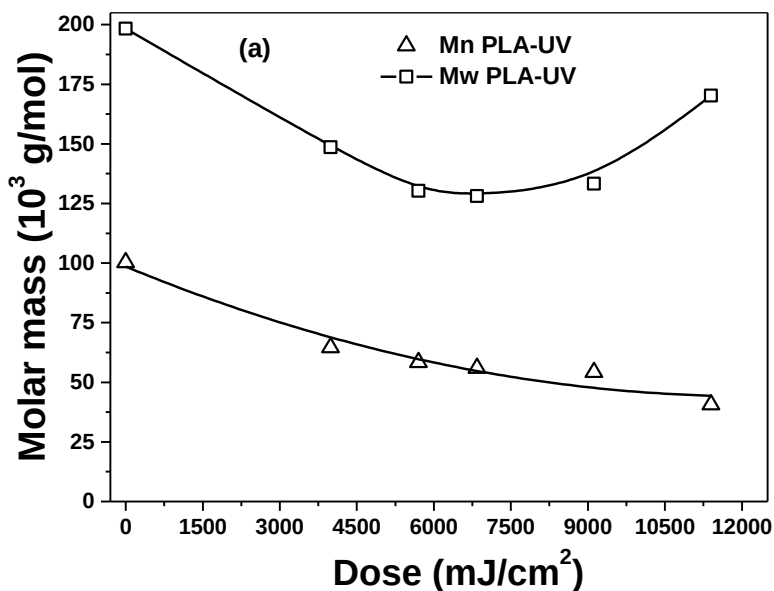
PLA100 and PLA200 films have ductility at low speed and above 25 mm/min, become semi-ductile and ductile-brittle, respectively. This change in behavior around 25 mm/min is explained by a ductile-brittle transition of the material [14].

3.1.2. IRRADIATED PLA

3.1.2.1 AVERAGE MOLAR MASSES

Figure 3a plots the number and weight average molecular weight (M_n and M_w ; respectively) of the UV irradiated PLA-UV samples against radiation dose. The two molecular masses M_w and M_n fall until the amount 5700 MJ/cm² beyond which M_w increases over 9000 mJ/cm² while M_n remains at least constant with amount UV.

Increase of M_w in the case of UV is due to the selective nature of UV radiation, on the other hand and for other radiation which is random, produces much more free radicals. Consequently, the chains recombination is much more favorable where modulus stability is acquired.



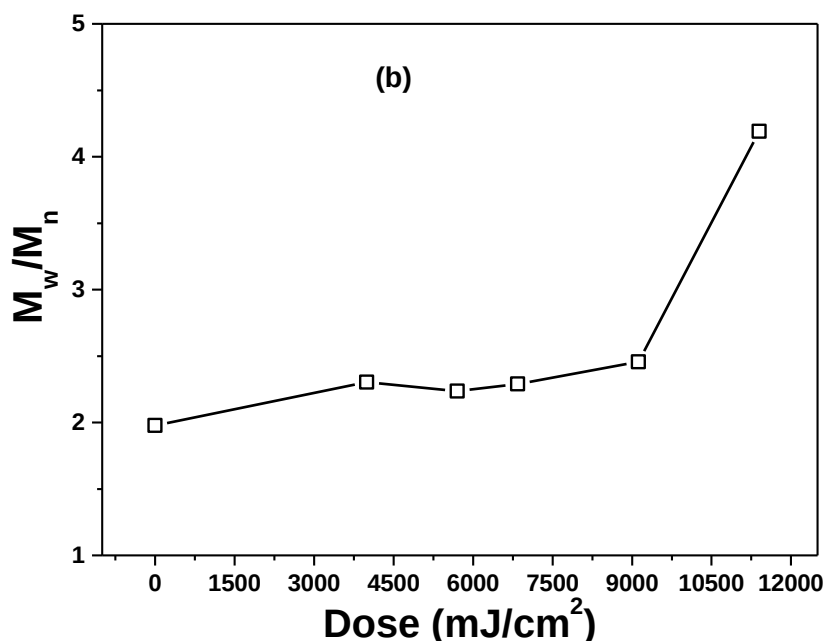


Fig.3. (a) Number and weight average molar masses M_n and M_w of PLA-UV samples irradiated under nitrogen atmosphere versus UV dose. (b) Evolution of the polydispersity index of PLA-UV vs. irradiation dose.

This type of irradiation cause a drop in mass possibly due to the scission and recombination of chains after the dose 5700 mJ/cm². This result has been confirmed also in the works of Mansouri et al [6]. Figure 3b shows a sharp increase of the polydispersity of PLA as function of radiation dose yielding values around 4.19 for PLA-UV from 9000mJ/cm², well above 2, which represents one more reason to confirm the occurrence of chain scission, in good agreement with the work of Charlesby [15].

The number of scissions, which indicates average number of dissociated bonds resulted from photo cleavage in the main chain scission, is simply expressed by the following equation [16] to estimate the scission rate S , given in mol/kg,

$$s(D) = \frac{1}{M_n(D)} - \frac{1}{M_n(0)} \quad (2)$$

where $M_n(0)$ is the molar mass of the initial sample and $M_n(D)$ is the molar mass of the aged sample after an exposure to UV irradiation.

Figure 4 shows the increasing average number of scissions in PLA chain with irradiation dose. As is seen in this figure, the number of scissions increases approximately with irradiation dose. Accordingly, absorbed photon contributes to the main chain scission.

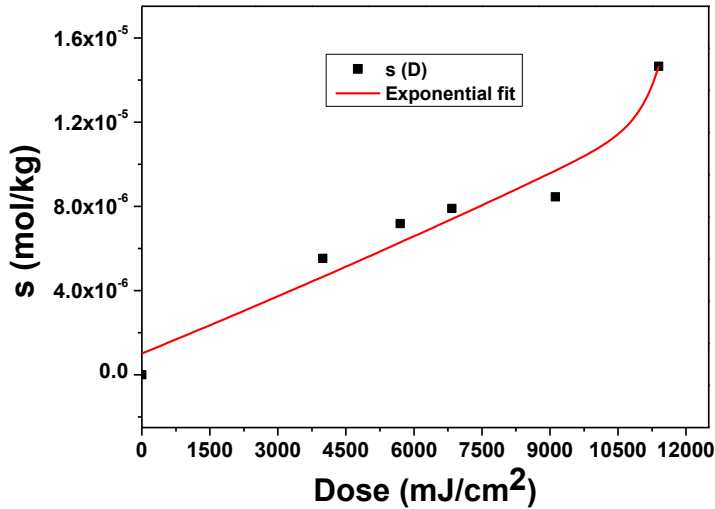
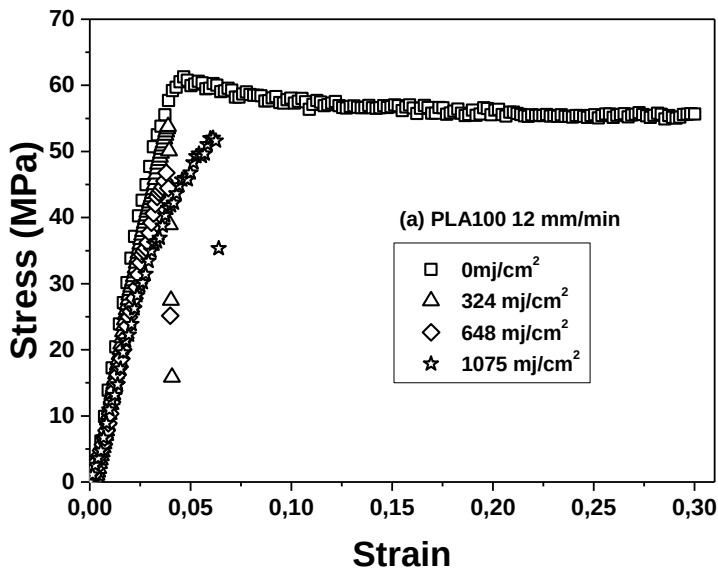


Fig. 4. Relationship between irradiation dose and the number of main chain scission of irradiated PLA.

3.1.2.2. STRESS STRAIN CURVES

PLA100 and PLA200 samples show strong ductility when stretched up with 12 mm/min speed that is the minimum speed of the machine. Therefore, we propose to study these samples applying different doses of irradiation.



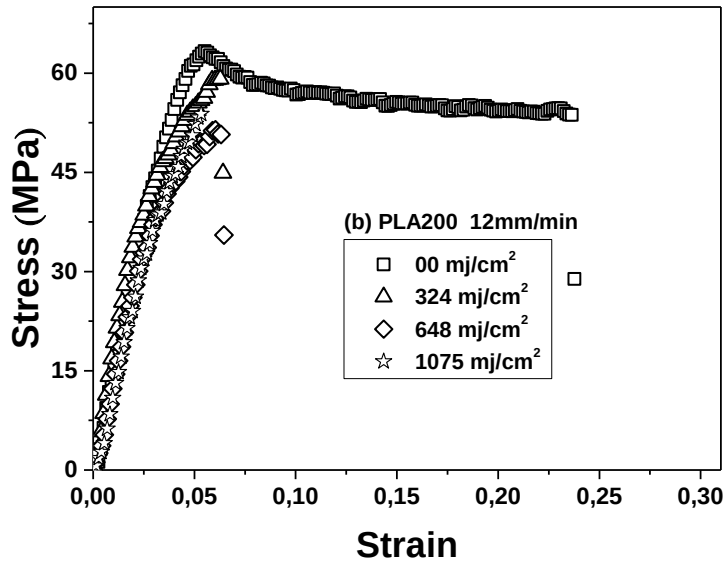


Fig. 5.Stress-strain curves of (a) PLA100 and (b) PLA200 stretched up at 12mm/min speed irradiated with different UV doses.

Figures 5(a) and (b) show the stress-strain curves of PLA100 and PLA200 stretched up at 12 mm/min speed irradiated with different UV doses

At 20°C and 12mm/min, PLA100 and PLA200 samples show ductility at the neat state and become rigid for doses over 324 mJ/cm². Table 2 summarizes the different mechanical properties of PLA100 and PLA200 under UV irradiation.

Table2 Mechanical properties of PLA100 and PLA200 under UV irradiation.

Dose (mJ/cm ²)	PLA100				PLA200			
	E	σ _y	σ _r	ε _r	E	σ _y	σ _r	ε _r
0	1027	70.1	63.4	0.11	1645	67	54.4	0.21
324	1460	/	53.4	0.038	1512	/	53.5	0.061
648	1340	/	47	0.038	1462	/	60	0.072
1075	1200	/	51	0.062	1187	/	53	0.053
2150	1330	/	27	0.021	/	/	/	/

Figure 6 illustrates the evolution of elasticity modulus of PLA100-UV samples irradiated with different UV doses [6]. This is due to the drop in molecular weight induced by the scission of the macromolecular chains followed by an increase explained by the recombination of free radicals. This result has been also highlighted in literature[6].

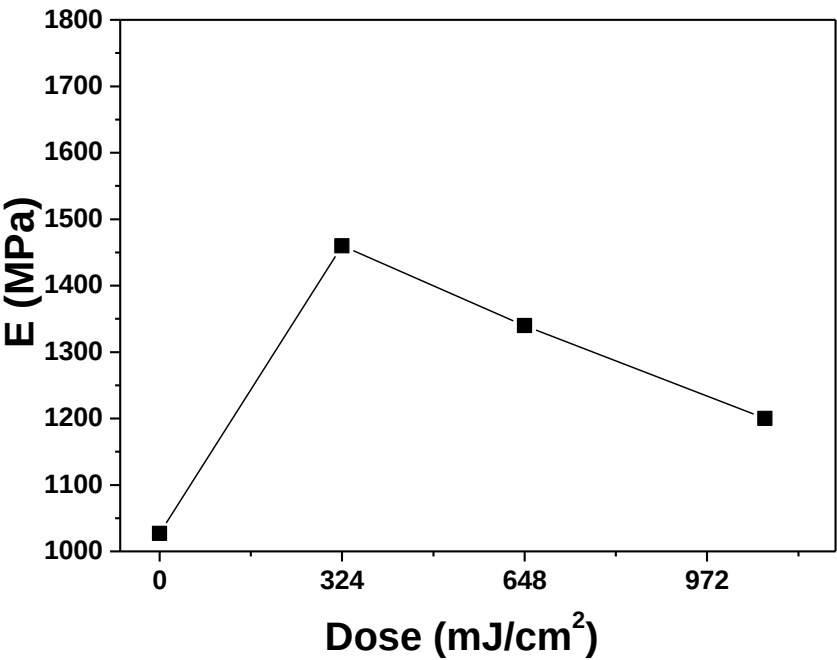


Fig. 6. Young's moduli of PLA100 under UV radiation.

The first rise is due to the very small crystallinity which plays the role of crosslinking points and which gives high rigidity to the material for the PLA-UV system.

Beyond 300 mJ/cm², the modulus drops by approximately 20% towards the dose 1200 mJ/cm², this is due to the drop in molecular mass given by Figure 3a, in this case, the drop in mass is dominant.

Above 1300 mJ/cm², the modulus stabilizes, due to the recombination of radicals.

Table3 sums up constraint values at the yield stress σ_y and break properties σ_r and ϵ_r . In the case of UV, deformation at break drops with the increase of the dose up to 648 mJ/cm², due to the drop in molecular weight, followed by a slight increase over this dose explained by the recombination of chains. This goes in parallel with works admitted by Mansouri et al. [6] for samples aged by EB radiation.

The yield stress decreases with the dose and the material passes directly from semi-ductile state to brittle state. The different properties are given in Table3.

Table 3 Mechanical properties of PLA100-UV at 12mm/min speed.

PLA-UV				
Dose (mJ/cm ²)	E	σ_y	σ_r	ϵ_r
0	1027	70.1	63.4	0.11

324	1460	/	53.4	0.038
648	1340	/	47	0.038
1075	1200	/	51	0.062
2150	1330	/	27	0.021

3.2. THERMAL ANALYSIS

DSC thermograms of PLA-UV samples are showed in Figure 7. The thermal characteristics; glass transition temperature (T_g), cold crystallization temperature (T_c), enthalpy of cold crystallization (ΔH_c), melting temperature (T_m) and melting enthalpy (ΔH_m) were determined from the second heating cycle. The degree of crystallinity (χ_c) of the PLA samples was calculated using equation (1). In the case of UV, χ_c has a value below 2% indicating that the sample is perfectly amorphous up to the dose 648mJ/cm², beyond which it quickly rises to 7% for the dose 1075mJ/cm².

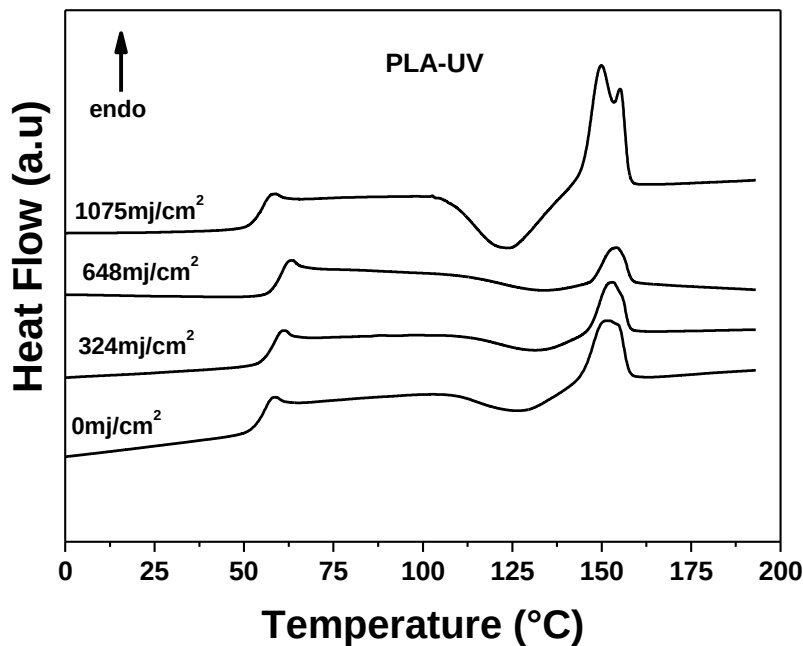


Fig. 7. DSC thermograms of PLA-UV irradiated at different UV doses, applying a heating rate of 10°C/min.

Table 5. Effect of UV irradiation on PLA thermal properties.

Doses (mJ/cm ²)	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	ΔH_c (J/g)	$T_{m1}(^{\circ}\text{C})$	$T_{m2}(^{\circ}\text{C})$	ΔH_m (J/g)	χ_c (%)
00	60.41	134.23	1.587	153.61	/	1.706	0.1
324	58.93	132.53	6.094	153.01	/	4.425	0.3
648	60.65	132.49	3.345	154.32	/	3.007	1.7

1075	55.38	124.49	18.86	149.90	155.06	12.19	7.1
------	-------	--------	-------	--------	--------	-------	-----

According to Table 5 thermal properties of PLA-UV are summarized as follows; glass transition temperature T_g , as the dose increases, T_g decreases to stabilize around 55°C , this decrease is due to chains mobility, consequently PLA samples witness structural degradation. Crystallization temperature T_c , increases slightly then decreases due to chains recombination. For melting temperature T_m , it decreases which means that there is ductility in PLA, it should be noticed that for irradiated PLA, the lowest temperature endothermic peak was generally attributed to perfect crystal melting, associated with defective crystal transformation into more perfect crystals and the highest temperature endothermic peak corresponds to perfect crystal melting, associated to fusion-recrystallization or from defective crystal transformation [6, 17]. On the other hand; crystallization enthalpy ΔH_c , increases with the increasing radiation dose. This can be attributed probably to radiation induced degradation of PLA chains which could rearrange more easily. Melting enthalpy ΔH_m , increases slightly due to chains mobility indicating a slight crystallinity as well.

Figure 8 show degree of crystallinity χ_c calculated from equation (1) for the system. χ_c of PLA-UV samples, changes considerably according to UV irradiation doses. This change is due to the phenomenon of chain scission processes and recombination of free radicals occurring during irradiation. The rate of crystallinity increases slightly at the beginning up to $324\text{mJ}/\text{cm}^2$, then it decreases at $648\text{mJ}/\text{cm}^2$. It increases monotonously above this dose this is due to chains scission which increases their mobility, which favors the crystalline part, this has been confirmed by the increase in Young modulus E and storage modulus E' [18].

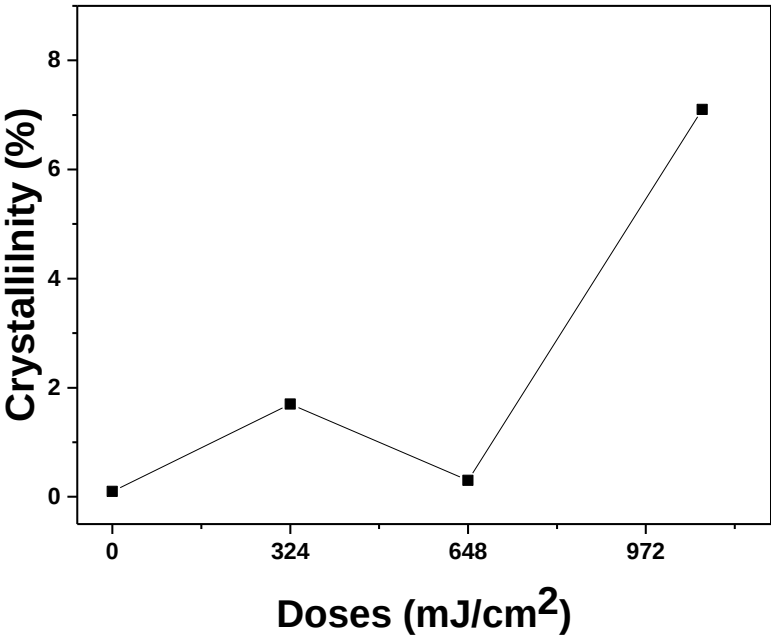


Fig. 8. Degree of crystallinity χ_c versus UV dose, using a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Nanotechnology Perceptions Vol. 20 No.5 (2024)

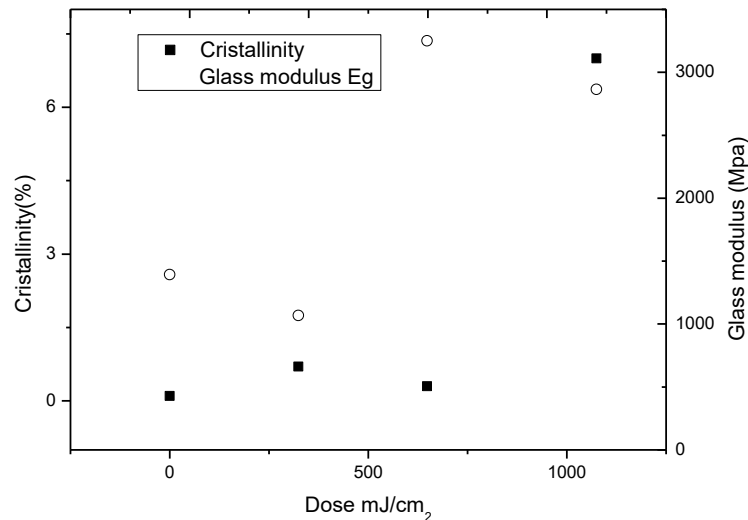


Fig. 9. Glass modulus E_g and degree of crystallinity χ_c versus UV dose.

Hence, neat PLA as well as PLA-UV share the similar thermal behavior under the same conditions. This behavior can be sum up as follows:

- a) A decrease in T_g within the range of 3°C to 5°C.
- b) A decrease in T_m within the range of 3°C to 4°C.
- c) A decrease in T_c around 10°C for PLA-UV.
- d) An increase in ΔH_c within the range of 10J/g to 12J/g.

ΔH_m increases in PLA-UV, this fact is justified by the nature of the irradiation since UV irradiation is selective.

3.3. DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS (DMA)

in Dynamic analysis of samples is done order to evaluate the effects of UV irradiation doses on PLA properties. Figure 8 illustrates DMA curves of neat as well as irradiated PLA samples. Figures 8a illustrates the evolution of storage moduli versus temperature for PLA samples irradiated with different UV doses, called PLA-UV.

Table 4 summarizes the essential data of PLA-UV thermograms. Towards low temperatures, the glassy plate modulus E_g characterizing the rigidity of the material have very dispersed values in the case of UV irradiation, E_g decreases slightly from 1400 to 1050 MPa for the dose 324mJ/cm², due to the drop in mass and increases rapidly with the dose towards the value 3250 Mpa, and stabilizes around 2850 MPa towards the dose 1075 mJ/cm². The increase in E_g is certainly not due to crystallinity. On the other hand, this low crystallinity can produce an infinity of very small crystallites which can play the role of multitudes of crosslinking points, thus giving strong rigidity to the material.

Table 4. Mechanical properties of PLA100-UV at 12mm/min speed.

Parameters	UV (mJ/cm ²)			
	00	324	648	1075
E _g (MPa)	1393	1068	3250	2865
T _g (°C)	66.03	72.92	72.61	75.25
T _c (°C)	90	107	115	116

The main parameters of samples are given in Table 4. Storage Modulus E' of neat PLA100 is around 1393 MPa. In the case of PLA-UV, E' decreases until 1068 MPa, eventually due to the loss in weight, then it increases according with doses until 3250 MPa and decrease to 2865 MPa, due to increase of molar mass caused by recombination of free radicals.

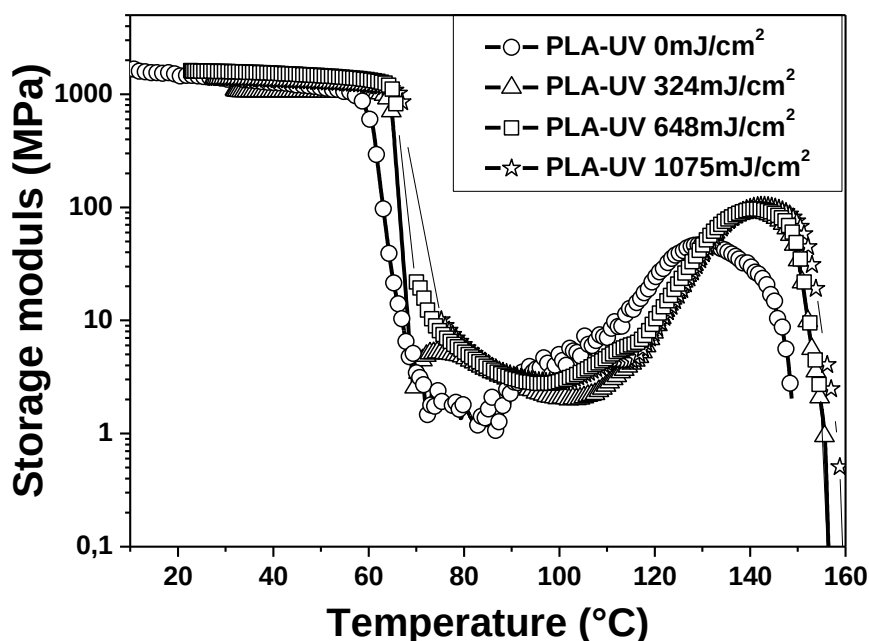


Fig. 8. Storage Moduli: PLA100-UV.

4. Conclusions

In regard to the major importance given to biodegradable polymers PLA in daily life notably for agricultural ends and 3D printing, the present study has dealt with the degradation of their mechanical and thermal properties. Throughout this work, different techniques of analysis such as: tensile test, dynamic mechanical analysis and differential scanning calorimetry were carried out to find common behavior between neat PLA as well as irradiated PLA with selective UV.

Tensile test was carried out using neat PLA samples of 100µm and 200µm thickness on one hand, and PLA 100µm thickness irradiated with UV different doses on the other hand. The obtained results show a decrease in Young Modulus E and a transition from ductile to brittle state. This shift in mechanical properties is due to chains scission and recombination of free radicals.

However, DMA and DSC techniques were carried out to define thermal behaviors common to PLA irradiated with UV in one hand and other at the other hand. Therefore, results have shown similar shift in thermal properties presented in a decrease in T_g , T_c and T_m according to UV doses justified by chains scission.

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 AbouBekrBelkaïd of Tlemcen/ Algeria, the CNRS, and the University of Lille 1- Sciences and Technologies/France.

References

- [1] A. Jasim, S.K. Varshney, Polylactides-chemistry, properties and green packaging technology: a review, *Int. J. Food Prop.* 14 (2011) 37-58.
- [2] 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.
- [3] S. Venkatraman, L.P. Tan, V. Tjong, H.M. Koon, F. Boey, Collapse pressures of biodegradable stents, *Biomaterials* 24 (2003) 2105-2111.
- [4] 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.
- [5] A. Charlesby, *Radiation Chemistry Principles, Applications*, VCH, New York, 1987, p. 451.
- [6] 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.* 133 (2016) 293-302.
- [7] Belbachir, S., Zairi, F., Ayoub, G., Maschke, U., Nait-Abdelaziz, M., Gloaguen, J. M., Benguediab, M., Lefebvre, J., 2010. Modelling of photodegradation effect on elastic- viscoplastic behavior of amorphous polyactic acid films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 58 (2), 241-255.
- [8] Pabiot, J., Verdu, J., 2004. The change in mechanical behavior of linear polymers during photochemical aging. *Polymer Engineering and Science* 21, 32-38.
- [9] Rabek, J.F., 1995. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*. Chapman and Hall, London.
- [10] Ikada, E., Ashida, M., 1991. Promotion of photodegradation of polymers for plastic wastetreatment. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 4, 247-254.
- [11] Ikada, E., 1997. Photodegradation behaviors of aliphatic polyesters. Photo- and biodegradable polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 10, 265-270.
- [12] Ikada, E., 1999. Relationship between photodegradability and biodegradability of some aliphatic polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 2, 251-256.
- [13] 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.
- [14] P.I. Vincent, The tough-brittle transition in thermoplastics, *Polymer* 1 (1960) 425-444.
- [15] A. Charlesby, *Molecular Weight Changes and Network Formation by Scission and Crosslinking. Crosslinking and Scission in Polymers*, Kluwer Academic Publishers, 1990, pp.1-3.

- [16] Saito O. Effects of high energy radiation on polymers II. end-linking and gel fraction. Journal of the Physical Society of Japan 1958;13(12):1451-1464.
- [17] N. Delpouve, A. Saiter, E. Dargent, Cooperativity length evolution during crystallization of poly (lactic acid), Eur. Polym. J. 47 (2011) 2414-2423.
- [18] M. Maiza, Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants, Université Ferhat Abbas – Setif/ Algeria, 2016. PhD thesis.

Resumé :

Ce travail intitulé « Etude de comportement thermique et mécanique des matériaux composites à base de polymères » traite dans une première partie, le comportement thermique et mécanique sous l'effet d'un rayonnement UV, du polylactide (PLA) qui est un polyester aliphatique, biodégradable, non toxique, recyclable, thermoplastique et transparent. Ce polymère 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. Afin d'étudier le mécanisme de la dégradation par scission de chaînes et recombinaison des radicaux libres sous l'effet de l'irradiation UV, différentes techniques, la GPC, la DSC, la DMA et la traction uniaxiale ont été utilisées pour caractériser les échantillons sous forme de films d'environ 100 et 200 µm irradiés à différentes doses UV. Une attention particulière est donnée à la transition entre la scission de chaînes et la recombinaison des radicaux. Ces phénomènes sont corrélés par les différentes méthodes d'analyse. Dans la deuxième partie, les propriétés mécaniques des bicomposites PLA/Alfa sont étudiées, les résultats montrent que l'ajout de fibres d'Alfa dans la matrice de PLA joue un rôle protecteur face aux effets des rayonnements UV, Le vieillissement a un impact significatif sur les propriétés rhéologiques des films polymères et des composites et par conséquent une évolution structurale pour ces matériaux.

Abstrat :

This work entitled "Study of thermal and mechanical behavior of polymer-based composite materials" deals in a first part, the thermal and mechanical behavior under the effect of UV radiation, of polylactic acid (PLA) which is an aliphatic polyester, biodegradable, non-toxic, recyclable, thermoplastic and transparent. This polymer has very interesting mechanical properties, comparable to those of conventional polymers, but it is rigid and brittle at room temperature due to its glass transition temperature T_g which is around 55 ° C. In order to study the mechanism of degradation by chain scission and recombination of free radicals under the effect of UV irradiation, different techniques, GPC, DSC, DMA and uniaxial traction were used to characterize the samples in the form of films of approximately 100 and 200 µm irradiated at different UV doses. Particular attention is given to the transition between chain scission and recombination of radicals. These phenomena are correlated by the different analysis methods. In the second part, the mechanical properties of PLA/Alfa bicomposites are studied, the results show that the addition of Alfa fibers in the PLA matrix plays a protective role against the effects of UV radiation, Aging has a significant impact on the rheological properties of polymer films and composites and consequently a structural evolution for these materials.

يحمل هذا العمل عنوان «دراسة السلوك الحراري والميكانيكي للمواد المركبة القائمة على البولييمرات»، ويتناول في جزئه الأول السلوك الحراري والميكانيكي لحمض البولالكتيك (PLA) تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية. يُعد هذا البوليمر بوليستر أليفاتي، قابل للتحلل الحيوي، غير سام، قابل لإعادة التدوير، لدن حراري وشفاف. يتميز بخصائص ميكانيكية مثيرة للاهتمام، تقارن بتلك الخاصة بالبوليمرات التقليدية، غير أنه صلب وهش في درجة حرارة الغرفة، وذلك بسبب درجة حرارة انتقاله الزجاجي T_g التي تبلغ حوالي 55 درجة مئوية.

ولفهم آلية التحلل الناتج عن انقسام السلاسل وإعادة اتحاد الجذور الحرة تحت تأثير الإشعاع فوق البنفسجي، تم استخدام تقنيات مختلفة مثل الكروماتوغرافيا النفاذية الهلامية (GPC)، تحليل المسح التفاضلي الحراري (DSC)، التحليل الديناميكي الميكانيكي (DMA)، واختبار الشد أحادي المحور، من أجل توصيف العينات المصنوعة على شكل أفلام بسماكة تتراوح بين 100 و 200 ميكرومتر والمعرضة لجرعات مختلفة من الأشعة فوق البنفسجية. وقد تم إيلاء اهتمام خاص للانتقال بين انقسام السلاسل وإعادة اتحاد الجذور الحرة. وتم ربط هذه الظواهر بواسطة مختلف طرق التحليل.

أما في الجزء الثاني، فقد تمت دراسة الخصائص الميكانيكية للمواد الثنائية المركبة PLA/ألياف الحلفاء. وأظهرت النتائج أن إضافة ألياف الحلفاء إلى مصفوفة PLA تلعب دورًا وافيًا ضد تأثيرات الإشعاعات فوق البنفسجية. كما أن التقادم له تأثير كبير على الخصائص الريولوجية لأفلام البوليمر والمركبات، مما يؤدي إلى تطور بنيوي لهذه المواد.