

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abderrahmane Mira- Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de

Master II en Génie des Procédés
Option : Polymères et composites

Thème

**Etude du vieillissement naturel d'un film de
poly acide lactique (PLA) commercialisé
pour l'emballage alimentaire**

présenté par :

M^{elle} DAHMANI Zohra

M^{elle} TOUATI Hassiba

Encadrées par :

Pr KACI Mustapha

Promotion: Juin 2013



Remerciements

Nous commençons tout d'abord par remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience pour pouvoir mener ce travail à terme.

*Nous remercions également notre promoteur **Mr KACI Mustapha** pour nous avoir guidés afin de voir ce travail aller à sa fin.*

*Nous exprimons nos vifs remerciements à **M^{me} ZAIDI Linda** et **M^{lle} DEHOUCHE Nadjet** pour avoir mis à notre disposition tous les outils et moyens nécessaires pour réaliser ce travail.*

*Aussi, nous remercions **Mr SAHNOUNE Mohamed** pour son aide et sa disponibilité.*

Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Nos remerciements vont également à tous les techniciens des laboratoires d'analyses, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail, qui nous l'espérons sera un document de travail et d'orientation pour les futures promotions.



Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers:

A mes très chers parents, à qui je dois ma réussite,

A mon très cher époux Nadir, qui est ma joie de vivre,

A mes adorables sœurs, et belles sœurs Nadia et Radia

A mes frères, surtout Amirouche, qui n'a jamais cessé de me soutenir

A mes adorables Rayane et Dilane ;

A la famille Adidou,

A ma très chère Zohra (binôme),

A mes amies, Zahia, Nadia, Souad, Samra et Sabrina,

A ma grand-mère, toute ma famille,

A toute la promo « polymères et composites ».

Cassiba



En duo, nous avons réalisé ce modeste travail, mais son aboutissement n'a lieu que grâce aux aides morales et matérielles de tous ceux qui nous ont soutenu, c'est pour cela que je le dédie à tous ceux qui sont chers à mon égard et à ceux qui méritent tous mes remerciements pour leur soutien et aides précieuses :

A mes chers parents en premier lieu, aux quels je ne pourrai leurs rendre assez;

A mes sœurs, que j'aime énormément et que je remercie pour leur patience et leur encouragement;

A mes frères, pour leur soutien ;

A mes beaux frères, Kamel et Toufik et mes belles sœurs;

A mes joies de vivre, Mohamed, Yanis et Rayane ;

Un mot aussi pour mon amie et binôme, Hassiba pour sa présence et son amitié ;

A mes formidables amis(es), Samra, Sabrina et Badiaa, sans oublier tous les autres, trop nombreux pour être cités, pour avoir transformé les mauvais moments en bons souvenirs et les bons moments en souvenirs inoubliables et d'avoir rendu ces années plus agréables à passer.

Zohra

Liste des figures

Figure 1: Classification des polymères biodégradables

Figure 2: Capacités de production mondiales actuelles (2010) et prospectives (2013) de polymères biosourcés (en millions de tonnes) Données ALCIMED-ADEME 2011

Figure 3: Les stéréo-isomères de l'acide lactique

Figure 4: Les trois isomères du lactides

Figure 5: Synthèse du PLA

Figure 6: Schématisation d'un processus de coupure de chaînes

Figure 7: Schématisation d'un processus de soudure de chaînes

Figure 8: Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides

Figure 9: Mécanisme de biodégradation

Figure 10: Structure chimique du PLA

Figure 11: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

Figure12: Schéma d'installation de la viscosimétrie

Figure 13: Spectres IRTF du PLA avant exposition

Figure 14: Spectres IRTF du PLA avant et après 30 jours d'exposition dans la région $1500 - 800 \text{ cm}^{-1}$

Figure 15: Spectres IRTF du PLA avant et après 30 jours d'exposition dans la région carbonyle

Figure 16: Spectres IRTF du PLA avant et après 30 jours d'exposition dans la région $3600 - 2600 \text{ cm}^{-1}$

Figure 17: Mécanismes probables de photodégradation du PLA.

Figure 18: Mécanisme de Norrish II du PLA

Figure 19: Spectre UV-visible du PLA

Figure 20: Evolution de ΔC des carbonyles en fonction du temps d'exposition

Figure21: Variation de la viscosité du PLA avant exposition en fonction de la concentration.

Figure 22: Variation de la viscosité du PLA après 8 jours d'exposition en fonction de la concentration.

Figure 23: Variation de la viscosité du PLA après 16 jours d'exposition en fonction de la concentration.

Figure 24: Variation de la viscosité du PLA après 24 jours d'exposition en fonction de la concentration.

Figure 25: Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps d'exposition.

Figure 26: Evolution de la masse molaire viscosimétrique en fonction du temps d'exposition.

Figure 27: Evolution de l'indice de scissions en fonction du temps d'exposition.

Figure 28: Diffractogramme de DRX du PLA avant exposition

Figure 29: Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition

Figure 30: Spectres DRX du PLA avant et après 5, 10, 15, 20, 25 et 30 jours exposition

Figure 31: Spectres IRTF du PLA avant exposition dans la région carbonyle

Figure 32: Spectres IRTF du PLA après 5 jours d'exposition dans la région carbonyle

Figure 33: Spectres IRTF du PLA après 10 jours d'exposition dans la région carbonyle

Figure 34: Spectres IRTF du PLA après 15 jours d'exposition dans la région carbonyle

Figure 35: Spectres IRTF du PLA après 20 jours d'exposition dans la région carbonyle

Figure 36: Spectres IRTF du PLA après 25 jours d'exposition dans la région carbonyle

Figure 37: Spectres IRTF du PLA après 30 jours d'exposition dans la région carbonyle

Liste des tableaux

Tableau I: Fabricants et noms commerciaux du PLA.

Tableau II: Les propriétés mécaniques et thermiques du PLA.

Tableau III: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA

Tableau IV: Evolution de la différences des aires en fonction de la durée d'exposition

Tableau V: Evolution de Δc des carbonyles en fonction du temps d'exposition

Tableau VI: Résultats des mesures de la viscosité du PLA avant exposition.

Tableau VII : Résultats des mesures de la viscosité du PLA après 8 jours d'exposition.

Tableau VIII : Résultats des mesures de la viscosité du PLA après 16 jours d'exposition.

Tableau IX : Résultats des mesures de la viscosité du PLA après 24 jours d'exposition.

Tableau X:Récapitulatif des résultats des différents films.

Tableau XI : Taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition

Liste d'abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie.

PHA : Poly(hydroxyalkanoates).

PLA : Poly (acide lactique) ou polylactide.

PLLA : Poly(L-lactide).

PDLA: Poly(D-L-lactide).

PCL : Polycaprolactone.

PEA : Polyesteramide.

PGA : Poly(acide glycolique).

PBT : Poly(butylène téréphtalate).

PP : Polypropylène.

PE : Polyéthylène.

PS : Polystyrène.

PLGA : Polylactides-co-glycolides.

PET : Poly éthylène téréphtalate.

ABS : Acrylonitrile Butadiène Styène .

ASTM: American Society for Testing and Materials.

DRX : Diffraction des rayons X.

h ν : Energie photonique.

HALS: Hindered amine light stabilizers.

IC: Indice carbonyle.

IS : Indice de scissions.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

M : Masse molaire viscosimétrique.

T_f : Température de fusion.

T_g : Température de transition vitreuse.

UV : Ultra violet.

T_c : Température de cristallisation.

η : Viscosité intrinsèque.

η_r : Viscosité relative.

η_{sp} : Viscosité spécifique.

T : Température.

σ : Contrainte.

CEA : Chaînes élastiquement actives.

d : Distance inter-foliaires.

χ_c : Le taux de cristallinité.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Rappels bibliographique

I.1. Généralités sur les biopolymères	3
I.1.1 Classification des biopolymères	3
I.1.2. Propriétés	4
I.1.3. Applications des polymères biodégradables	8
I.1.4. Production des biopolymères	10
I.2. L'acide polylactique.....	11
I.2.1.Historique.....	11
I.2.2.Description	11
I.2.3.Composition chimique	12
I.2.4.Voies de synthèse du PLA	13
I.2.5.Propriétés du PLA	15
I.2.6.Avantages et inconvénients du PLA.....	16
I.2.7.Domaines d'application du PLA	18
I.3.Les modes de vieillissement des polymères.....	19
I.3.1. Définition	19
I.3.1.1 vieillissement physique.....	20
I.3.1.2 vieillissement chimique	21
I.3.2. Processus affectant l'architecture macromoléculaire	22
I.3.3. Principaux mécanismes de vieillissement.....	23
I.3.3.1. Thermochimique	24
I.3.3.2. Photo-oxydation	25
I.3.3.3. Hydrolyse.....	28
I.3.3.4. Biologique ou biodégradation.....	30

I.3.4. Effets et remèdes.....	32
-------------------------------	----

Chapitre II : Protocole expérimental

II.1. Matériaux utilisés	34
II.2. Exposition des films	35
II.3. Techniques de caractérisation	36
II. 3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	36
II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	37
II.3.3.spectroscopie UV-visible.....	37
II.3.3. Détermination de la masse viscosimétrique.....	38

Chapitre III : Résultats et discussion

III.I. Etude des effets du vieillissement naturel sur des films de PLA	40
III.I.1. Analyse de la structure chimique par IRTF	40
III.I.1.1. Evolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'exposition	45
III.I.3. Analyse de la structure par DRX.....	56
III.I. 3.1. Mesure du taux de cristallinité	57
Conclusion générale et perspectives	59

Références bibliographiques

Annexes

AnexesI : Spectres DRX des échantillons

AnexesII : spectres IRTF des régions carbonyles

Introduction générale

Introduction générale

Le développement de nouveaux matériaux polymères biodégradables est devenu nécessaire pour un large éventail d'applications, en particulier dans les domaines de l'emballage et du biomédical. En effet, l'impact environnemental des polymères issus de ressources pétrochimiques et la gestion de leurs déchets constituent aujourd'hui, une préoccupation majeure. C'est ainsi que les polymères dérivés de ressources renouvelables sont alors devenus un sujet d'intérêt à la fois économique et environnemental. Ces biopolymères, d'origine différente sont issus pour certains d'organismes vivants (par exemple polysaccharides, polyhydroxybutyrate) appelés aussi, polymères biosourcés ou agropolymères et d'autres synthétisés à partir d'un monomère issu des agro-ressources (acide polylactique par exemple) [1-3].

Durant la dernière décennie, le polyacide lactique (PLA) est l'un des polymères biodégradables susceptible de remplacer les polymères dérivés du pétrole [3,4]. Le PLA est un thermoplastique aliphatique de la famille des polyesters ayant des propriétés comparables avec celles de nombreuses matières plastiques d'origine pétrochimique. Le PLA à haut poids moléculaire est généralement synthétisé par polymérisation du lactique après ouverture de son cycle. Le lactique est un dimère cyclique préparé par dépolymérisation contrôlée de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation des sucres [5,6]. De plus, le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, un haut degré de transparence, une plasticité thermique et une biocompatibilité, ce qui le prédestine à une multitude d'applications industrielles [7-9].

Avec ces applications, le PLA est mené à subir des contraintes qui menacent leur durabilité car le vieillissement reste l'un des obstacles majeurs à l'utilisation des matériaux polymères. Il peut avoir une origine physique ou chimique. Donc la conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières. Cela à travers une étude du vieillissement, qu'il soit accéléré ou naturel, comme dans notre cas.

L'objectif de notre travail est d'étudier les effets du vieillissement naturel sur la structure chimique, la masse molaire viscosimétrique et la cristallinité d'un film de PLA commercialisé pour l'emballage alimentaire.

Ce mémoire est divisé en trois principaux chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, subdivisée en trois parties, la première présente des généralités sur les polymères biodégradables, la seconde consacrée au PLA et enfin la troisième sur le vieillissement des polymères.

Le second chapitre présente le protocole expérimental et les différentes méthodes de caractérisation (DRX, IRTF, UV-Vis et la viscosimétrie.).

Enfin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.

Chapitre I
Rappels
bibliographiques

Rappels bibliographiques

Chapitre I: Généralités sur les biopolymères

I.1. Généralités sur les biopolymères

Les premiers polymères biodégradables sont apparus dans les années 60. Ils comportent des liaisons hydrolysables telles que les liaisons amide, ester, anhydride, urée, uréthane, acétal ou encore ortho-ester. Ces liaisons sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement. Ces différentes fonctions sont en effet sensibles à la dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement à l'hydrolyse chimique. Les macromolécules sont alors converties en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse, humus et autres substances naturelles [1].

I.1.1 Classification des biopolymères :

Les polymères biodégradables, peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétiques) et en plusieurs sous groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition (Figure 1). [2,3]

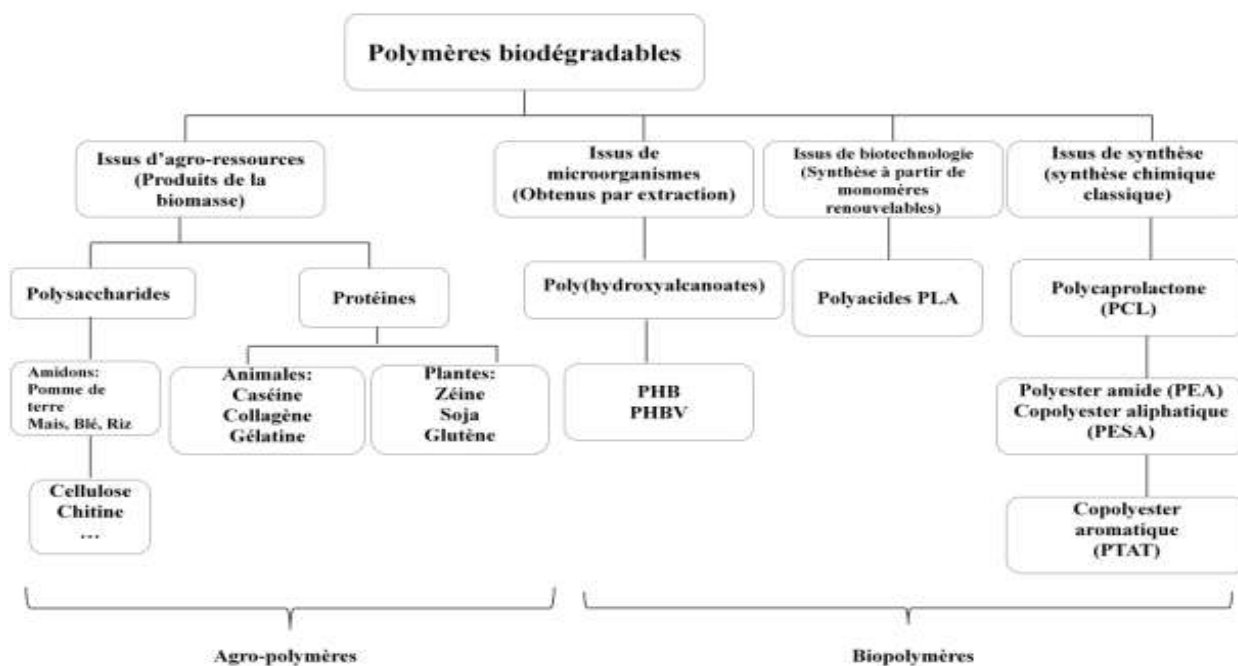


Figure 1 : Classification des polymères biodégradables

Les agro-polymères sont issus de la biomasse et de ses dérivés, donc directement de la nature, alors que les biopolymères sont des polyesters obtenus par fermentation, tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA), ou par synthèse de monomères issus de la biomasse, polyacide lactique (PLA), ou issus de ressources fossiles, polycaprolactone (PCL), polyesteramides (PEA). En règle générale, les produits issus de la nature se dégradent beaucoup plus rapidement que ceux provenant de la pétrochimie, mais ne permettent pas de couvrir l'ensemble des applications. Il est alors apparu indispensable de s'intéresser et de synthétiser de nouveaux polymères biodégradables capables de remplacer à terme la plupart des matériaux actuellement utilisés. Ainsi, la principale famille de polymères synthétiques biodégradables est constituée de polyesters (PCL, PLA, PGA...). Un facteur important pour leur biodégradation est leur susceptibilité à se dégrader par hydrolyse. La dégradation se produit par coupures des liaisons esters de la chaîne polymère, pour libérer des fragments (oligomères, monomères) plus facilement décomposables par les micro-organismes [4]. Les réactions mises en jeu lors de leur biodégradation sont identiques à celles des polymères naturels, c'est-à-dire qu'elles sont typiquement catalysées par des enzymes et se produisent en milieu aqueux.

I.1.2. Propriétés

Les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques dans l'industrie des matières plastiques, dont la biodégradabilité est la plus importante.

- La biodégradabilité des biopolymères

Les biopolymères sont synthétisés dans les plantes ou les animaux par voie enzymatique et sont de ce fait dégradés rapidement dans un milieu biologique. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille. Ces derniers sont assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse en libérant du CO₂ et de l'H₂O [4].

A l'opposé, Les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons

covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation [5].

Le terme « biodégradabilité » suscite beaucoup de discussion. La définition émergente proposée par de nombreux auteurs de la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par les microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues [4]. Autrement dit, c'est une dégradation biotique qui met en jeu l'action des microorganismes.

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est particulièrement intéressante pour des applications bien spécifiques. Il est bien évident que dans certaines applications notamment dans le domaine de la construction, on cherchera plutôt des matériaux stables non biodégradables. Les critères d'utilisation des biopolymères biodégradables sont :

- ✓ Utilisation à courte durée de vie et jetable.
- ✓ Application qui nécessite des précautions d'hygiène et de stérilisation dans le domaine médical.
- ✓ D'une manière générale, pour les applications où il est difficile de contrôler les déchets.

La biodégradabilité des matériaux seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux doivent être en plus compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le produit obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement [6].

- Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères :

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui a une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogène [7], ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport.

- Biocompatibilité et biorésorbabilité :

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs: ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau.

Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle [8].

En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse(enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques[9].

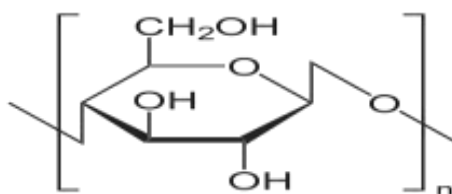
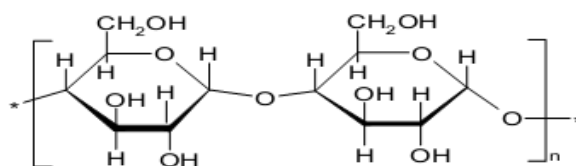
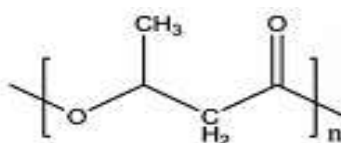
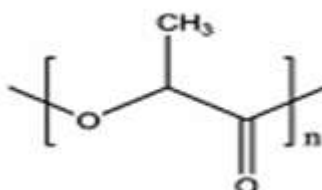
En pharmacutique, les médicaments à libération contrôlée sont des exemples d'applications où la biorésorbabilité des polymères joue un rôle important.

- Propriétés chimiques :

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leurs sites nucléophiles et électrophiles [10].

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [11].

On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les structures chimiques de quelques polymères issus du végétal sont comme suites :

Cellulose :**Amylose :****PHB :****PLA :**

Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréoisomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères [12].

I.1.3. Applications des polymères biodégradables :

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

- En médecine et pharmacie :

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée.

Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [13].

Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA) et les polylactides-co-glycolides (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux.

Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [14].

- En agriculture :

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle [15]. Dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'augmenter la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite.

Ainsi les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. Des gains économiques et environnementaux sont alors obtenus. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques pour l'environnement et réduit le coût de main-d'œuvre.

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêches. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines[16]. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Le matériau doit répondre au critère de biodégradation et une durée de vie suffisante afin de remplir sa fonction.

- En emballage :

Dans le domaine de la vie courante, le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise place d'une filière de gestion de déchets adéquate à ce type de produits. Ainsi l'organisation d'une filière de compostage est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables[17].

Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage. A part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau, intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes[18].

Trois types de biopolymères existent, les polylactides(PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel pour la fabrication des emballages. Ces biopolymères permettent de couvrir une large gamme d'applications dans le secteur d'emballage.

Les biopolymères sont également utilisés pour des applications plus spécifiques et plus pointues comme dans le secteur de l'industrie automobile, l'électronique ou encore dans la construction.

Cependant, plusieurs décennies d'exploitation intensive pour des usages courants se sont traduites par l'accumulation de plastique dans notre environnement.

I.1.4. Production des biopolymères :

En Europe, les emballages bioplastiques représentent déjà près de 1 % du tonnage d'emballages plastiques mis sur le marché en Europe.

D'autre part l'association Européenne de Bioplastiques indique que la capacité de production est passée de 200 000 tonnes en 2005, à 400 000 tonnes en 2009, et dépasse un million de tonnes en 2013. Elle prévoit un potentiel de développement important pour ces produits relativement jeunes.

Diversifier les ressources de matières premières pour produire les emballages de demain est un des objectifs des industriels de l'emballage plastique et souple. Les matières d'origine renouvelable pourraient représenter 5 à 10 % des emballages et films d'ici 2015.

La chimie verte va en effet permettre d'apporter de nouveaux matériaux qui devront répondre à l'ensemble des fonctionnalités de l'emballage (hygiène, sécurité alimentaire, conservation...) [19].

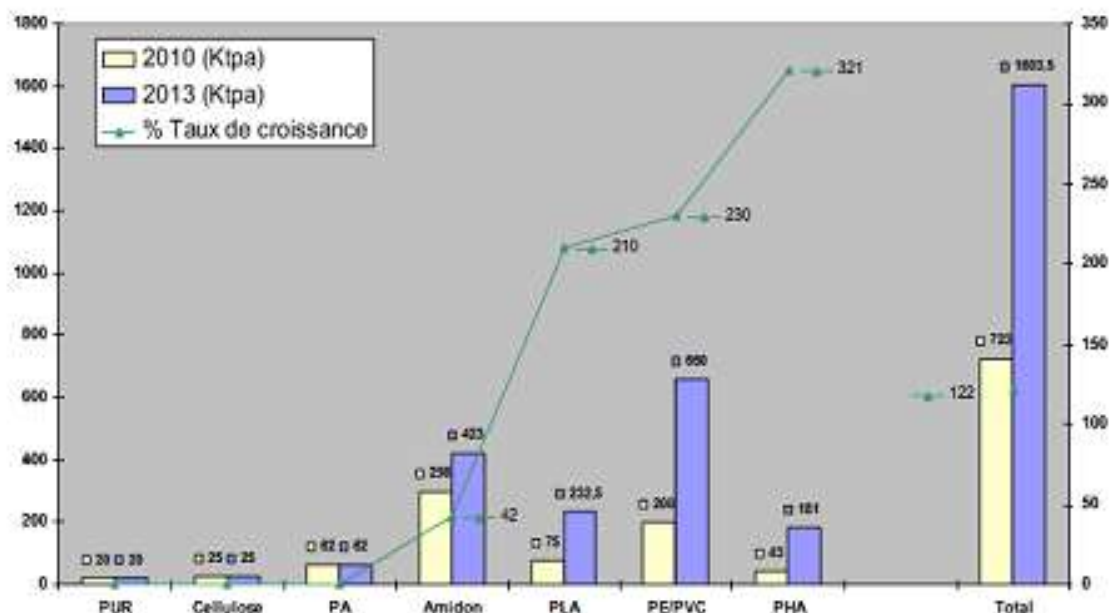


Figure 2 : Capacités de production mondiales actuelles (2010) et prospectives (2013) de polymères biosourcés (en millions de tonnes) Données ALCIMED-ADEME 2011 [19].

I.2.L'acide polylactique

Le PLA est actuellement un des biopolymères le plus prometteur. Il a été le sujet d'une littérature abondante avec plusieurs revues et chapitres de livre, principalement pendant la dernière décennie. Le PLA peut être traité avec un grand nombre de techniques et il est disponible en grande partie (production à grande échelle) dans un éventail de catégories. Il a un prix de revient raisonnable et quelques propriétés remarquables pour accomplir différentes applications.

I.2.1.Historique :

Comme son nom l'indique, c'est dans le lait que, en 1780, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) a trouvé un acide qu'il a séparé en cristallisant un sel de calcium. Scheele avait découvert « l'acide lactique » mais il pensait avoir trouvé un composant du lait et non un produit de fermentation du lait. L'acide lactique a été ainsi employé pendant des siècles comme conservateur dans beaucoup de produits alimentaires [20].

Ainsi, le PLA, un polyester aliphatique biodégradable, produit à partir des ressources renouvelables, a suscité beaucoup d'attention dans la recherche des polymères biodégradables alternatifs.

I.2.2.Description :

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique nommé aussi polylactide. Il est connu par sa biodégradabilité et sa biodisponibilité. Il est obtenu, au départ à partir de l'acide lactique lui-même étant issu de la fermentation de saccharide.

Le PLA est un polymère rigide et cassant avec des propriétés mécaniques comparables à celles du polystyrène (PS). Il est aujourd'hui le plus développé commercialement et produit sous divers noms comme l'indique le tableau [21] :

Tableau I : Fabricants et noms commerciaux du PLA.

	Nom commercial	Société
Poly acide lactique PLA	Nature works	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
	Ecolaju	Mitsubishi (Japon)
	Biomer L	Biomer (Allemagne)

I.2.3.Composition chimique :

L'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque), $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$, possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéro-isomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. [22]

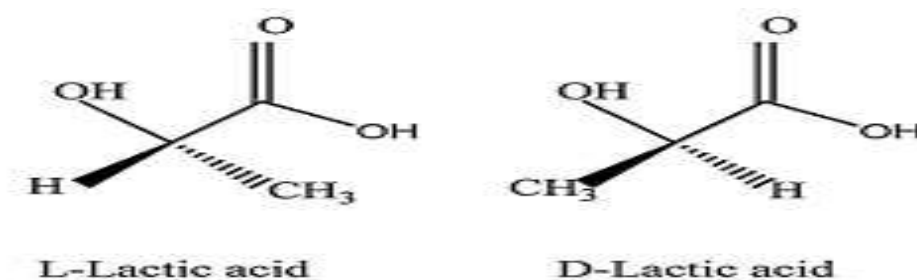


Figure3 : Les stéro-isomères de l'acide lactique

Etant donné qu'il y'a deux formes actives de l'acide lactique, il peut exister sous la forme de trois stéréoisomères : le L-lactide (L-LA), le D-lactide (D-LA) et le mésolactide.

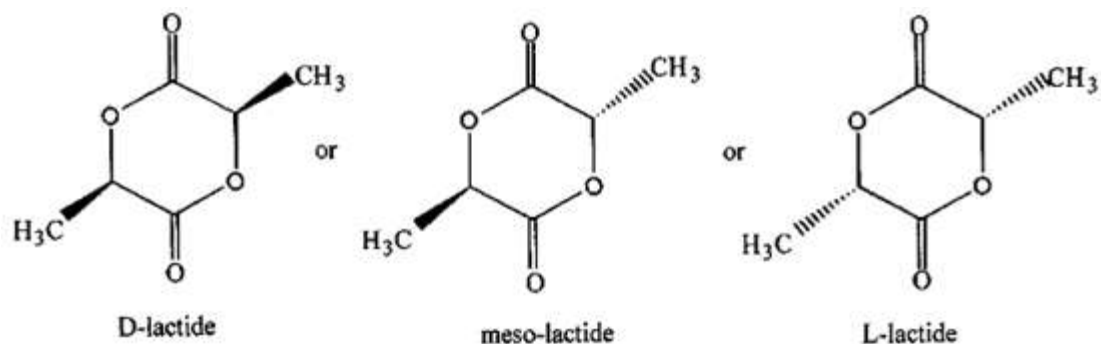


Figure 4 : Les trois isomères du lactides

I.2.4. Voies de synthèse du PLA

Le PLA peut être obtenu synthétiquement suivant deux schémas, dépendant de la masse moléculaire souhaitée.

La présence d'un centre de symétrie dans la molécule d'acide lactique favorise la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons. Les polymères issus de la synthèse par polycondensation directe sont communément appelés acide poly lactique, tandis que ceux dérivant de la synthèse par ouverture du cycle seront dénommés lactides, afin de préciser le mode de synthèse. Néanmoins la terminologie PLA commune aux deux modes de synthèses, est la plus utilisée [23].

➤ La polycondensation de l'acide lactique

Comme toute polymérisation par étape, la polycondensation de l'acide lactique en figure 5 nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20000 g/mol[24]. L'inconvénient majeur de la polycondensation réside dans la formation de l'eau durant cette polycondensation qu'il

faut éliminer à température élevée (130°C) par distillation azéotropique avec un solvant (le diphényléther, par exemple)[25 28 27] et pendant un temps relativement long (30h 40h) [25,27]. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation limite également la polymérisation. Le fait de travailler en présence de solvant est un des désavantages de cette méthode directe

➤ **La polymérisation par ouverture de cycle (POC) :**

Elle permet de synthétiser en des temps de réaction nettement plus courts des polymères dont la masse moléculaire s'élève à $> 100\,000\text{g/mol}$ [25,26]. Le procédé est breveté par *Cargill Inc (NatureWork LLC)* en 1992[28,30]. Elle comprend deux étapes. La première étape consiste à la formation du lactide intermédiaire à partir de l'acide lactique en présence d'un catalyseur organométallique (octanoate d'étain $\text{Sn}(\text{O}_2\text{Cr})_2$). Un mélange de L-lactide, D-lactide et mésolactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier les lactides. En effet, les propriétés des polymères dépendent de la stéréostructure. La deuxième étape conduit à l'ouverture du cycle en présence d'un catalyseur (octanoate d'étain). Par cette voie, la polymérisation est plus rapide (elle dure de 2 à 5 h au lieu de 30 à 40 h pour la polycondensation). Par ailleurs, cette polymérisation (POC) présente l'avantage de travailler en absence du solvant [25,28]. En contrôlant le temps de séjour et les températures en combinaison avec le type de catalyseur et de concentration, il est possible de contrôler le taux et la séquence des D- et L-acide lactique dans le polymère final [28]. La capacité de contrôler de l'architecture stéréochimique permet un contrôle précis de la vitesse de cristallisation, du taux de cristallinité, des propriétés mécaniques et de la température de traitement ultérieure de la matière [27].

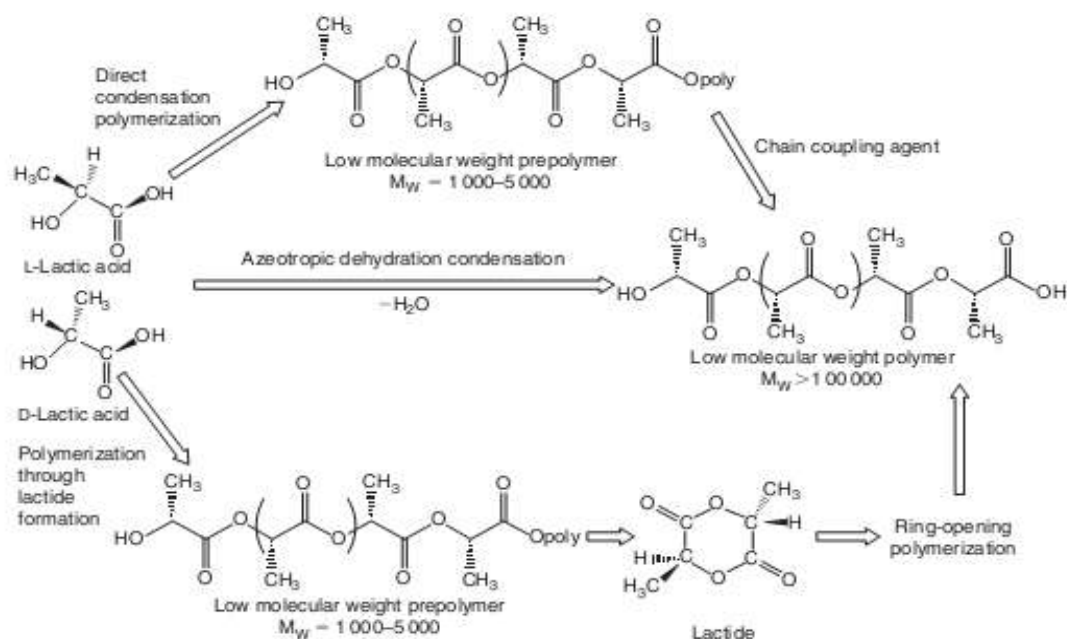


Figure 5 : Synthèse du PLA [30,31]

I.2.5. Propriétés du PLA

➤ Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des polymères à base d'acide lactique peuvent être modulées de manière à obtenir une large gamme de propriétés. Ainsi, des plastiques souples et élastiques ou des matériaux rigides et résistants peuvent être obtenus. Le PLA semicristallin est préférable au PLA amorphe lorsque de bonnes propriétés mécaniques sont requises. Le PLA semicristallin possède un module pouvant aller jusqu'à 3GPa, et une contrainte à la rupture de 50-70MPa. Des propriétés mécaniques supérieures peuvent être obtenues par stéréo-complexation de PLA énantiomériques[29]. Le PLA possède des propriétés physiques importantes, d'où sa masse volumique est de $1,24\text{g/cm}^3$ et un indice de fluidité de 10 à 30 g/10min (MFI). Ainsi que sa bonne permanence aux plis, il peut facilement frisé et sa résistance aux huiles et aux graisses est excellente. [30]

➤ **Propriétés thermiques :**

Le PLA est un thermoplastique, quand il est énantiomériquement pur celui-ci est semicristallin avec une température de transition vitreuse (T_g) d'environ 60°C, et une température de fusion (T_f) d'environ 180°C pour tous les PLA) et une température de cristallisation (T_c) de 110°C [31]. le PLA est stable thermiquement jusqu'à 300°C. A des températures supérieures, la dégradation du PLA entraîne la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés.

Tableau II : Les propriétés mécaniques et thermiques du PLA

Propriétés	Mesures
Masse volumique (g/cm ³)	[1-24]
Température vitreuse (°C)	[60-65]
Température de fusion (°C)	[138-150]
Module de Young (MPa)	[20-50]
Resistance (MPa)	[45]
Allongement à la rupture (%)	[9]

I.2.6. Avantages et inconvénients du PLA :

- **Avantage :**
- ✓ **Respectueux de l'environnement :**

Indépendamment dérivé de ressource renouvelable (maïs, blé, ou riz), le PLA est biodégradable, recyclable et compostable [32,33]. Sa production consomme également l'anhydride carbonique [34]. Sa durabilité et son respect de l'environnement sont les caractéristiques qui font que le PLA est un biopolymère.

✓ **Biocompatibilité :**

L'aspect le plus attrayant du PLA, particulièrement en ce qui concerne les applications biomédicales, est sa biocompatibilité. Un matériel biocompatible ne devrait pas produire des effets toxiques ou cancérigènes en tissus locaux[35]. En outre, les produits de dégradation ne devraient pas interférer la guérison de tissu. [Le PLA hydrolyse à son constituant (acide hydroxy) comprenant le corps humain]. D'ailleurs, les produits de la dégradation de PLA sont non-toxiques (à une inférieure composition) lui faisant un choix normal pour les applications biomédicales. [35,36]

✓ **La transformation :**

Le PLA a une meilleure transformation thermique comparé à d'autres biopolymères tels que poly (hydroxy alcanoates) (PHAs), poly (glycol d'ethyle) (CHEVILLE), poly (caprolactone) (PCL), etc. Il peut être traité par extrusion de film, soufflage de corps creux, etc. [37].

✓ **L'énergie - l'épargne :**

Le PLA exige de 25-55% moins d'énergie de production en comparaison aux polymères à base de pétrole et les évaluations ont prouvé que ceci peut être encore réduit à 10% pour le futur [38]. L'utilisation d'énergie inférieure fait que la production du PLA est potentiellement avantageuse en ce qui concerne le coût.

➤ **Inconvénients:**

Bien que le PLA soit un bioplastique respectueux de l'environnement avec excellent biocompatibilité, de transformation, et moins de dépendance d'énergie, il a des inconvénients qui peuvent limiter son utilisation dans certains domaines.

✓ **Dureté pauvre :**

Le PLA est un matériel très fragile à l'élongation, moins de 10% à la coupure [39,40]. Bien que sa résistance à la traction et module élastique soient comparables au poly (téréphtalate d'éthylène « PET ») [33], sa pauvre dureté limite son utilisation dans les applications qui ont besoin de plastique déformé à des niveaux plus élevés [41].

✓ **Taux lent de dégradation :**

PLA se dégrade par hydrolyse des groupes ester de squelette et de la dégradation du taux dépend de la cristallinité PLA, le poids moléculaire, la distribution du poids moléculaire, la morphologie, la vitesse diffusion du polymère dans l'eau, et la teneur stéréoisomère [42]. Le taux de dégradation est souvent considéré comme un critère de sélection important pour des applications biomédicales [43]. Le taux de dégradation lente conduit à une durée de vie in vivo Longin, qui pourrait être à des années dans certains cas [44]. Il ya eu des rapports d'une seconde intervention chirurgicale près de 3 ans après l'implantation de retirer un implant à base de PLA [44,45].

✓ **Hydrophobicité :**

PLA est relativement hydrophobe, avec un angle de contact statique de l'eau d'environ 80°. Il en résulte une faible affinité de la cellule, et peut provoquer une réponse inflammatoire de l'hôte vivant au contact direct avec les liquides biologiques [46,47].

✓ **Manque de groupes réactifs de chaîne latérale :**

Le PLA est chimiquement inerte sans les groupes réactifs de chaîne latérale faisant sa surface et modifications en bloc une tâche provocante.

I.2.7.Domains d'application du PLA :

Le PLA trouve des applications dans divers domaines, particulièrement dans le domaine biomédical (sutures, sacs de dialyse, dispositif d'administration d'agents actifs...) du fait de sa biocompatibilité. Il est également utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires ou non (barquettes, gobelets, couverts, films, flacons...) ou de produits de consommation courante (badges d'accès, stylos). Le PLA peut également se présenter sous forme de fibres textiles tissés ou non et est utilisés dans ce cas dans l'habillement, des produits d'hygiène féminines...etc.

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux des portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant [48].

Dans le domaine de l'électronique, la firme NEC projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJITSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitement des déchets électroniques et les impacts environnementaux [49].

Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène.

I.3.Les modes de vieillissement des polymères

Le vieillissement pose des problèmes de plus en plus importants dans l'utilisation grandissante des polymères. Il se traduit au niveau des matériaux par des modifications de structure et par des coupures de chaînes macromoléculaires.

Le vieillissement constitue un obstacle important à l'utilisation des matériaux polymères, mais il n'y a pas un vieillissement des polymères mais des vieillissements, ceux-ci peuvent avoir une origine physique ou chimique et les différents mécanismes sont souvent liés ou induits les uns par les autres. Donc la conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière sur les fonctions premières. Dans cette partie on va expliquer ce phénomène en détaillant les principaux mécanismes rencontrés dans notre travail.

I.3.1. Définition :

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de

l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parlera alors de couplage). [50]

Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillesse chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.).[51]

La durée de vie d'un matériau est définie par le temps pendant lequel ce matériau, plus précisément une de ses propriétés va conserver sa fonctionnalité dans des conditions définies, sans nécessiter de réparations importantes des dommages [52].

La durée de vie dépend des conditions d'utilisation, des conditions climatiques auxquelles le matériau est soumis et des applications visées.

On distingue deux catégories de vieillissement : vieillissement physique et vieillissement chimique.

I.3.1.1 vieillissement physique :

Nous englobons dans cette catégorie tous les processus de vieillissement dans lesquels la structure chimique des macromolécules est préservée. [53]

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. [54]

Le vieillissement physique peut résulter :

- de modifications de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation, de contrainte ; cristallisation ;...);
- de phénomènes de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) ;
- de phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif).

On y trouve les processus de relaxation structurale (augmentation de la compacité, modification de la conformation des chaînes), de cristallisation lente et tous les processus impliquant des transferts de masse (perte de plastifiants, absorption de solvants). [53]

Nous distinguerons essentiellement deux mécanismes importants de vieillissement physique.

a. Les processus de relaxation structurale (au sens large) :

La cause de ces processus est l'instabilité propre du matériau, le vieillissement pouvant être décrit comme une évolution vers l'équilibre. Ces phénomènes n'impliquent pas nécessairement une interaction avec l'environnement ; leur cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T , contrainte σ) ; le matériau n'est pas le siège de transferts de masse, seule la configuration spatiale des macromolécules est modifiée. On peut distinguer trois cas :

- les relaxations d'orientation (les matériaux tendent spontanément à se désorienter);
- les post-cristallisations (pour les polymères semicristallins incomplètement cristallisés au départ) ;
- la relaxation structurale dans les polymères amorphes à l'état vitreux. [50]

b. Les processus d'absorption-désorption :

Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (O_2 , N_2), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants. [50]

I.3.1.2 vieillissement chimique :

On appelle vieillissement chimique tout mode de vieillissement impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules. En milieu neutre, les

macromolécules peuvent réagir sous l'effet de leur instabilité propre (en général aux températures supérieures à l'ambiante) ou sous l'effet d'irradiation par UV ou par radiations ionisantes. [53]

Les praticiens classifient généralement les processus de vieillissement chimique en fonction de ce qu'ils supposent être la cause majeure de dégradation. [53]

La concentration en oxygène, ou en eau, l'intensité lumineuse et le débit de dose des radiations ionisantes, peuvent être annulés et sommés. Ce sont des variables extensives. La température et le temps ne sont jamais des causes de vieillissement. En l'absence d'autres facteurs influents, c'est l'instabilité propre du matériau qui cause l'évolution, la température ne faisant qu'accélérer les cinétiques. [53]

Cette classification peut se révéler ambiguë. Classifier des processus en fonction des principaux mécanismes réactionnels (par exemple réactions d'oxydation, réaction d'hydrolyse, etc.) ou des conséquences de ces réactions à l'échelle macromoléculaire (par exemple réactions de coupure, de soudure, de modification des groupements latéraux) peut faciliter la compréhension et s'avérer utile aux praticiens. [53]

I.3.2. Processus affectant l'architecture macromoléculaire :

Deux types de processus peuvent affecter la taille et l'architecture des macromolécules :



Figure 6 : Schématisation d'un processus de coupure de chaînes [53]



Figure 7 : Schématisation d'un processus de soudure de chaînes [53]

Les coupures et soudures peuvent être « sélectives » ou « statistiques ». Les cas typiques de processus sélectifs sont :

- les processus de dépolymérisation ne sont en général favorisés qu'à des températures élevées ;
- les processus de réticulation intramoléculaire ne sont éventuellement favorisés que dans les polymères insaturés, par exemple les élastomères polydiéniques ; [53]
- les processus de coupures sélectives de liaisons intermoléculaires sont rencontrés dans les cas d'élastomères vulcanisés par le soufre. [53]

Cependant, les processus de coupures et de soudures de loin les plus importants dans un contexte de vieillissement sont les processus « statistiques », c'est-à-dire les processus se produisant en des sites répartis aléatoirement le long des chaînes. Dans la modélisation d'un processus « statistique », on part de l'hypothèse que tous les sites réactifs portés par les macromolécules ont une probabilité égale de réagir. [53]

Les processus « statistiques de coupures » peuvent être appelés « dégradation ». Les processus « statistiques de soudure » peuvent être appelés « réticulation ». [53]

Il est important de distinguer ici deux cas :

- celui des polymères linéaires ou ramifiés mais totalement solubles, auxquels on peut appliquer les concepts de masse molaire moyenne et de distribution des masses molaires ; [53]
- celui des réseaux partiellement ou totalement insolubles, auxquels on applique les concepts de densité de réticulation ou de masse molaire des chaînes élastiquement actives (CEA). [53]

I.3.3. Principaux mécanismes de vieillissement :

Les différents mécanismes sont classés suivant le facteur principal de dégradation:

I.3.3.1. Vieillissement thermochimique :

Le vieillissement thermochimique qui correspond à tout vieillissement chimique en atmosphère inerte (thermolyse) ou dans l'air (thermoxydation), dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe qui est la température. Pour le cas particulier de la dégradation à des températures très élevées, on parle de pyrolyse. [54]

Sur le plan pratique, on peut distinguer les cas suivants :

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

Ces cas, en pratique, ne sont rencontrés qu'accidentellement et relèvent en général du domaine de la combustion [55]

- **Dégradation à l'état liquide :**

Les polymères industriels sont souvent relativement instables dans les conditions où est réalisée leur mise en œuvre (extrusion, injection, etc.). On peut distinguer les processus de dégradation purement anaérobies des processus d'oxydation se produisant essentiellement dans les machines de transformation au voisinage des zones d'alimentation et, éventuellement, des filières. Les températures de transformation constituent souvent un compromis entre l'exigence d'une fluidité élevée et la nécessité d'éviter une dégradation thermique très rapide. Même sans conséquences immédiates sur les propriétés physiques, une dégradation thermique limitée pendant la mise en œuvre peut avoir une grande influence sur le comportement ultérieur à long terme (consommation de stabilisant, création de nouvelles irrégularités structurales, etc.).[54]

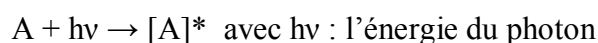
- **Vieillissement dans les conditions d'utilisation :**

C'est le cas le plus difficile à traiter en pratique, car il s'agit de processus extrêmement lents nécessitant, pour leur étude, le recours à des essais de vieillissement accéléré (avec les problèmes de représentativité des conditions opératoires), et souvent susceptibles de se combiner au vieillissement physique. Dans ce domaine, les processus d'oxydation ont souvent un rôle prédominant et l'on est en présence d'hétérogénéités à plusieurs échelles morphologique et macroscopique (contrôle par la diffusion). [54]

I.3.3.2. Vieillissement par photo-oxydation

Par définition, le vieillissement par photo-oxydation se développe sous l'action conjointe des ultraviolets et de l'oxygène, ce qui en fait une des principales causes du vieillissement des polymères.

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon. Cette absorption va amener l'espèce absorbante A à l'état excité $[A]^*$, c'est-à-dire à un niveau électronique d'énergie plus élevée, conférant à la molécule une réactivité qu'elle n'a pas à l'état fondamental.



La grande majorité des polymères n'absorbent pas dans l'UV c'est-à-dire à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Le vieillissement photochimique est alors lié à la réactivité de défauts de structure et d'impuretés absorbantes qui induisent celle du polymère.

Les molécules excitées peuvent amorcer des réactions en chaînes, responsables du photovieillissement comme les: réarrangements intramoléculaires, ruptures de chaînes ou photo-isomérisations. Ces réactions sont des désexcitations chimiques, mais les molécules peuvent également se désexciter physiquement par des processus tel que la fluorescence, la phosphorescence etc. Les processus de désexcitation les plus importants dans le cas du photovieillissement sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres [55]:

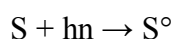
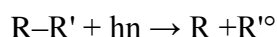
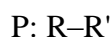
- le clivage photolytique (processus chimique) provoque la coupure d'une chaîne moléculaire en deux chaînes plus courtes, radicalaires ou non.
- la photosensibilisation (processus physique) résulte d'un transfert d'énergie. Une molécule absorbante A peut se désexciter en transférant de l'énergie à une autre molécule A non absorbante.

La photo-oxydation est un phénomène superficiel, l'épaisseur dégradée étant une fonction décroissante de l'absorptivité du matériau, l'épaisseur de la couche

dégradée peut être limitée par la diffusion d'O₂. En présence de dioxygène les dégradations, intrinsèques ou induites, suivent le schéma réactionnel standard établi par BOLLAND et al. À la fin des années 1940 [55]:

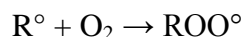
- **Amorçage :**

Des sites fragiles du polymère ou d'une impureté sont excités par les rayonnements UV et donnent des radicaux libres.

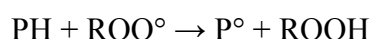


- **Propagation**

Formation et décomposition d'hydroperoxydes. En présence du dioxygène de l'air, les radicaux formés par amorçage sont oxydés et conduisent par capture d'hydrogène du polymère, à des hydroperoxydes ROOH et donc à de nouveaux radicaux P[°]. Ces radicaux s'oxydent à leur tour et entretiennent ainsi la réaction de photo-oxydation.



Réaction rapide



(hydroperoxyde)

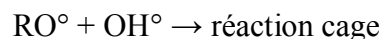
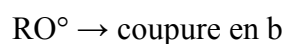
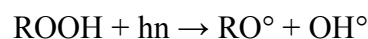
Les hydroperoxydes formés sont très instables, aussi bien aux radiations UV qu'à la chaleur. Leur décomposition conduit à la création de deux sortes de radicaux: hydroxyles OH[°] très réactifs pouvant intervenir dans d'autres mécanismes de dégradation, et des alkoxy instables PO[°], qui se décomposent à leur tour soit par coupure en b, préférentiellement sur les liaisons de plus faible énergie, ou soit par réaction "cage" (réaction avec un radical hydroxyle).

Le vieillissement hydrolytique, s'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une

altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lente à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau.

Le vieillissement radiochimique par des radiations ionisantes de forte énergie (X , α , β , γ , neutrons).

D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaînes (mécanochimique), etc.



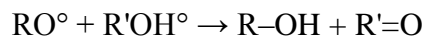
- **Terminaison**

La propagation s'interrompt lorsque deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives.

Recombinaison:



Dismutation:



Ces réactions d'oxydation radicalaires conduisent donc à deux types de produits: les hydroperoxydes ROOH relativement instables et les produits de la réaction de terminaison (peroxydes ROOR', cétones R-CO-R', aldéhydes R-COH et alcools ROH).

Les réactions de photo-oxydation, qui comportent des étapes radicalaires, sont activées par une élévation de température. Les énergies d'activation apparentes sont notablement plus faibles que pour la thermo-oxydation [55].

D'autres facteurs sont susceptibles de jouer un rôle, on trouve [55]:

- Cycle jour-nuit : dans le cas des processus d'oxydation contrôlés par la diffusion d'O₂, l'alternance jour-nuit va permettre une saturation périodique de l'échantillon en oxygène. Pour une énergie globale (intégrée) constante, un échantillon irradié en continu devrait donc être moins dégradé qu'un échantillon ayant subi une irradiation discontinue.

Des processus radicalaires divers peuvent se poursuivre après l'arrêt de l'irradiation (« post-effets »).

- Humidité, pluie : les effets de l'eau, s'ajoutent à ceux de la lumière dans le cas des polymères hydrophiles. La plastification par l'eau peut favoriser la diffusion d'O₂. Le lavage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction.
- Polluants atmosphériques : les polluants atmosphériques : NO, NO₂, SO₂, O₃, particules polyaromatiques, sont souvent des photosensibilisateurs, d'où le caractère particulièrement dégradant des atmosphères urbaines et industrielles.

I.3.3.3. Hydrolyse

Les polymères industriels concernés sont essentiellement les polymères comportant le groupement ester et les polyamides. C'est un mécanisme ionique catalysé généralement par des acides. Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse génère des acides ; elle est donc susceptible d'être autocatalytique [31].

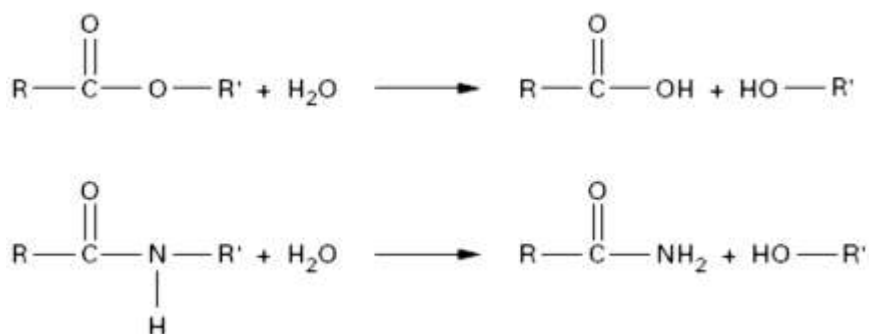


Figure 8: Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides [53].

On voit que l'hydrolyse entraîne une coupure du squelette, d'où une perte, à terme des propriétés mécaniques, d'où son importance au plan du vieillissement.

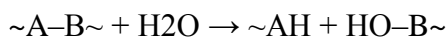
Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes. Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse [56].

La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation. Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents [55]. On distingue deux cas :

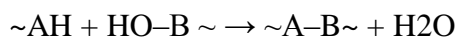
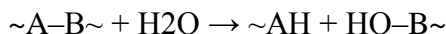
- Hydrolyse non réversible

On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne. On peut alors écrire [55]:



- Hydrolyse réversible

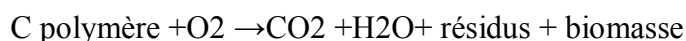
Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux de, la réaction de condensation doit être intégrée au schéma [55]:



I.3.3.4. Vieillessement biologique ou biodégradation

La biodégradation peut être définie par la décomposition, la dégradation de matières organiques par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO_2), en eau (H_2O), et/ou en méthane (CH_4) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus [57]. Suivant le milieu, la biodégradation peut être aérobie ou anaérobie [58]:

Conditions aérobies :



Conditions anaérobies :



I.3.3.2 Mécanismes :

Les bactéries et les champignons sont les principaux micro-organismes impliqués dans la décomposition des polymères. La dégradation des matériaux par les enzymes peut être le résultat d'un mécanisme radicalaire (oxydation biologique) ou d'un changement chimique (hydrolyse biologique) [59].

L'hydrolyse biologique est catalysée par les enzymes. Les produits de dégradation sont les mêmes que dans l'hydrolyse chimique. À cause de la taille des

enzymes, les réactions biologiques ont lieu à la surface du polymère, en général, ce sont des dépolymérase.

L'oxydation biologique est catalysée par un large groupe d'enzymes appelées oxydoréductases [57]. La biodégradation se décompose en trois étapes successives et/ou concomitantes (N FU 52-001) [60]:

- **La fragmentation** : qui regroupe l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques concomitants et/ou successifs aboutissant à une désagrégation d'un matériau en morceaux de plus en plus petits (micro-fragments). Cette étape est susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales de ce dernier. D'après la norme NF EN 13432, on parle de désintégration lorsqu'il y a fracture d'un matériau en petits fragments, 90% ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- **La bioassimilation** : définie comme le phénomène par lequel la (micro) faune et/ou la (micro) flore, constituants élémentaires de la biomasse, utilisent un matériau comme nutriment. Les molécules ou les fragments de molécules sont incorporés par les voies métaboliques des micro-organismes.
- **La minéralisation** : au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobies ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies.

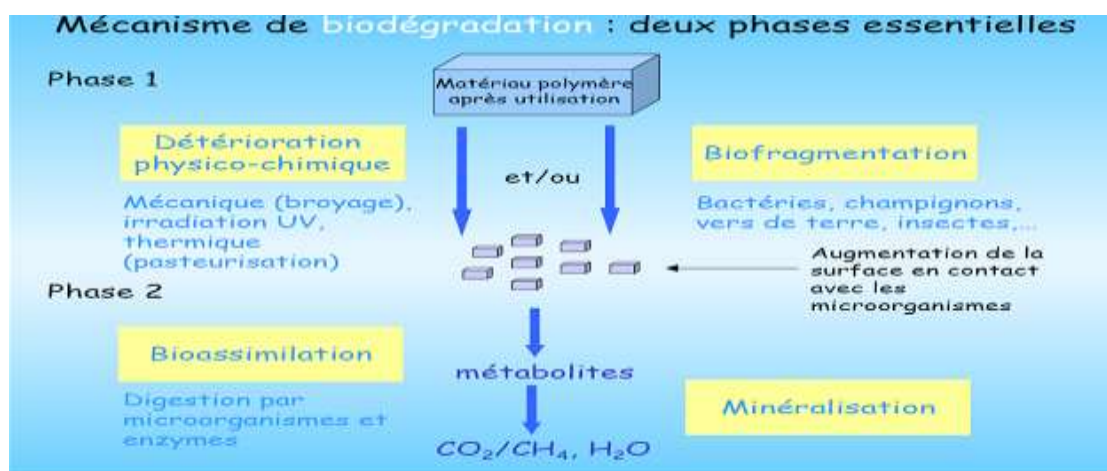


Figure 9 : Mécanisme de biodégradation

Les bioplastiques contiennent en masse, entre 40 et 100 % de matières premières renouvelables. Aussi, doivent-ils répondre aux critères de norme EN 13 432 :2000 [61]. C'est la seule norme faisant référence aux matériaux solides est la norme NF EN 13432 « Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation ». Elle est relative à la directive européenne 94/62/CE, révisée par la directive 2004/12/CE « Emballages et déchets d'emballages », cette norme comporte quatre critères [57]:

- ✓ La composition : la norme établit des taux maximum de solides volatils, de métaux lourds et de fluor acceptables dans le matériau initial.
- ✓ La biodégradabilité : le seuil acceptable de biodégradabilité est d'au moins 90 % de la masse totale en 6 mois.
- ✓ La désintégration : c'est l'aptitude du produit à se fragmenter sous l'effet du compostage. Le seuil de refus est de 10 % de la masse initiale au-dessus du tamis de 2mm.
- ✓ L'écotoxicité : la norme impose de réaliser des tests d'écotoxicité sur le compost final et exige une performance supérieure à 90 % de celle du compost témoin correspondant. Des valeurs maximum en métaux lourds sont prédéfinies.

Ces quatre critères doivent être tous remplis pour que le matériau soit déclaré apte au compostage [62].

I.3.4. Effets et remèdes :

Ces différents types de vieillissement auront des impacts surtout sur les propriétés physiques et mécaniques des polymères, les plus importants sont [63]:

- diminution de la contrainte à la rupture ;
- changement du comportement mécanique ;
- évolution de la rigidité ;
- coloration ou décoloration de la matière ;

- craquelures en surface, farinage.

Pour parer à ces effets, il existe un certains nombre de solutions [63]:

- Les absorbeurs UV (benzophénone, benzotriazole, triazine, benzoxazinone) jouent le rôle de filtre. Ils ont une action physique et préventive.
- Les Ni-Quenchers ont pour action de désactiver les états excités (premiers radicaux formés).
- Les antioxydants primaires (phénoliques) interviennent au niveau des peroxydes pour créer des hydroperoxydes sans attaque du polymère.
- Les capteurs de radicaux (HALS : Hindered Amine Light Stabilizers) interviennent comme une action chimique et curative. Il y a des HALS monomériques de bas poids moléculaire capables de se déplacer dans le polymère : les molécules de surface qui sont consommées, sont remplacées par les molécules de profondeur qui migrent en surface. Il existe aussi des HALS polymériques ou oligomériques qui n'ont pas cet effet réservoir.

Chapitre II
Protocole expérimental

Chapitre II : Protocole expérimental

Ce chapitre décrit la stratégie du travail, les matériaux utilisés, les méthodes ainsi que les techniques expérimentales permettant l'évaluation et l'étude du vieillissement naturel d'un film de poly acide lactique commercialisé pour l'emballage alimentaire.

II.1. Matériaux utilisés

- **Poly lactide**

La matrice polylactide (PLA) utilisée est fournie en film et produite par NaturePlast sous l'appellation NATUREPLAST PLI 005.

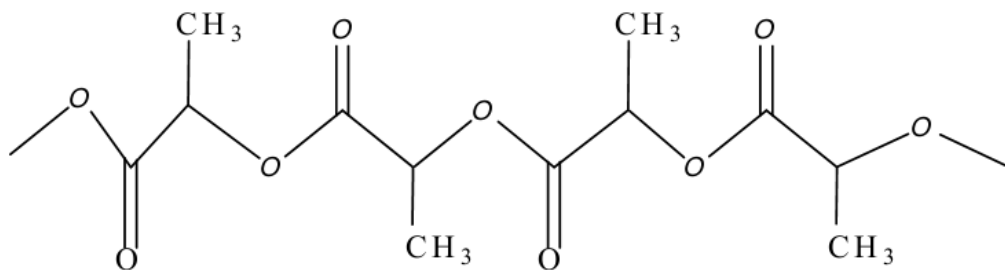


Figure 10: Structure chimique du PLA

Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont regroupées dans le Tableau III :

Tableau III: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé.

Propriétés	valeur
Indice de fluidité (2,16Kg/190°C)	10-30
Densité (à 23°C)	1,25
Module d'Young(MPa)	3500
Intervalle de température de fusion (°C)	155-160
Température de dégradation (°C)	240-250
Contrainte de traction maximale (MPa)	63
Allongement en traction a rupture %	4,5
Contrainte de traction à rupture (MPa)	59

- **Chloroforme**

Le solvant utilisé est le chloroforme ayant les caractéristiques suivantes :

- Formule général : CHCl_3 .
- Masse moléculaire : $M : 119.38 \text{ g/mol}$.
- Température d'ébullition : 61.2°C .
- Densité : $1,478 \text{ g/cm}^3$.

II.2. Exposition des films :

Les essais d'exposition aux intempéries et à la lumière du jour présentent un très grand intérêt car ils correspondent à une utilisation en extérieur sans protection particulière et sont donc plus réalistes d'un point de vue effet que ceux de lumière artificielle.

Ils doivent répondre à la norme ASTM D1435 : inclinaison de 45° sur l'horizontale en direction de l'équateur des éprouvettes, site d'exposition normalement dégagé et situé loin des arbres et des bâtiments etc. Pour cela les bandes polymères de forme rectangulaire (14,5cm x 9 cm) sont placées sur un support réalisé en bois et exposé ici à El-kseur, Bejaia, des échantillons sont régulièrement prélevés sur une durée d'un mois pour effectuer les différents tests de caractérisation.

II.3. Techniques de caractérisation

II. 3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière.

Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes; ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence; ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [64].

La distance interfoliaire est calculée à partir de la loi de Bragg :

$$d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

θ : angle de Bragg : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n : ordre de diffraction (nombre entier).

λ : longueur d'onde des rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type *X Pert Pro Panalytical* utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 0° et 50° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

II.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, c'est l'aspect qualitatif et elle permet en outre une mesure quantitative, l'absorption infrarouge étant régie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C(2)$$

Avec :

C (en mol. m⁻³) : concentration de l'espèce absorbante.

L (en m) : longueur du trajet optique.

ϵ (en mol⁻¹.m²) : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [65].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S*, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm⁻¹, dans la région 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films.

II.3.3. spectroscopie UV-visible :

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. Elle a bénéficié des progrès technologiques récents miniaturisation, fibres optiques et des

moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée [66].

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-VIS

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple. Ce domaine est illustré figure 11 [66].

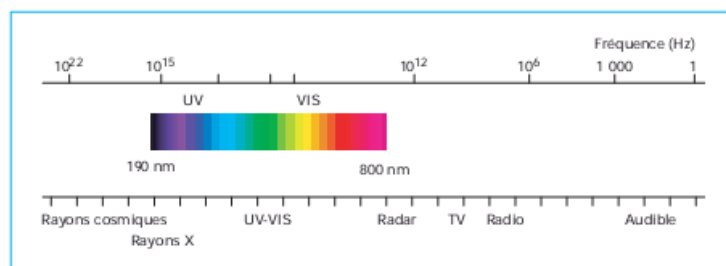


Figure 11: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios.

Les résultats se traduiront par une loi d'absorption : la loi de Beer-Lambert [66].

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 900 cm^{-1} à 190 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de solution.

II.3.4. Détermination de la masse viscosimétrique

Dans le cas des solutions macromoléculaires, le volume réellement occupé par une chaîne lors de l'écoulement est très supérieur au volume propre de cette chaîne. Il en

résulte que les viscosités de ces solutions sont élevées et que leur mesure renseigne sur la masse molaire des macromolécules [67], masse molaire et viscosité en solution étant liées par la relation générale de Mark-Houwink-Sakurada :

$$\eta = K \times M^\alpha \text{(3)}$$

Avec :

η : viscosité intrinsèque.

K et α : coefficients caractéristiques, variant avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution. Dans notre cas PLA/chloroforme elles sont :[68]

$$\alpha = 0,82$$

$$K = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ ml/g}$$

M : Masse molaire viscosimétrique.

Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre capillaire de type *Ubbelohde* d'une constante viscosimétrique de 0.00111 dans un bain marie, à une température de 30°C avec utilisation du chloroforme comme solvant.



Figure12: Schéma d'installation de la viscosimétrie

Chapitre III
Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur les films de PLA vierge exposés au rayonnement solaire.

Dans un premier temps nous allons procéder à l'analyse de la structure chimique à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), avec l'évolution de l'indice des carbonyles (IC). Mais aussi sur l'évolution de la masse molaire, cela à travers une mesure de la masse viscosimétrique avec calcul du nombre de scission de chaînes.

Ensuite on procède à l'analyse de la structure et à la mesure du taux de cristallinité dans la matrice polymère par diffraction des rayons X (DRX).

III.I. Etude des effets du vieillissement naturel sur des films de PLA:

III.I.1. Analyse de la structure chimique par IRTF

L'influence du vieillissement naturel à différents temps d'exposition des échantillons a été étudiée par spectroscopie IRTF de manière à identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire.

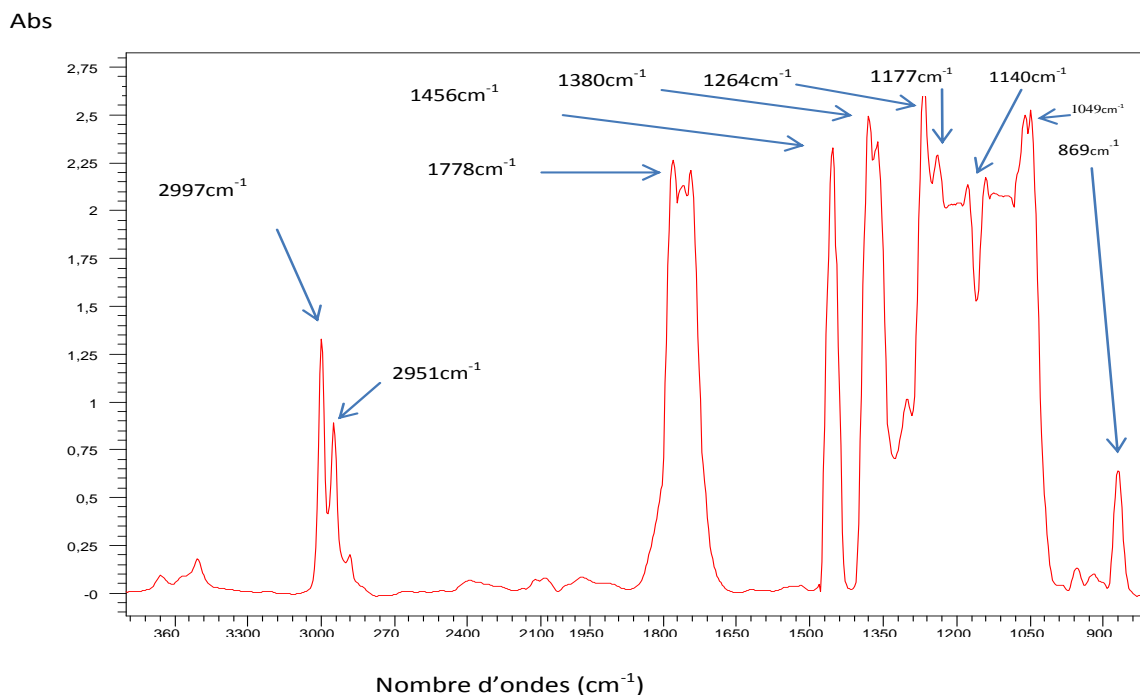


Figure 13: Spectres IRTF du PLA avant exposition

Le spectre du PLA révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite notamment [69,70] :

- Deux pics centrés à 2997 et 2951 cm^{-1} correspondent à la région des groupes hydroxyles, attribués aux vibrations d'élongations des groupements $-\text{CH}$.
- Une large bande centrée à 1778 cm^{-1} , correspondant à l'absorption des liaisons carbonyles des esters présents dans le PLA.
- Une série des larges bandes d'absorption centrées à 1456 et 1380 cm^{-1} (zone dite de l'empreinte digitale du polymère), attribuées aux vibrations de déformation asymétriques et symétriques des liaisons $-\text{CH}$.
- Une série des bandes à 1264, 1177, 1140 et 1049 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O.
- Un pic à 869 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.

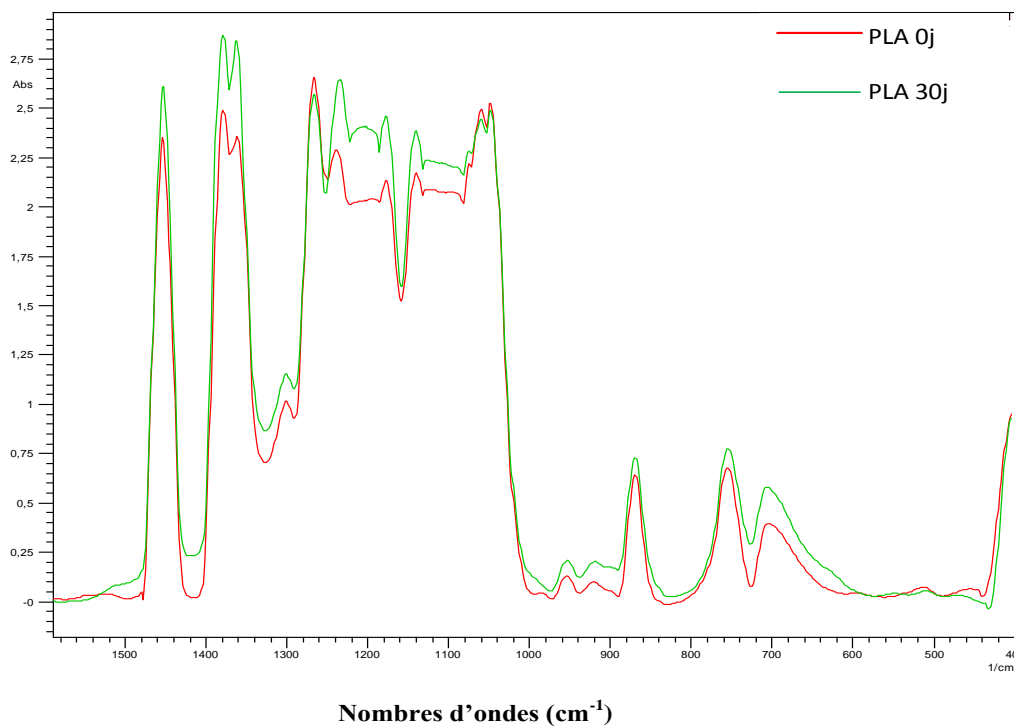


Figure 14: Spectres IRTF du PLA avant et après 30 jours d'exposition dans la région 1500 - 400 cm^{-1}

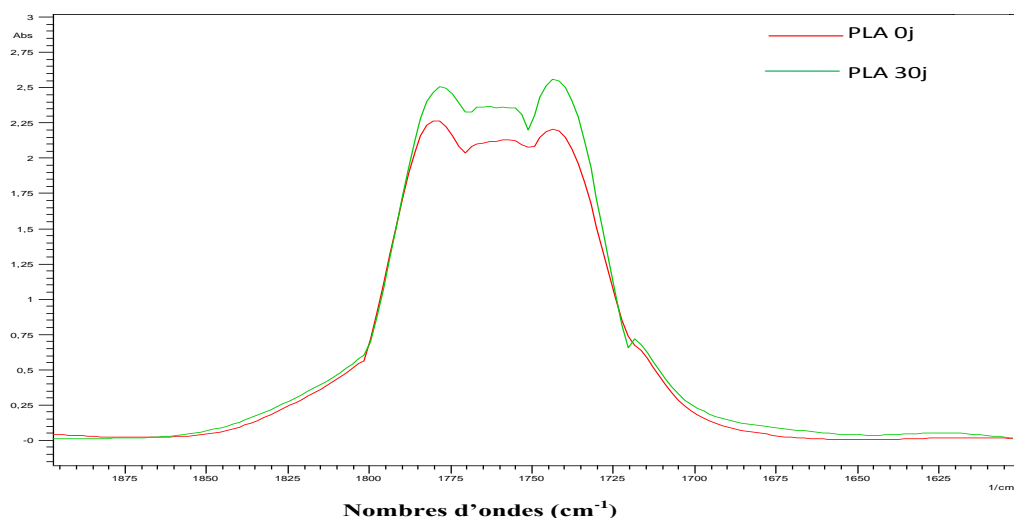


Figure 15: Spectres IRTF du PLA avant et après 30 jours d'exposition dans la région carbonyle

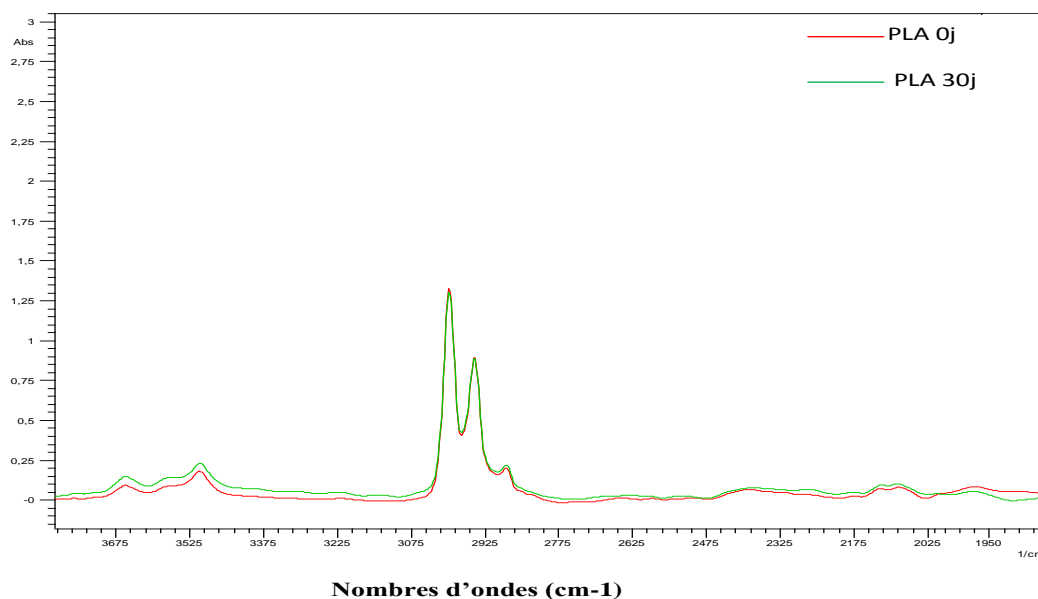


Figure 16: Spectres IRTF du PLA avant et après 30 jours d'exposition dans la région 3700 - 1900 cm⁻¹

Après exposition des films PLA dans les conditions naturelles du vieillissement, les spectres montrent que les bandes d'absorption des régions carbonyles, du polymère augmentent d'intensité avec l'accroissement du temps d'exposition. Cela signifie un degré élevé de photooxydation du PLA pur [71].

Selon la littérature [72-73], de nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer la dégradation du PLA induite par la lumière UV. Janorkar et coll. [74] ont proposé deux mécanismes chimiques pour la dégradation du PLA sous irradiation UV. Comme décrit dans la figure 17, le premier mécanisme implique une réaction de photolyse menant à la rupture de la bande C-O. Le second mécanisme implique la photooxydation du PLA menant à la formation intermédiaire de dérivés hydroperoxydes qui se dégradent pour former des composés contenant une fonction acide carboxylique et une fonction dicétone en bout de chaîne. Par ailleurs, la photolyse de dicétone peut conduire à la rupture homolytique de la liaison C - O entre les

deux groupes carbonyles, ayant pour résultat la formation de deux radicaux carbonyles. Ces derniers subissent des réactions en cage pour former plusieurs produits.

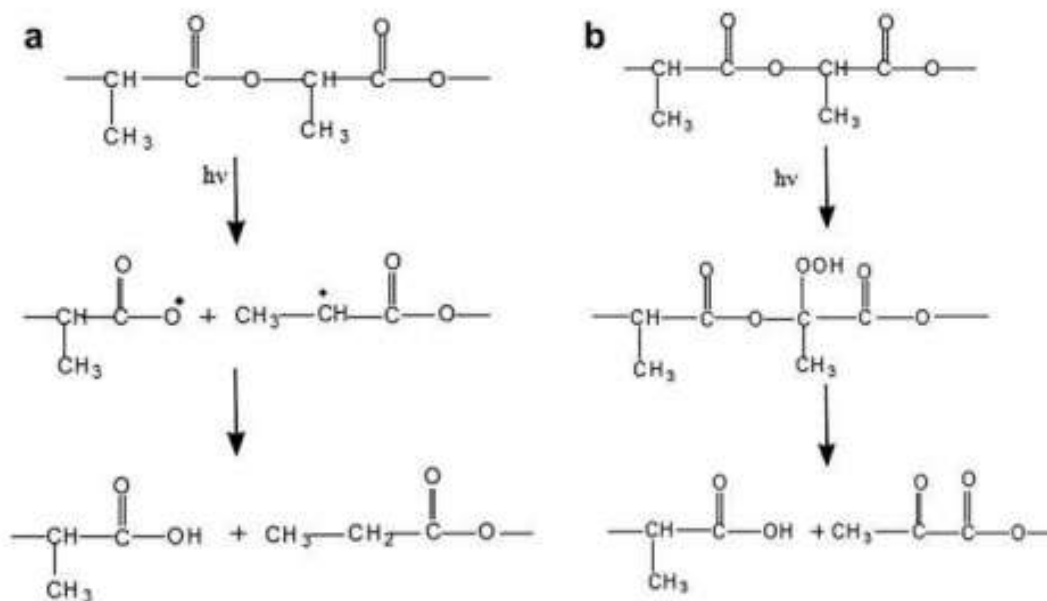


Figure 17: Mécanismes probables de photodégradation du PLA.

D'autre part, le mécanisme de Norrish II a été suggéré récemment par Tsuji et coll. [72-75], et Nakayama et coll. [76], pour expliquer la photo-dégradation de PLA. Par conséquent, les réactions de Norrish II se font entre un groupe ester et un groupe vinyldène adjacent à l'oxygène de l'ester comme indiqué dans la figure 18. Ce mécanisme provoque les ruptures de chaîne et la formation d'une double liaison C=C et d'un acide carboxylique.

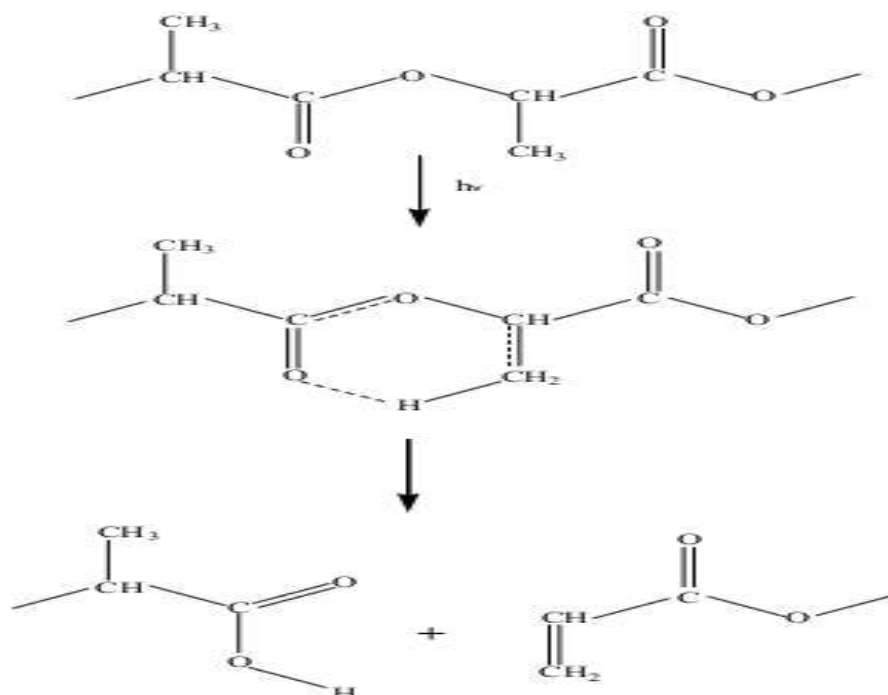


Figure 18: Mécanisme de Norrish II du PLA

III.I.1.1. Evolution de l'indice des carbonyles en fonction du temps d'exposition :

Pour expliquer les changements qui se passent au niveau structural on procède au calcul des concentrations de nos échantillons au cours du temps d'exposition.

Pour cela, on déterminera en premier lieu les aires d'absorbance dans la région carbonyle fournie par les différents spectres IR.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant, les graphes seront portés en annexes.

Tableau IV : Evolution de la différence des aires en fonction de la durée d'exposition

Temps (jours)	0	5	10	20	25	30
Aires des absorbances	172,34667	178,26472	179,92636	189,05112	191,85337	192,77078
La différence des aires	0	5,91805	7,57969	16,70445	19,5067	20,42411

On remarque que la surface de l'absorbance de la région carbonyle augmente proportionnellement avec le temps d'exposition.

Pour calculer la concentration on doit d'abord déterminer le coefficient d'extinction molaire du PLA et pour cela on fait recours à la spectroscopie UV-visible et en appliquant la loi de Beer-Lambert.

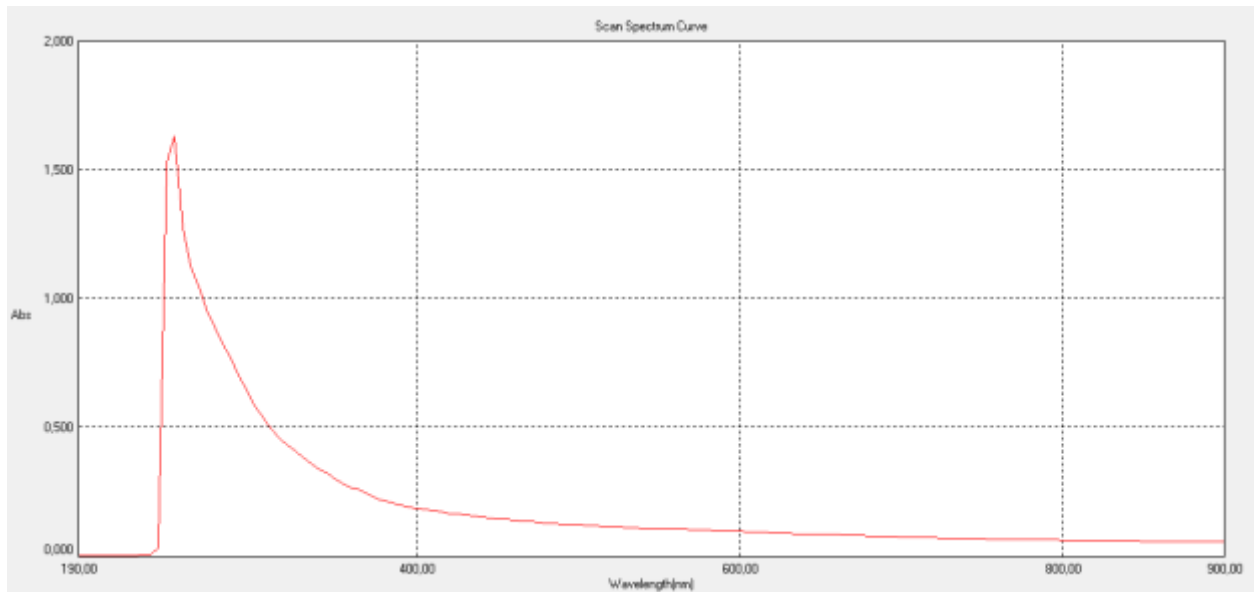


Figure 19: Spectre UV-visible du PLA

- Calcul de ϵ du PLA

On obtient d'après le spectre : Abs=1,631 à $\lambda=250\text{nm}$

Aussi on a : C=0,1 g/ml, L=largeur de la cuve =1cm

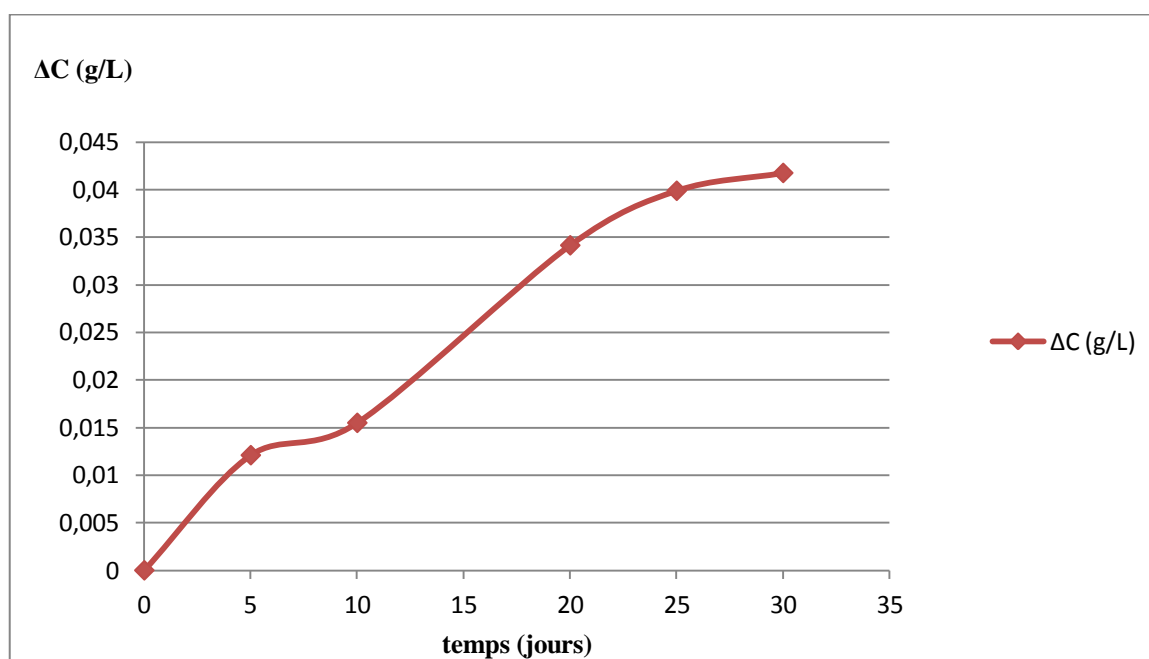
$$A = \epsilon CL$$

$$\epsilon = 163100 \text{ L g}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Calcul de la concentration :

Tableau V : Evolution de ΔC des carbonyles en fonction du temps d'exposition

Temps (jours)	0	5	10	15	20	25	30
aires	172,34667	178,26472	179,92636	180,34566	189,05112	191,85337	192,77078
C (g/L)	0,352231	0,364326	0,367722	0,368579	0,386371	0,392098	0,393973
ΔC (g/L)	0	0,012095	0,015491	0,016348	0,034139	0,039867	0,041741

**Figure 20**: Evolution de ΔC des carbonyles en fonction du temps d'exposition

Les résultats de l'évolution de la ΔC des carbonyles montrent qu'il n'y a pas de périodes d'inductions puisque on a la formation des carbonyles est constatée dès le début d'exposition des films PLA.

III.I.2. Evolution de la masse molaire viscosimétrique :

La structure chimique des macromolécules dans un échantillon de polymère dégradé peut être différente de celle du polymère vierge parce que la dégradation chimique peut causer plusieurs changements dans la structure moléculaire telle que la

scission de chaînes, la réticulation ou bien la formation d'autres espèces chimiques (produits d'oxydation) [77].

Le vieillissement cause des variations de la masse molaire chez les polymères, ces variations permettent de calculer l'indice de scissions IS, qui nous renseigne sur le nombre de scissions de chaînes polymères au cours du temps, donc sur la cinétique de dégradation. Il est calculé par la formule suivante [78]:

$$IS = (M_0/M_t) - 1 \quad (5)$$

Avec :

M_0 : masse molaire viscosimétrique au temps zéro.

M_t : masse molaire viscosimétrique au temps t.

Pour calculer la masse molaire, on doit d'abord mesurer la viscosité des films et ce, en mesurant les temps d'écoulement en secondes « t_0 » et « t » correspondants au solvant pur et aux différentes solutions polymère.

On définit par t_0 et η_0 respectivement le temps d'écoulement et la viscosité absolue du solvant.

On définit alors la viscosité relative η_r comme le rapport entre la viscosité de la solution polymère et celle du solvant :

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (6)$$

La viscosité spécifique η_{sp} est reliée à la viscosité relative par l'équation ci-dessous :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (7)$$

Le tracé des valeurs de η_{sp}/C et $\ln \eta_r / C$ en fonction de la concentration en polymère C, permet de déterminer la viscosité intrinsèque η (ordonnée à l'origine).

La concentration étant exprimée en g/ml, la viscosité intrinsèque η le sera en ml/g.

Voici les résultats obtenus avant exposition (0 jour), 8,16 et 24 jours

PLA avant exposition :

Tableau VI: Résultats des mesures de la viscosité du PLA avant exposition.

C (g/ml)	t ₀	T	η_r	η_{sp}	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
0,15	36,79	43,94	1,19434629	0,19434629	1,29564193	1,18399332
0,2	36,79	46,7	1,26936668	0,26936668	1,34683338	1,19259048
0,25	36,79	49,2	1,33731992	0,33731992	1,3492797	1,16267022
0,3	36,79	52,85	1,43653167	0,43653167	1,45510555	1,20743881

La figure ci-dessus montre les courbes η_{sp}/C et $\ln \eta_r /C$ en fonction de la concentration C, ce qui permet de déterminer la viscosité intrinsèque η , qui est prise à l'intersection des deux droite, c'est l'ordonnée à l'origine.

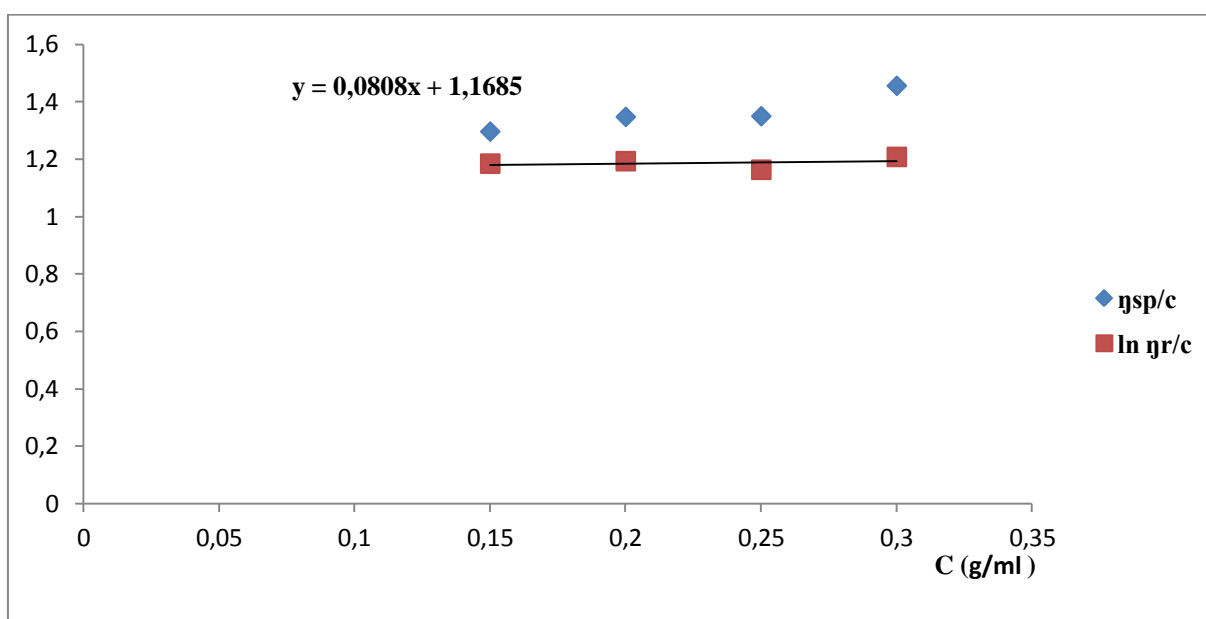


Figure21: Variation de la viscosité du PLA avant exposition en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta=1,1569$ ml/g
- Masse molaire $M = 66126,160$ g/mole.

PLA après 8 jours :

Tableau VII: Résultats des mesures de la viscosité du PLA après 8 jours d'exposition.

C (g/ml)	t ₀	t	η _r	η _{sp}	η _{sp} /C	ln η _r /C
0,15	36,79	43,83	1,19135635	0,19135635	1,27570898	1,16728297
0,2	36,79	46,63	1,26746398	0,26746398	1,33731992	1,18509021
0,25	36,79	49	1,33188366	0,33188366	1,32753466	1,14637692
0,3	36,79	52,7	1,43245447	0,43245447	1,4415149	1,19796462

La figure ci-dessus montre les courbes η_{sp}/C et Ln η_r/C en fonction de la concentration C :

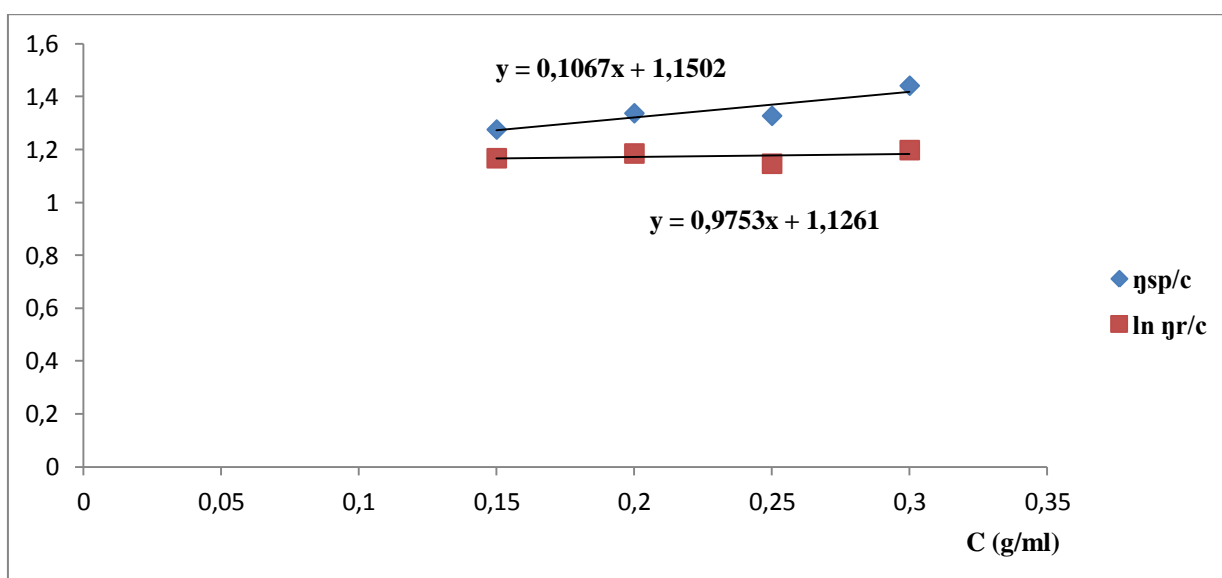


Figure 22: Variation de la viscosité du PLA après 8 jours d'exposition en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta = 1,13815$ ml/g.
- Masse molaire $M = 64821,52723$ g/mole.

PLA après 16 jours :

Tableau VIII: Résultats des mesures de la viscosité du PLA après 16 jours d'exposition.

C (g/ml)	t ₀	t	η _r	η _{sp}	η _{sp} /C	ln η _r /C
0,15	36,79	43,84	1,19162816	0,19162816	1,27752107	1,16880382
0,2	36,79	46,5	1,26393042	0,26393042	1,31965208	1,17113122
0,25	36,79	48,96	1,33079641	0,33079641	1,32318565	1,14311028
0,3	36,79	52,66	1,43136722	0,43136722	1,43789073	1,19543362

La figure ci-dessus montre les courbes η_{sp}/C et Ln η_r/C en fonction de la concentration C :

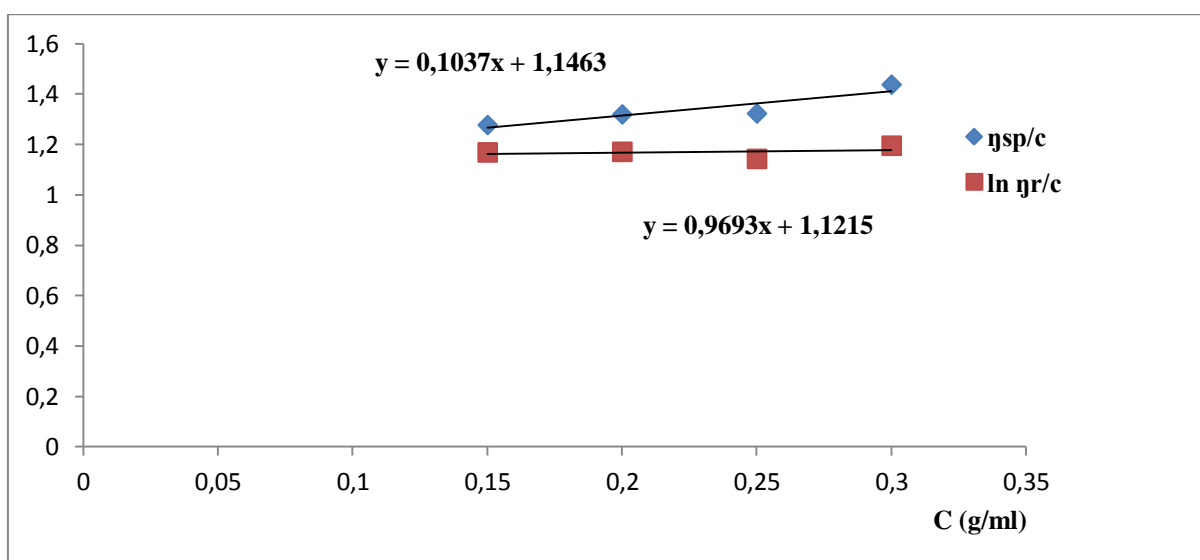


Figure 23: Variation de la viscosité du PLA après 16 jours d'exposition en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta = 1,1339$ ml/g.
- Masse molaire $M = 64526,462$ g/mole.

PLA après 24 jours :

Tableau IX: Résultats des mesures de la viscosité du PLA après 24 jours d'exposition.

C (g/ml)	t ₀	t	η_r	η_{sp}	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
0,15	36,79	43,51	1,18265833	0,18265833	1,21772221	1,11843152
0,2	36,79	46	1,25033977	0,25033977	1,25169883	1,11707664
0,25	36,79	48,2	1,31013862	0,31013862	1,2405545	1,08053181
0,3	36,79	51,7	1,40527317	0,40527317	1,35091057	1,13410571

La figure ci-dessus montre les courbes η_{sp}/C et $\ln \eta_r/C$ en fonction de la concentration C :

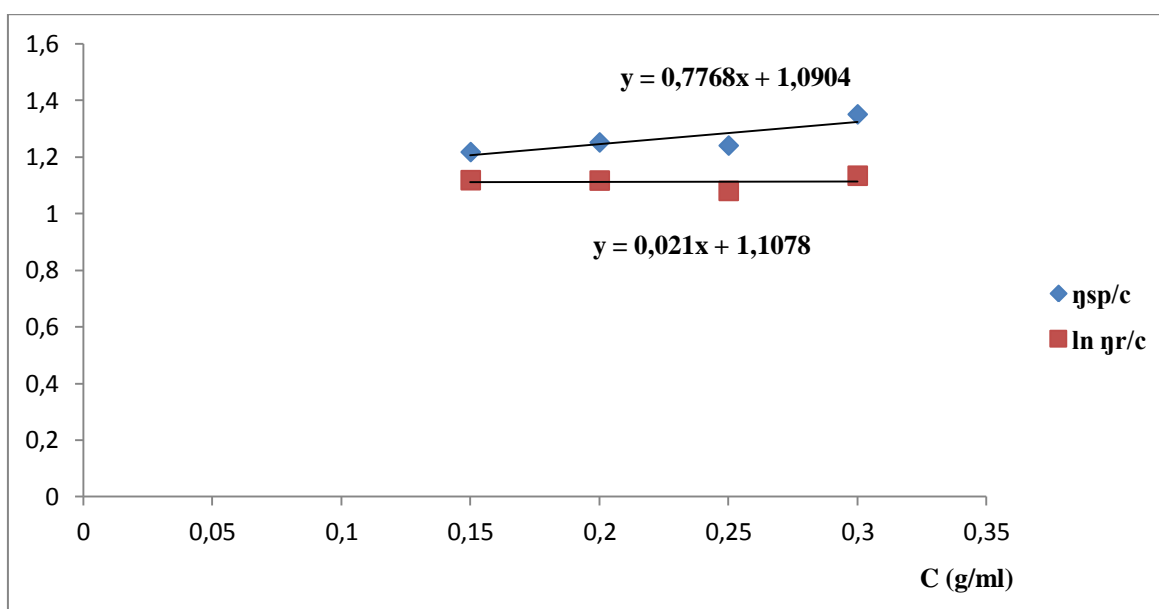


Figure 24: Variation de la viscosité du PLA après 24 jours d'exposition en fonction de la concentration.

- Viscosité intrinsèque $\eta=1,0991$ ml/g.
- Masse molaire $M = 62119,6$ g/mole.

Tous les résultats de viscosité, masse molaire et indice de scissions obtenus pour les différents films PLA, et cela après différentes périodes d'exposition, sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau X: Récapitulatif des résultats des différents films.

échantillon		PLA
0 jour	η	$\eta=1,1569$
	M	M=66126,160
	IS	0
8jours	η	$\eta=1,13815$
	M	M=64821,5272
	IS	0,020126535
16jours	η	$\eta=1,1339$
	M	M=64526,462
	IS	0,024791348
24jours	η	$\eta=1,0991$
	M	M=62119,6
	IS	0,064497517

Afin de mieux cerner l'influence du temps d'exposition, on trace l'évolution de la viscosité, de la masse molaire et de l'IS en fonction de la durée d'exposition, Sur la figure 26, nous constatons que l'évolution de la viscosité en fonction du temps est une fonction décroissante pour notre échantillon.

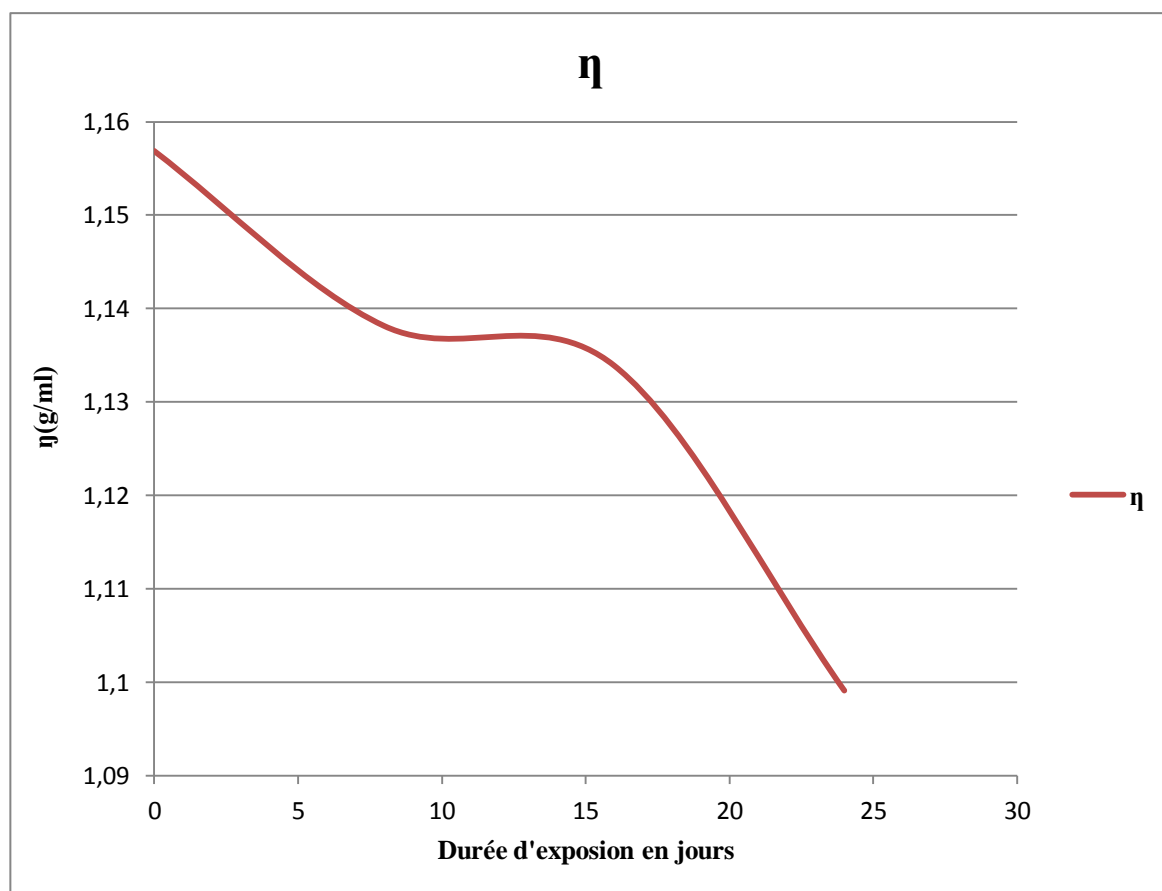


Figure 25: Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps d'exposition.

On note la même allure dans l'évolution de la masse molaire (figure 27), chose logique vu que la masse molaire est directement proportionnelle à la viscosité à travers la relation de Mark-Houwink-Sakurada.

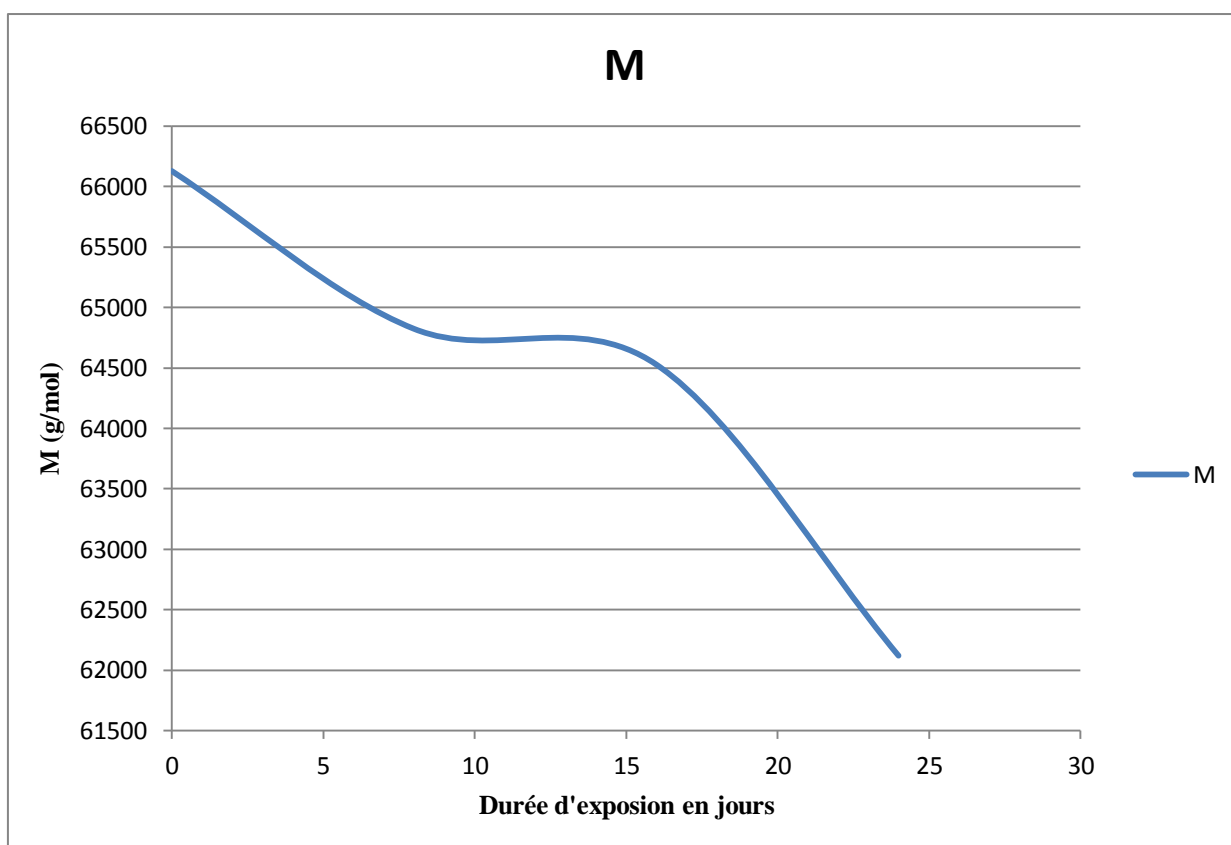


Figure 26: Evolution de la masse molaire viscosimétrique en fonction du temps d'exposition.

La figure ci-dessous montre les changements de l'IS des différents films en fonction de la durée d'exposition, on y remarque une augmentation de la courbe avec une inflexion à partir de 16 jours, ou la scission semble s'accélérer.

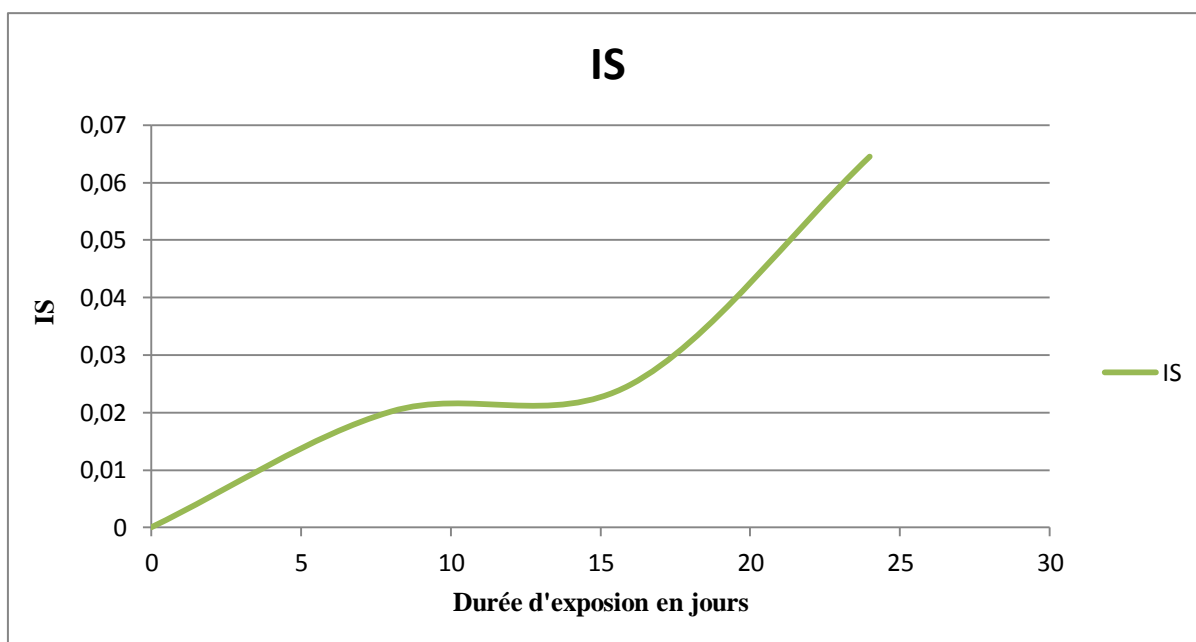


Figure 27: Evolution de l'indice de scissions en fonction du temps d'exposition.

La formation des groupements carbonyles associé à la diminution de la masse molaire du film PLA indique que le phénomène prédominant dans la photo-oxydation est un phénomène de scission de chaînes. [79]

III.I.3. Analyse de la structure par DRX :

La diffraction du faisceau par l'échantillon se manifeste par un pic d'intensité sur le signal transmis par le compteur à scintillation. On parle de pic de diffraction, correspondant à un angle de diffraction θ , équivalent à une distance réticulaire « d » d'après la loi de Bragg.

Le spectre de DRX du PLA avant d'exposition est illustré en figure 29, met en avant une phase cristalline par la présence d'un pic cristallin situés à $2\theta = 16.98^\circ$ attribué au plan de diffraction(200) de la phase β orthorhombique [80].

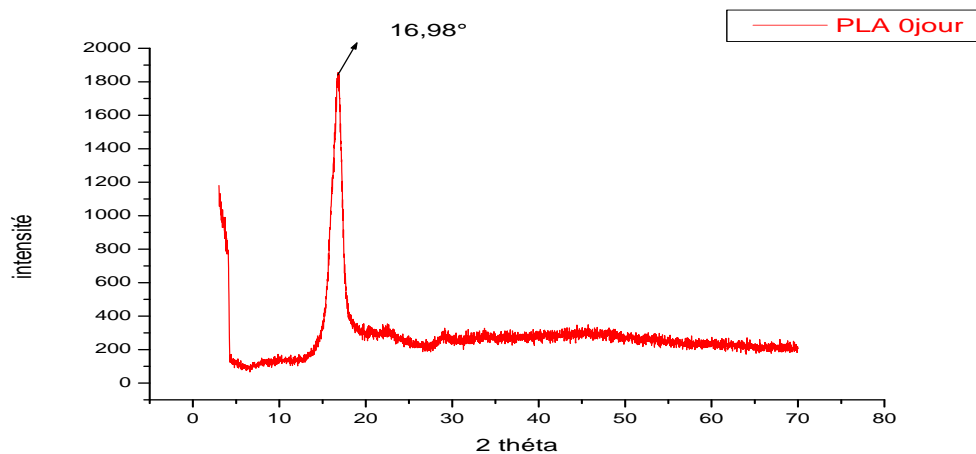


Figure 29: Diffractogramme de DRX du PLA avant d'exposition

III.I. 3.1. Mesure du taux de cristallinité :

Le taux de cristallinité (χ_c) indique la proportion de zone cristalline dans l'échantillon. Le taux de cristallinité se détermine par diffraction aux rayons X. Cette technique distingue les zones cristallines des zones amorphes.

$$\chi_c (\%) = \frac{\text{masse cristalline (g)}}{\text{masse totale (g)}} * 100$$

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant, les spectres DRX correspondant seront portés en annexes.

Temps (jours)	0	5	10	15	20	25	30
masse cristalline (g)	0,061	0,0785	0,0915	0,0874	0,0564	0,0816	0,059
masse totale (g)	0,098	0,1258	0,1409	0,13	0,0818	0,1096	0,078
χ_c (%)	62,24489796	62,40063593	64,9396735	67,230769	68,948655	74,452555	75,641026

Tableau XI: Taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition

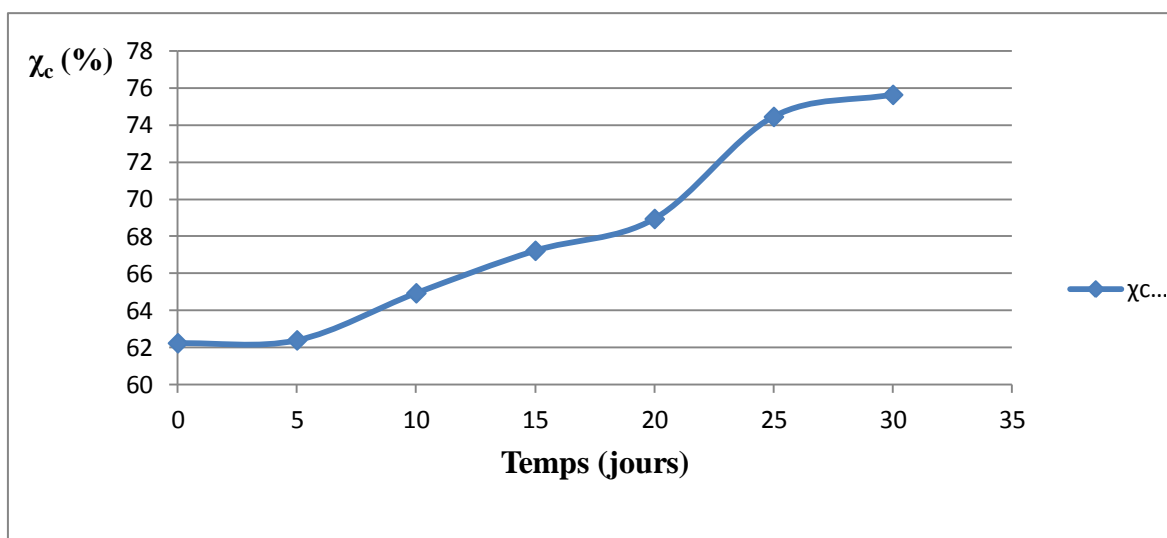


Figure 30: Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps d'exposition

Sous l'effet du vieillissement naturel, on enregistre une augmentation significative de χ_c au bout de 30 jours d'exposition pour tous les échantillons.

Selon la littérature [81,82], l'augmentation de χ_c est expliquée par le fait que les régions amorphes sont facilement accessibles à la dégradation durant le processus de photooxydation. Les chaînes PLA ont alors une grande mobilité et peuvent se réorganiser elles-mêmes pour conduire à une augmentation du degré de cristallinité. Ce phénomène est bien connu comme une seconde cristallisation [83].

*Références
bioliographiques*

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de notre travail consistait à étudier les effets du vieillissement naturel d'un film d'acide lactide destiné pour l'emballage alimentaire. En déterminant les changements de la structure chimique qui peuvent apparaître dans notre film utilisés ainsi que l'évolution de sa masse molaire, son taux de cristallinité et ceci dans le but de trouver le mécanisme régissant la dégradation.

Lors de cette étude et sur la base des différents résultats obtenus, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

- Le mécanisme principal de la photo-oxydation du PLA est un mécanisme de scissions de chaînes ;
- Les résultats de ces mécanismes sont la formation de groupements carbonyles d'une part et la chute de la masse molaire d'autre part.
- une augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillissement ;

En terme de perspectives, nous recommandons de compléter notre travail par :

- Prolonger le temps d'expositions des films ;
- Effectuer d'autres tests mécaniques (la traction, l' ATG , MEB...etc)
- Comme on peut procéder au vieillissement accélérer.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés

En vu de l'obtention du diplôme de

MasterII

En Génie des Procédés

Option : Polymères et Composites

Thème

**Etude du vieillissement naturel d'un film de poly acide lactique (PLA)
commercialisé pour l'emballage alimentaire**

Résumé :

La dégradation du poly acide lactique (PLA) vierge sous l'effet du vieillissement naturel, a été étudiée sur une période d'un mois. Les effets de ce vieillissement ont été suivis par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et mesure de viscosité intrinsèque. Les résultats expérimentaux montrent que le taux de dégradation du PLA augmente au cours du temps; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles et par une chute de la masse molaire viscosimétrique. Ces résultats indiquent aussi que le phénomène prédominant dans la photo-oxydation du PLA est un mécanisme de scissions de chaînes.

Mots clés : PLA, vieillissement naturel, photo-oxydation.

Présenté par:

M^{elle} DAHMANI Zohra

M^{elle} TOUATI Hassiba

Encadré par :

Pr KACI Mustapha

Promotion: Juin 2013

Annexes

Annexe I : Spectres DRX des échantillons

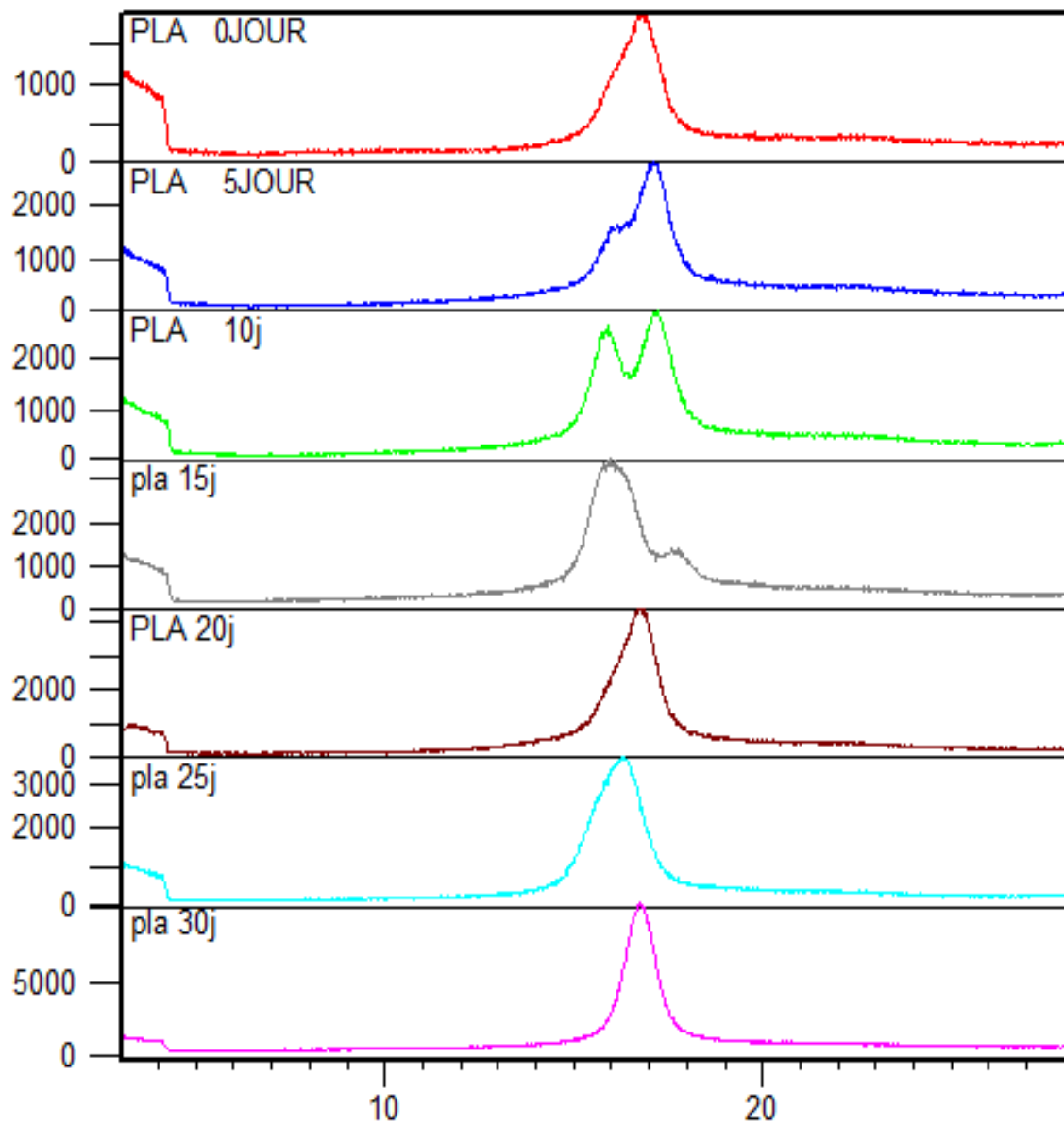


Figure 30: Spectres DRX du PLA avant et après 5, 10, 15 20, 25 30 jours d'exposition

**Annexe II : Spectres IRTF des autres échantillons dans la région carbonyle
(Pour le calcul du taux de cristallinité)**

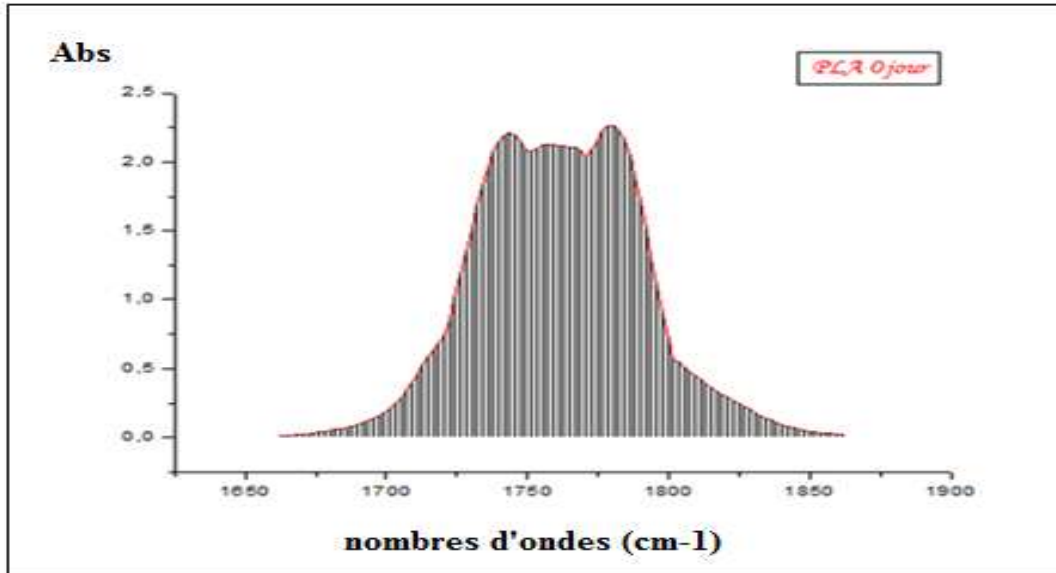


Figure 31: Spectres IRTF du PLA avant exposition dans la région carbonyle

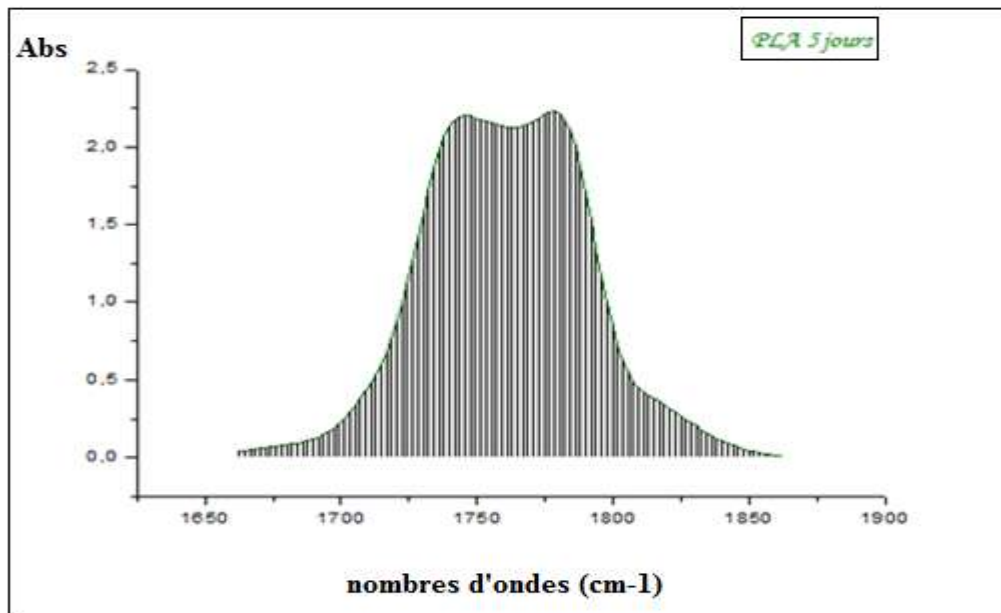


Figure 32: Spectres IRTF du PLA après 5 jours d'exposition dans la région carbonyle

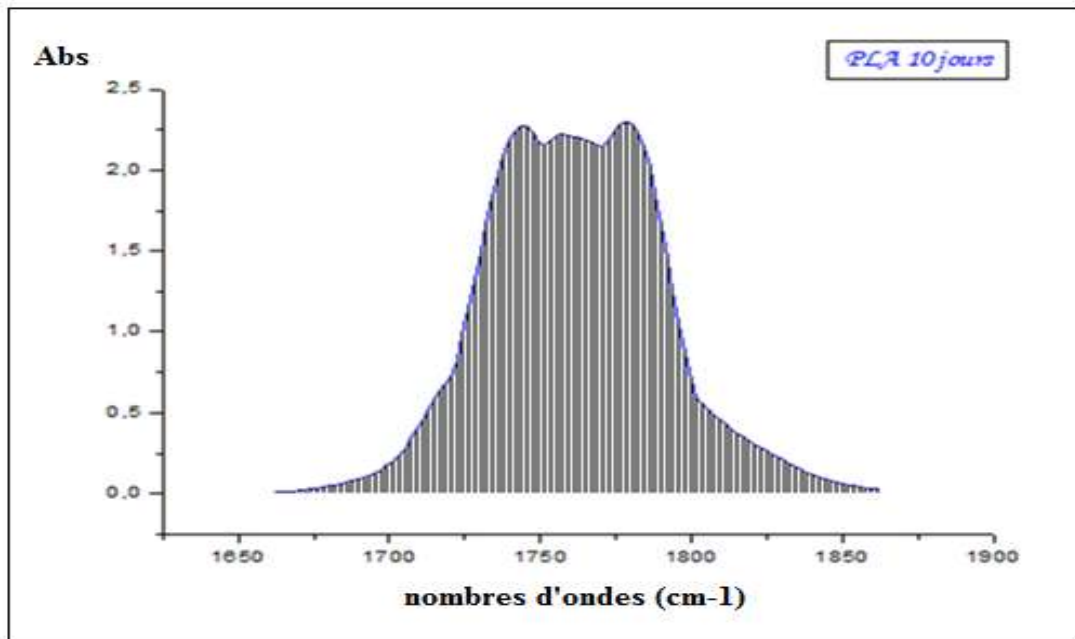


Figure 33: Spectres IRTF du PLA après 10 jours d'exposition dans la région carbonyle

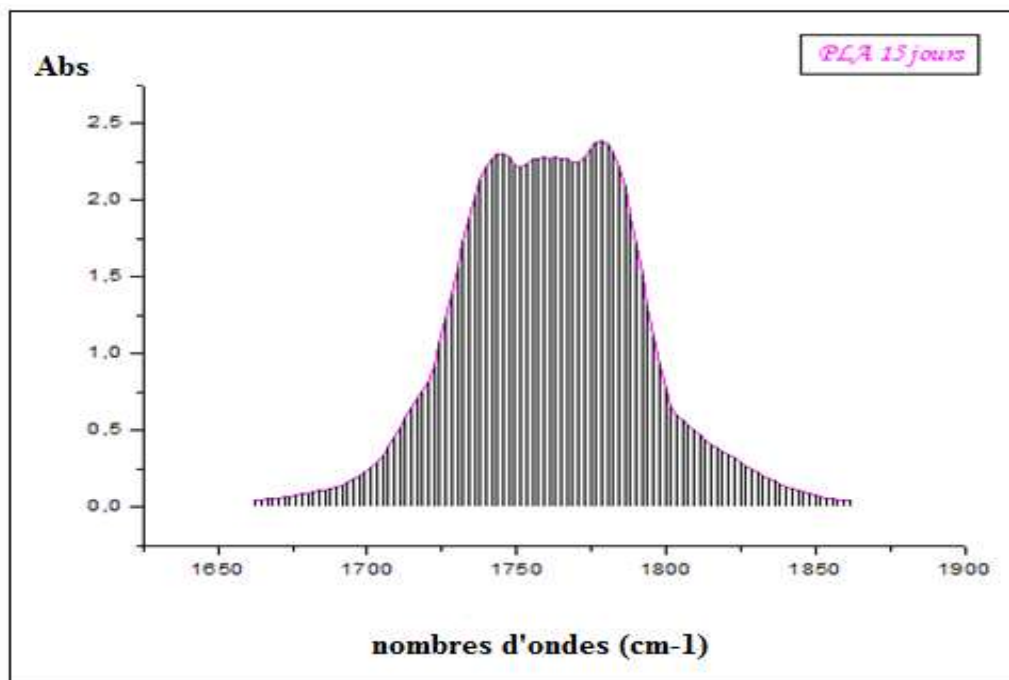


Figure 34: Spectres IRTF du PLA après 15 jours d'exposition dans la région carbonyle

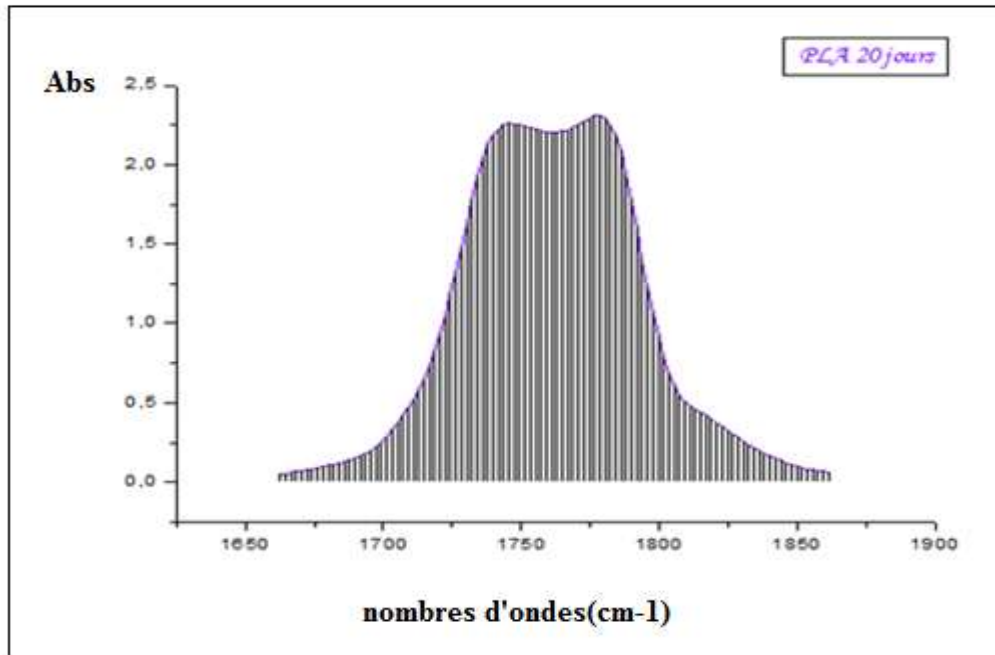


Figure 35: Spectres IRTF du PLA après 20 jours d'exposition dans la région carbonyle

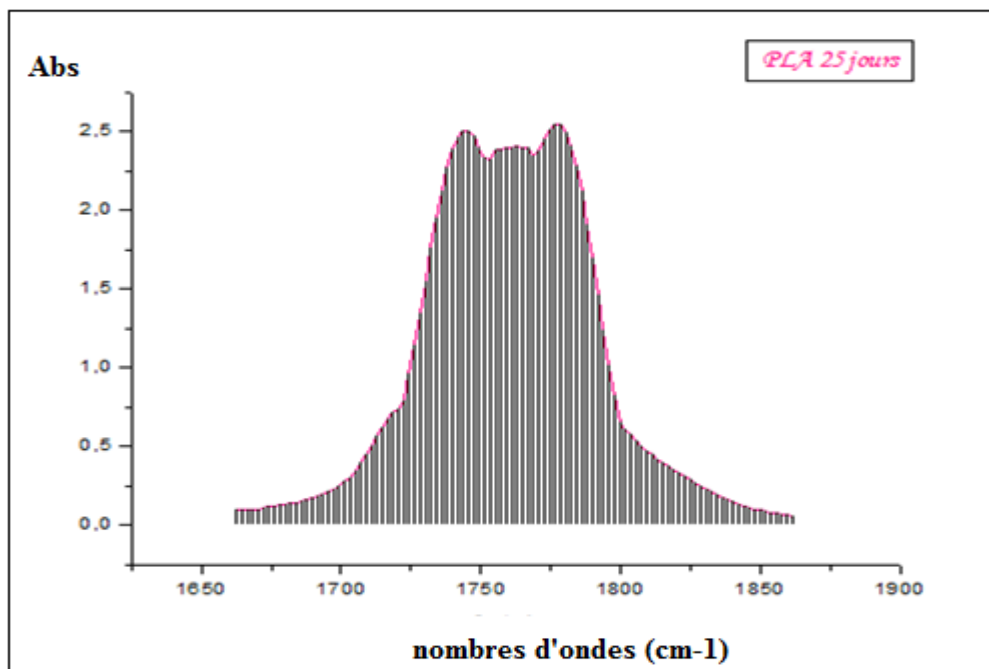


Figure 36: Spectres IRTF du PLA après 25 jours d'exposition dans la région carbonyle

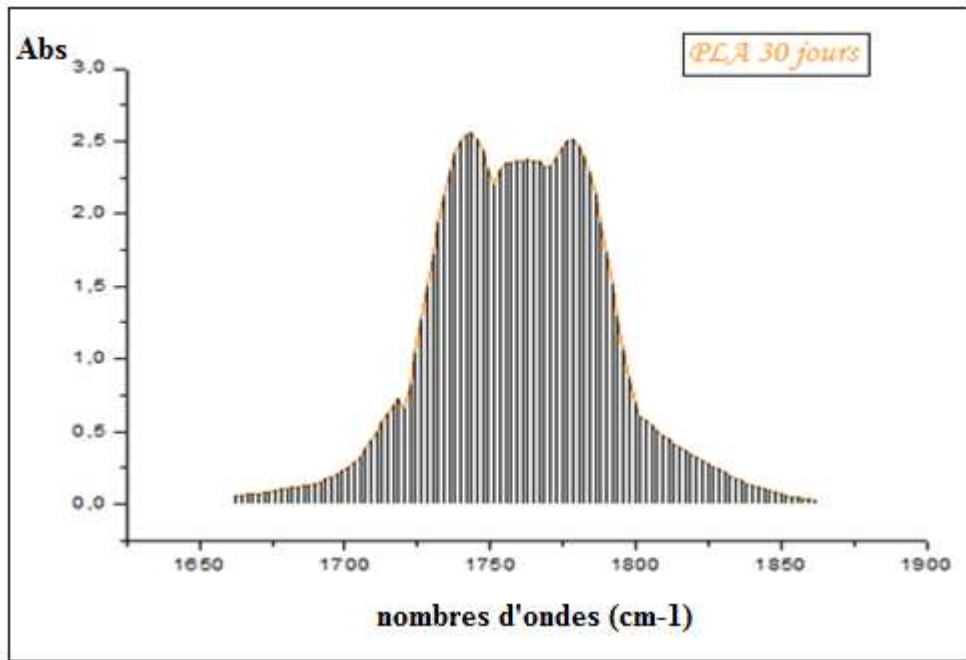


Figure 37: Spectres IRTF du PLA après 30 jours d'exposition dans la région carbonyle

Résumé :

La dégradation du poly acide lactique (PLA) vierge sous l'effet du vieillissement naturel, a été étudiée sur une période d'un mois. Les effets de ce vieillissement ont été suivis par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et mesure de viscosité intrinsèque. Les résultats expérimentaux montrent que le taux de dégradation du PLA augmente au cours du temps; les produits de cette dégradation se manifestent par la formation de groupements carbonyles et par une chute de la masse molaire viscosimétrique. Ces résultats indiquent aussi que le phénomène prédominant dans la photo-oxydation du PLA est un mécanisme de scissions de chaînes.

Mots clés : PLA, vieillissement naturel, photo-oxydation.

Abstract:

The degradation of poly lactic acid (PLA) virgin due to natural aging, was studied over a period of one month. The effects of aging were followed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and intrinsic viscosity measurement. The experimental results show that the degradation rate of PLA increases over time, the products of this degradation is manifested by the formation of carbonyl groups and a drop in viscosity molar mass. These results also indicate that the predominant phenomenon in the photo-oxidation of PLA is a mechanism splits channels.

Keywords: PLA, natural aging, photo-oxidation.