

**Etude du
vieillissement
hygrothermique
de mélanges à
base de PLA**

Dans le chapitre précédent, l'amélioration de la résilience de matrices à base de PLA a été étudiée. Le but de ce nouveau chapitre est de caractériser la tenue au vieillissement hygrothermique de certaines de ces matrices, en se limitant à quelques mélanges représentatifs. L'objectif est d'obtenir le mélange présentant le meilleur comportement au vieillissement hygrothermique. Pour ce faire, plusieurs approches sont comparées, d'une part, les mélanges non compatibilisés, à base de modifiants au choc, de PBS ou de P ϵ CL, et d'autre part, des mélanges réactifs à base de P ϵ CL.

I. Caractérisation du vieillissement hygrothermique du PLA

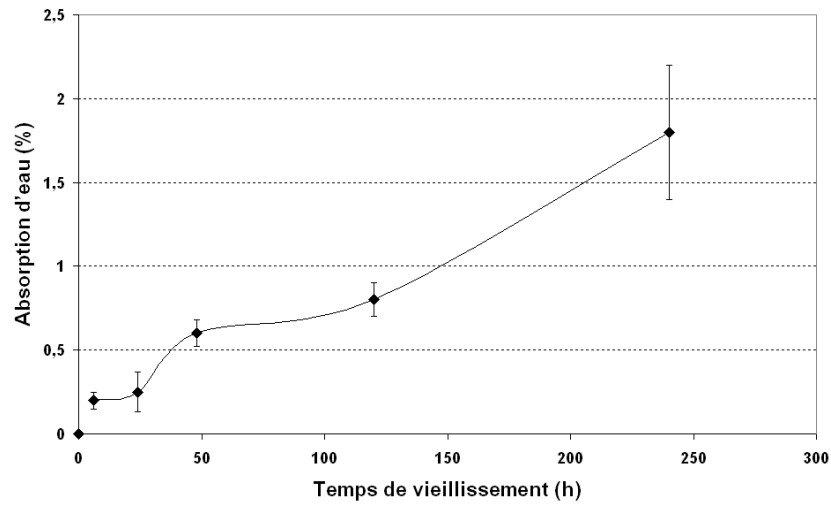
I.1. 1.1 Absorption d'eau

L'absorption d'eau du PLA (Figure IV.1-a) est donnée en fonction du temps de vieillissement hygrothermique. Le séchage des échantillons vieillis a permis de mettre en évidence qu'aucune perte de matière (via l'élution d'oligomères par exemple) ne se produit. Ainsi les variations mesurées peuvent être exclusivement reliées à l'absorption d'eau.

Un comportement d'absorption qui suit la loi de Fick est observé avec un plateau d'absorption vers 48 h de vieillissement suivi par une forte augmentation vers 240 h de vieillissement (Berthé, 2010). Cette rupture de pente laisse penser à la présence d'un phénomène de fissuration osmotique. Ce phénomène a pour origine la présence de produits de dégradation au sein du polymère vieilli (Gautier, 2002). Ces oligomères étant peu mobiles et porteurs de nombreuses fonctions polaires, ils induisent un flux d'eau, par osmose, au cœur du matériau. Cela impose une pression osmotique qui peut alors conduire à des fissures. Cependant, les observations microscopiques réalisées à diverses échelles sur les échantillons n'ont pas permis de mettre en évidence de tels phénomènes.

La Figure IV.1-b montre l'évolution de la prise d'eau en fonction du nombre de coupures de chaînes du PLA. La littérature montre que le PLA subit une augmentation subite du nombre de coupure de chaînes dû à un phénomène de dégradation auto-catalytique (Shah, 1994). Ce comportement a également été rapporté dans le cas du PET recyclé (Pegoretti, 2004-a). Dans le cas de pièces massives à base de PLA, cette augmentation du nombre de coupures a été observée à partir de 0,6 % d'absorption d'eau dans le cas de vieillissements hydrothermiques dans de l'eau de mer (Le Duigou, 2009). Dans ce cas, alors que l'absorption d'eau restait constante (0,6 %) le nombre de coupures augmentait subitement.

(a)



(b)

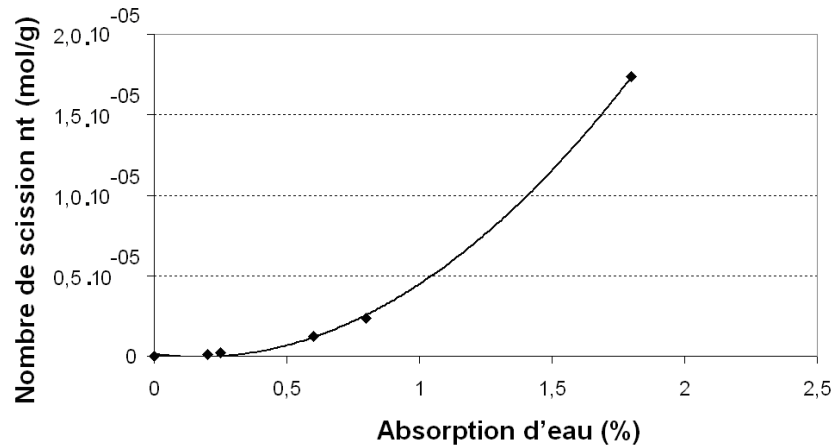


Figure IV.1 : (a) Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hydrothermique du PLA (b) Absorption d'eau en fonction du nombre de coupure de chaînes

I.2. Propriétés mécaniques

Le suivi des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement, montre une diminution de la résistance en traction (Figure IV.2) ainsi que de l'élongation à la rupture (Figure IV.3). Il faut noter que si le PLA non vieilli possède un seuil de ductilité, ce n'est plus le cas des échantillons vieillis qui cassent avant d'atteindre ce seuil. Flory a introduit en 1945 un modèle permettant de suivre la variation de la contrainte au seuil en traction en fonction de la masse molaire moyenne en nombre d'un polymère selon l'équation 1 (Flory, 1945). Ce modèle est fréquemment utilisé pour suivre les cinétiques de dégradation des propriétés mécaniques d'un matériau (Pegoretti, 2004-b).

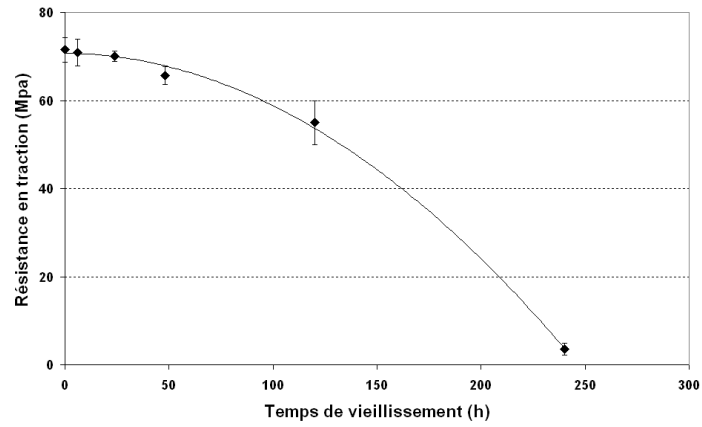
$$\sigma = \sigma^{\infty} - \frac{A}{M_n} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Avec : σ la contrainte au seuil, σ^{∞} et la contrainte au seuil limite pour un PLA de très haut poids moléculaire et A une constante intrinsèque déterminée expérimentalement (sa dimension est en $\text{g.mol}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$).

L'application du modèle de Flory au vieillissement hygrothermique du PLA, permet de calculer $\sigma^{\infty} = 99,2 \text{ MPa}$ et $A = 3,85.10^6 \text{ g.mol}^{-1}.\text{MPa}^{-1}$, ce qui est très proche des valeurs rapportées dans la littérature pour des copolymères à base de lactide (*Huang, 1998*).

La résilience du PLA (Figure IV.4) diminue différemment, en passant par une rupture de pente dès 48 h de vieillissement, puis la résilience devient très faible. Cette diminution semble être reliée à la fois à l'évolution du taux de cristallinité du PLA, qui augmente très fortement vers 48 h (Figure IV.6), et à la diminution de la masse molaire (Tableau IV.1, Figure IV.4-b et IV.4-c). Les deux sont d'ailleurs liés, puisque la plastification de la matrice par ses propres produits de dégradation oligomères ou par l'eau peut permettre une augmentation de la cristallinité (*Tsuji, 2001-b*). De plus ces produits de dégradation peuvent eux même cristalliser plus facilement que les chaînes macromoléculaires dont ils sont issus (phénomène de chimie cristallisation) (*Bastioli, 2005; Berthé, 2010*). Les Figures IV.4-b et IV.4-c comparent l'évolution de la résilience à celle de la masse molaire moyenne en nombre et du nombre de coupure de chaînes du PLA, respectivement. Les résultats montrent que,

(a)



(b)

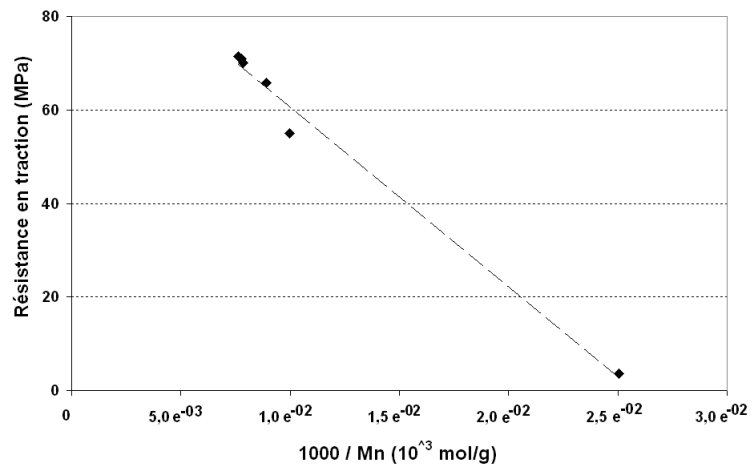


Figure IV.2 : Evolution de la résistance en traction en fonction (a) du temps de vieillissement hygrothermique du PLA (b) de l'inverse de la masse molaire moyenne (modèle de Flory)

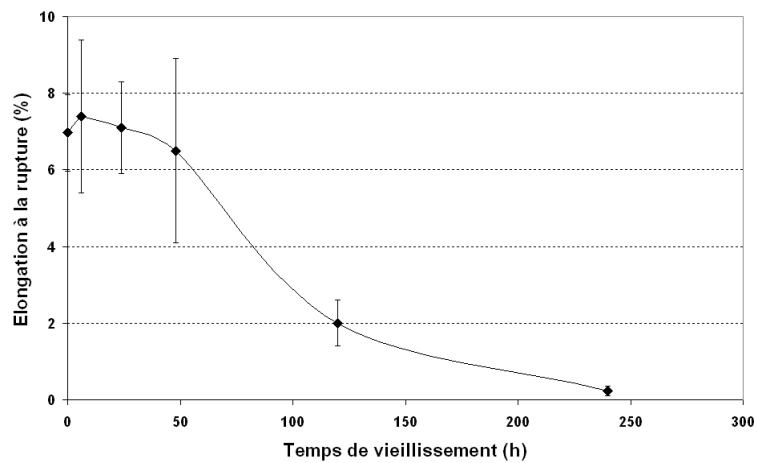
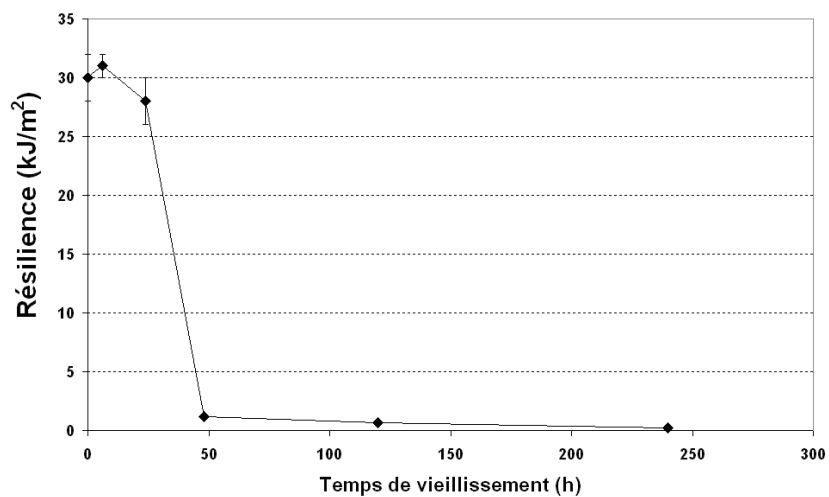
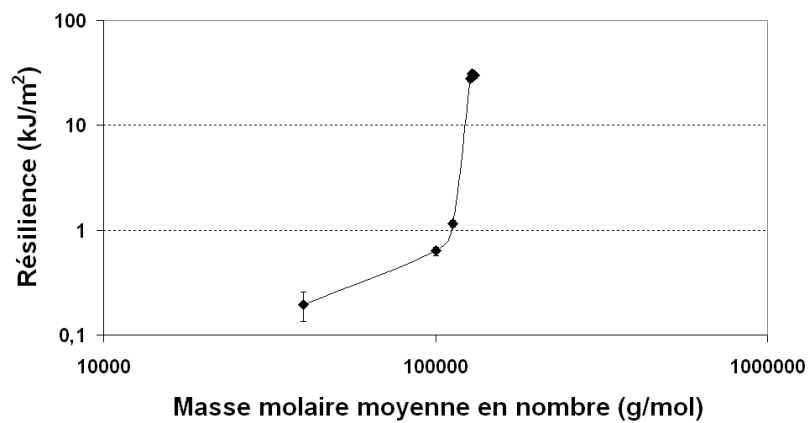


Figure IV.3 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique du PLA

(a)



(b)



(c)

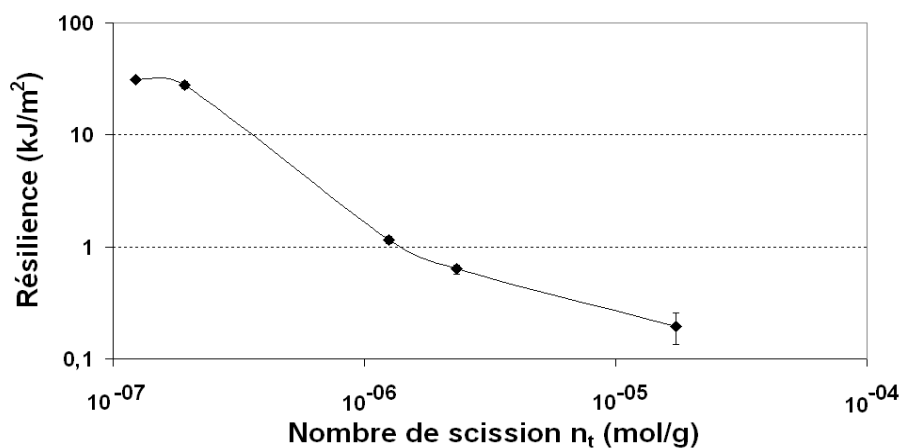


Figure IV.4 : Evolution de la résilience en fonction (a) du temps de vieillissement hydrothermique du PLA; (b) de la masse molaire du PLA; (c) du nombre de coupures de chaînes

Malgré la progression de l'hydrolyse, la résilience n'est pas immédiatement altérée et qu'il existe une masse molaire moyenne en nombre seuil (environ 100 000 g/mol) à partir de

laquelle la chute de la résilience est importante. En revanche, l'évolution de la résilience au-delà de ce seuil semble suivre l'évolution du nombre de coupure de chaînes.

Les résultats rapportés par la littérature sur l'évolution des propriétés mécaniques de films ou de éprouvettes haltères de PLA donnent des résultats très comparables à ceux rapportés dans cette étude malgré de légères différences expérimentales (*Ho, 1999-a; Mohd-Adnan, 2008; Copinet, 2004*). Cependant, dans le cas de films subissant des conditions de vieillissement doux ($T = 5-25\text{ °C}$, $HR = 5-95\%$), Holm et al. ont montré que la plastification du matériau par l'eau pouvait être réversible et que les pertes de propriétés mécaniques restaient mineures pour des temps d'exposition ne dépassant pas 200 jours (*Holm, 2006*).

I.3. Suivi des masses moléculaires moyennes

Le suivi des masses moléculaires moyennes des échantillons à différents temps de vieillissement (Figure IV.5) a permis de mettre en avant un mécanisme d'hydrolyse autocatalytique, donné par :

$$\ln M_{n,t} = \ln M_{n,0} - kt \quad (\text{Eq.IV.2})$$

$M_{n,t}$ est la masse molaire moyenne en nombre au temps t , $M_{n,0}$ est la masse molaire moyenne en nombre initiale, et k est la constante cinétique d'hydrolyse du premier ordre (en $[\text{temps}]^{-1}$). Cette cinétique a déjà été rapportée pour le PLA par Pitt (*Pitt, 1979*) puis par Tsuji (*Tsuji, 2002*) dans le cas d'hydrolyses en immersion et par Mohd-Adnan (*Mohd-Adnan, 2008*) pour l'hydrolyse par vieillissement hygrothermique.

Le suivi de la perte de masse après séchage des échantillons a permis de mettre en avant l'absence d'élution de produits de dégradation, justifiant que les suivis de masses molaires moyennes puissent être effectués à partir de M_n ou de M_w . Les résultats de la régression linéaire sont résumés et détaillés dans le tableau IV.2 de façon à pouvoir être comparés aux résultats de la littérature. La constante d'ordre 1 de vitesse d'hydrolyse du PLA, à partir des masses molaires moyennes en nombre en équivalents PS est de $1,24 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

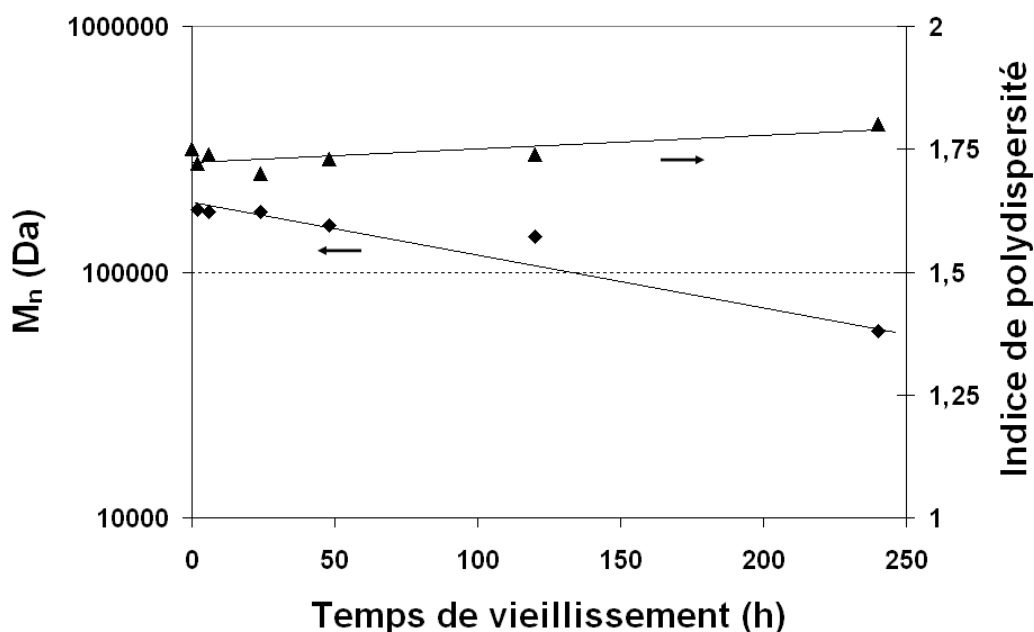


Figure IV.5 : Evolution des masses moléculaires moyennes en nombre et de l'indice de polydispersité pour le PLA en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (eq. PS, dans le THF, à 25 °C)

Tableau IV.1 : Constantes de vitesse d'hydrolyse du PLA en vieillissement hydrothermique à 65 °C et 100 % d'humidité relative, à partir du suivi des masses molaires moyennes en équivalents PS (THF, à 25 °C).

A partir du suivi de M_n			A partir du suivi de M_w		
k (h^{-1})	k (s^{-1})	R^2	k (h^{-1})	k (s^{-1})	R^2
$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,91	$4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-6}$	0,91

Les comparaisons à la littérature se font à partir de résultats de CES (Chromatographie d'Exclusion Stérique) sur base de références PS (polystyrène). Ho et al. (Ho, 1999-a) ont rapporté le vieillissement de films de PLA commerciaux (Cargill-Dow et Chronopol) de 155 000, 140 000 et 77 000 Da. A une température de 55 °C et une humidité relative de 10%, les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des constantes cinétiques de l'ordre de $0,029$ à $0,048 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96) soit plus de 40 fois plus lentes que dans nos conditions. Cela peut être relié à la fois à l'écart de température de 10 °C et à la forte différence d'humidité relative (10 % contre 100 %).

Copinet et al. (Copinet, 2004) ont étudié le vieillissement du PLA par hydrolyse à 60 °C et 100 % d'humidité relative. Dans ces conditions, les vieillissements observés sont

rapidement irréversibles. Le suivi des masses molaires moyennes en poids ont permis d'extrapoler à partir de cette publication des constantes de vitesse de l'ordre de $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, soit 7 fois plus lentes que dans nos conditions. Ce résultat ne peut que partiellement être justifié par la faible différence de température de 5 °C. Cependant, les vieillissements effectués par Copinet et al. étant placés au-dessous de la température de transition vitreuse du PLA, on peut considérer que cela puisse influencer la cinétique.

Mohd-Adnan et al. ont réalisé des vieillissements hygrothermiques du PLA à haute température (100-130 °C) (Mohd-Adnan, 2008). L'extrapolation de leurs résultats à 65 °C en fonction du suivi des masses molaires moyennes en poids permet de calculer des constantes de vitesse de l'ordre de $4,72 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ soit 3 fois plus rapides que dans nos conditions. Cependant, il faut remarquer que cette conclusion est issue d'une extrapolation ne prenant pas en compte la possible variation d'énergie d'activation en fonction de la température, au niveau de la transition vitreuse (Zhou, 2008). De plus Mohd-Adnan et al. étudient des granulés au lieu de pièces massives et sèchent directement leurs matériaux après vieillissement avant les caractérisations par CES ce qui peut augmenter l'hydrolyse des échantillons.

L'extrapolation des résultats obtenus par Weir et al., à 65 °C pour du PLA en immersion, permet de calculer une constante de vitesse d'hydrolyse de $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ en fonction du suivi de M_w (et de $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ en fonction du suivi de M_n) (Weir, 2004-a). Ces valeurs sont très proches des résultats rapportés dans notre étude. Ce résultat est assez inattendu. En effet, pour une température donnée, les tests hygrothermiques sont plus dégradants que les tests hydrothermiques correspondants, ce qui a été démontré pour le PET (Allen, 1991, Edge, 1991) et le PLA. (Mohd-Adnan, 2008). Cependant, l'étude de Weir et al. est réalisée sur un PLA différent de celui de notre étude (Resomer-26033, Boehringer Ingelheim) susceptible d'avoir un ratio d'énantiomère L/D lactide différent, ce qui peut justifier des différences de cinétique d'hydrolyse (Weir, 2004-a). De plus, les plaques vieilles dans cette publication, ont des épaisseurs de 800 μm , ce qui peut favoriser la catalyse à cœur par rapport aux conditions expérimentales (Von Burkersroda, 2002).

La cinétique d'ordre 1 du suivi des masses molaires en équivalents PLA donne une constante cinétique de $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, avec un coefficient de corrélation de 0,93. De plus, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupures de chaînes conduit à une constante de $5,85 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, selon un coefficient de corrélation de seulement 0,87 et permet d'accéder à la constante d'hydrolyse d'ordre 2 de réaction des molécules d'eau avec les groupements esters de $4,51 \cdot 10^{-10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pour le même coefficient de corrélation). Ces

résultats sont en bonne corrélation avec ceux rapportés sur le PET par hydrolyse en immersion à 60 °C où la constante d'hydrolyse d'ordre 2 de réaction des molécules d'eau avec les groupements esters est de $7,7.10^{-10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (*Mc Mahon, 1959*).

Pour plus de précisions, un plus grand nombre d'essais devraient être réalisés, cependant le coefficient de corrélation de la régression semble indiquer que l'équation générale (Equation I.12) démontrée dans le chapitre 1 (paragraphe 5.2.2), n'est pas vérifiée. Les différents essais de corrélations sur les résultats du PLA amènent à une équation du type :

$$\ln(n_t) = A \ln(t) + B \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Avec $A = 1,31$ et $B = -29,51$ et ce selon un coefficient de corrélation de 0,95. Cependant, il n'a pas été possible de fournir un mécanisme pouvant justifier de ces évolutions.

I.4. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité (Figure IV.6) a été déterminé à partir de la première montée en température, de façon à pouvoir être directement relié aux propriétés mécaniques. Le taux de cristallinité évolue significativement jusqu'à 48 h de vieillissement (en passant de 9 % à 25 %) puis il reste quasiment constant.

La littérature montre que l'hydrolyse du PLA, à des températures proches de sa température de transition vitreuse, conduit à une augmentation de cristallinité et que ce phénomène peut-être accentué par celui de la chimi-cristallisation (*Tsuji, 1996*). La chimi-cristallisation correspond à la cristallisation d'espèces oligomères issues de l'hydrolyse de la matrice (*Tsuji, 1996*). Il faut noter que cet effet est habituellement accompagné d'un pic exothermique au niveau de la transition vitreuse qui n'a pas été observé pour ces échantillons. Ainsi, il semblerait que le PLA peut recuire lorsqu'il est soumis à des conditions de vieillissement hygrothermique.

Concernant les températures de fusion et de cristallisation froide du PLA, elles restent quasiment constantes tout au long du vieillissement (respectivement 152°C et 119°C). Le phénomène de cristallisation froide disparaît à partir de 24h de vieillissement. Ainsi, il semblerait que les cristaux formés lors du recuit en test hygrothermique soient identiques à

ceux formés lors de la cristallisation au moment de l'étape de mise en forme. De plus, on peut en conclure que les lamelles cristallines ne sont pas significativement attaquées par l'hydrolyse. En effet, la littérature rapporte que ce sont préférentiellement les phases amorphes qui sont attaquées par l'hydrolyse (Tsuji, 1996).

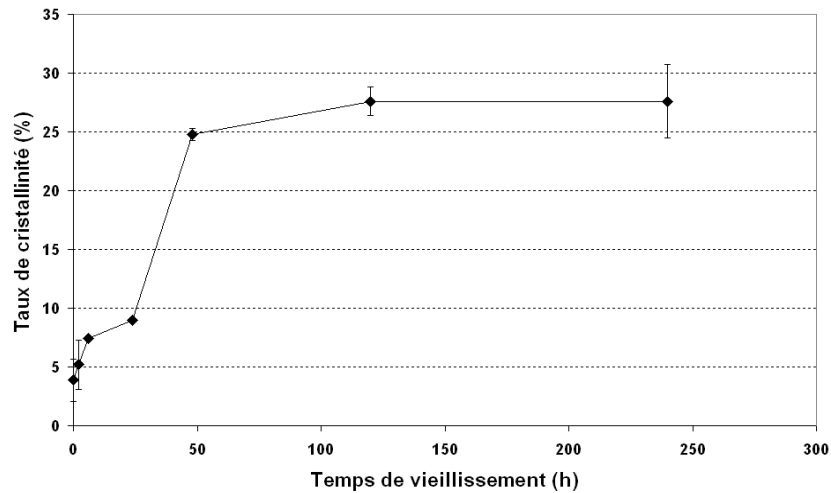


Figure IV.6 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hydrothermique du PLA

I.5. Conclusion

Le vieillissement hydrothermique du PLA à 65 °C et 100 % d'humidité relative montre des tendances similaires à celles de la littérature concernant les propriétés mécaniques, la cristallinité et les masses molaires moyennes. En effet, alors que la cristallinité augmente significativement, la masse molaire diminue très rapidement en fonction du temps, et ce selon une cinétique d'ordre 1. Le modèle de Flory a pu être appliqué et les constantes cinétiques d'hydrolyse dans ces conditions ont pu être calculées et comparées aux résultats de la littérature.

II. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de mélanges réactifs à base PLA

II.1. Etude du vieillissement hygrothermique de mélanges réactifs à base d'agents de polycondensation

La réticulation du PLA peut être un bon moyen de diminuer la diffusion d'eau lors du vieillissement hygrothermique. On espère ainsi augmenter la durabilité des matériaux obtenus. De plus, la possibilité d'augmenter la masse moléculaire de ces matériaux, permet d'envisager un retard dans la diminution de leurs propriétés mécaniques (*Bellenger, 1995*). Deux mélanges à base de PLA sont testés ayant pour fractions massiques 3 % de PMAH et 1 % de SMGA, notés respectivement PMAH-3 et SMGA-1. Les résultats sont présentés en se référant au PLA pur. Ces résultats servent de référence aux tests de vieillissements réalisés sur des mélanges à base de PLA/PεCL additivés d'agents de polycondensation, dans le paragraphe 3.3.2 de ce chapitre. Il faut noter que la présence de forts taux de branchement dans ces matériaux a été montrée dans le chapitre 3 à l'aide du suivi des modules de conservation en DMTA ainsi que de l'évolution des propriétés à l'état fondu (Chapitre 3, paragraphe 3.1.5).

II.1.1. Absorption d'eau

La comparaison de l'absorption des matrices fortement branchées avec celle du PLA pur (Figure IV.7), montre que la prise d'eau est plus importante dans le cas des matrices branchées, jusqu'à 120 h de vieillissement. Cette observation n'est pas cohérente avec ce qui était attendu. Cependant, si on considère l'absorption d'eau comme un phénomène dynamique, où l'eau est échangée entre la vapeur d'eau de l'autoclave et le matériau vieilli, alors on peut envisager que des matériaux fortement branchés puissent contenir plus d'eau que les matériaux purs et pour des temps de vieillissements identiques. En effet, l'eau a également moins d'aptitude à diffuser hors de la matrice. Cependant, en suivant cette hypothèse, ces phénomènes devraient a priori s'équilibrer, dans la mesure où la facilité de diffusion vers le cœur de la matrice et celle vers l'extérieur devraient être diminuées de façon comparable. Cela suggère que d'autres phénomènes peuvent être mis en jeu lors de ces vieillissements. Pour 240 h de vieillissement, une stabilisation de l'absorption en eau est observée pour le mélange PMAH-3, suggérant que la possible fissuration osmotique rapportée

pour le PLA ne se produit pas en présence de forts taux de branchement. Par contre, une légère diminution est mise en évidence pour le mélange SMGA-1 suggérant l'éluion d'oligomères dans le milieu de vieillissement.

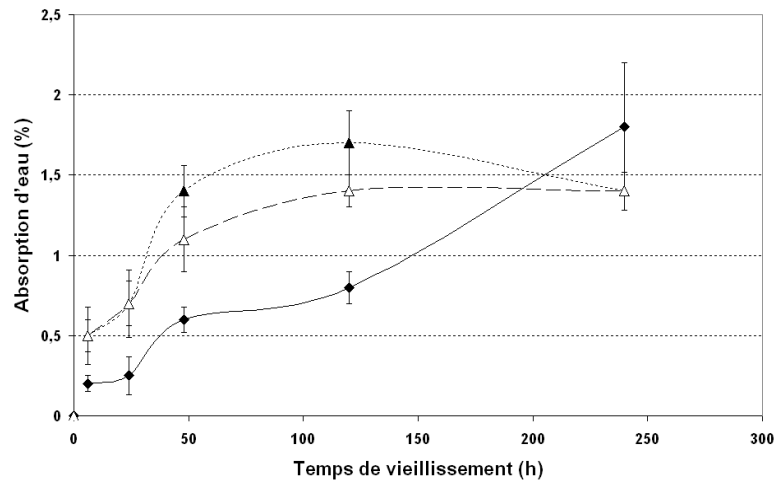


Figure IV.7 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3

II.1.2. Propriétés mécaniques

Le suivi des propriétés mécaniques en fonction du temps de vieillissement (Figures IV.8 et IV.9), montre que ces matériaux ont la même résistance en traction, ce qui peut sembler inattendu dans la mesure où les réactions susceptibles de se produire entre les groupements fonctionnels terminaux du PLA et les agents de polycondensation ne sont pas identiques et que les taux de branchement sont a priori différents selon qu'il s'agisse du PMAH ou du SMGA (Chapitre 3, paragraphe 3.1.5).

Durant le vieillissement, une diminution de la résistance en traction ainsi que de l'élongation à la rupture sont observées. Ces diminutions sont assez progressives sauf dans le cas de la matrice branchées à l'aide de SMGA où la résistance en traction est maintenue plus longtemps, avant de diminuer fortement vers 120 h de vieillissement.

L'évolution de la résilience des matériaux (Figure IV.10) est très semblable à celle du PLA pur. Elle diminue très fortement jusqu'à 48 h de vieillissement. Une légère augmentation de la résilience, en particulier du mélange contenant 3% PMAH, met également en avant un possible effet plastifiant de l'eau. Ce phénomène semble légèrement plus prononcé dans la matrice contenant du PMAH. Le Chapitre 3 a pourtant montré que le taux de branchement était faible comparé aux mélanges à base de SMGA (Chapitre 3 paragraphe 3.1.5).

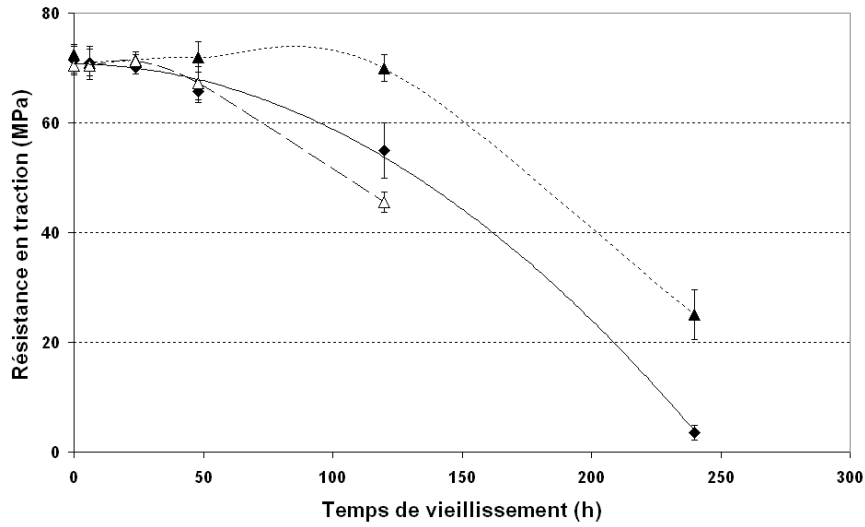


Figure IV.8 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3

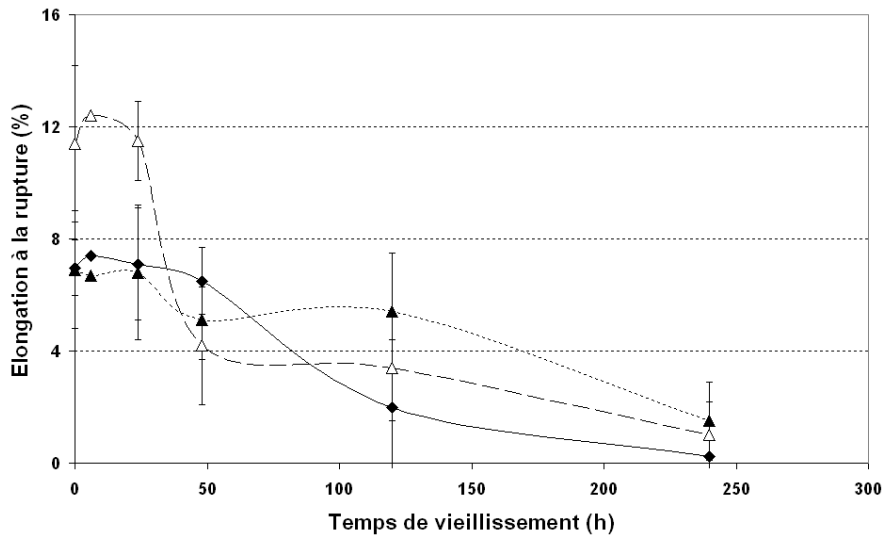


Figure IV.9 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3

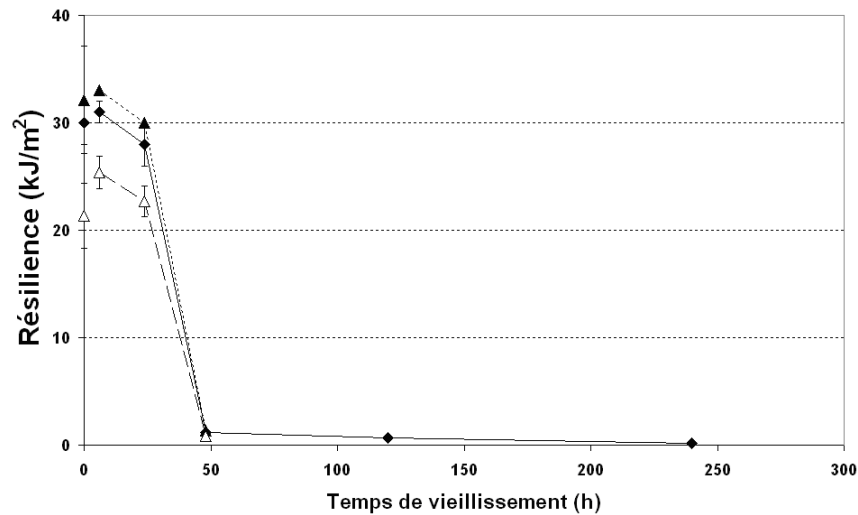


Figure IV.10 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (▲) SMGA-1; (△) PMAH-3

II.1.3. Taux de cristallinité

Si toutes les cristallinités augmentent au cours du vieillissement (Figure IV.11), celle du mélange à base de SMGA augmente nettement plus faiblement que les autres. Ce phénomène peut être attribué au taux de branchement élevé de ce mélange comparé à celui à base de PMAH. En revanche, les quantités d'eau absorbées, susceptible de plastifier le PLA, ne permettent pas d'expliquer ce phénomène puisque le mélange à base de SMGA en contient plus que les autres. Le mélange à base de SMGA cristallise donc beaucoup moins facilement que le PLA vierge et le mélange à base de PMAH, ce qui semble être dû à son degré de branchement.

La température de cristallisation à froid des PLA additivés reste quasi inchangée au cours du vieillissement vers 120°C. A partir de 48h de vieillissement, le phénomène de cristallisation froide disparaît. Cette observation peut être reliée au phénomène de recuit durant le test de vieillissement qui permet une augmentation du taux de cristallinité du PLA. Ainsi le matériau est déjà substantiellement cristallisé et aucun phénomène de cristallisation froide n'est observé lors de la première chauffe. Enfin, le pic de fusion n'évolue pas significativement en fonction du vieillissement aux alentours de 152°C..

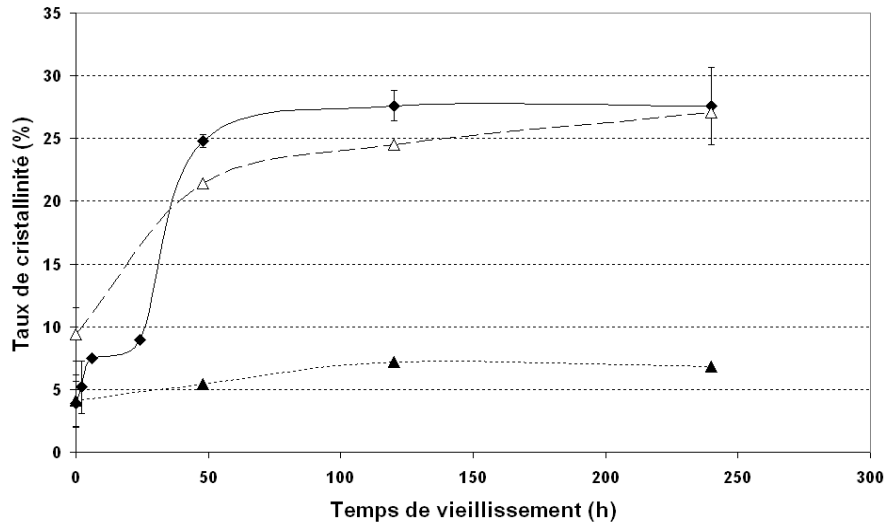


Figure IV.11 : Evolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (▲) SMGA-1; (Δ) PMAH-3

II.1.4. Conclusion

L'effet de polymères fonctionnels sur l'évolution des propriétés lors du vieillissement de mélanges à base de PLA a permis de mettre en avant une stabilisation de l'absorption d'eau, pour les mélanges à base de PMAH et de SMGA ainsi qu'un maintien de la résistance en traction. On note également une diminution de la chimi-cristallisation du PLA dans le cas des mélanges à base de SMGA.

II.2. Etude du vieillissement hydrothermique du PLA irradié sous rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants

Cette partie concerne la réticulation du PLA sous rayons gamma en présence de monomères photo-réticulants (TAIC, présenté au Chapitre 2). Ces résultats sont comparés aux précédents concernant les matrices réticulées par polycondensation. La réticulation des polyesters incorporant du TAIC, dans nos conditions expérimentales, a été démontrée dans le chapitre précédent dans le cas des mélanges PLA/PeCL (Chapitre 3, paragraphe 3.2.4). Il faut noter que ces réticulations s'accompagnent également de dégradations dues aux coupures de chaînes sous irradiation. Les mélanges testés sont conditionnés de deux façons différentes au moment de leur irradiation, soit sous forme de granulés (pré-irradiation) soit sous forme d'éprouvettes haltères (post-irradiation). Deux fractions massiques de TAIC sont testées 1 et 3 %. Enfin, deux intensités d'irradiation sont comparées 10 et 25 kGy.

II.2.1. Absorption d'eau

L'absorption d'eau des matrices de PLA réticulées (Figure IV.12) montre une augmentation asymptotique des masses mesurées, semblant décrire un palier d'absorption à partir de 48 h de vieillissement. Seul l'échantillon 3-10-G se fragmente dès 48 h de vieillissement et ne peut être testé au-delà. Les autres échantillons irradiés se cassent au-delà de 120 h, en revanche, les éprouvettes haltères réticulées se cassent durant le test de vieillissement et ne peuvent permettre de suivre l'absorption en eau. Le fait que des éprouvettes haltères réticulées, sensées absorber moins d'eau, et donc être moins sensibles au vieillissement, se cassent rapidement durant un test de vieillissement, peut être expliqué par la dégradation de ces matériaux lors de l'étape d'irradiation. De plus, dans le cas des échantillons à base de granulés irradiés, les conditions d'injection sont plus sévères que celles du PLA.

La comparaison de l'évolution des masses montre que les matériaux pré-irradiés absorbent plus d'eau que le PLA non irradiée, qui absorbe lui-même plus d'eau que les matériaux irradiés après mise en forme. Cette tendance est logique dans l'hypothèse où aucune perte de masse n'est reliée à une élution d'oligomères hors des éprouvettes haltères.

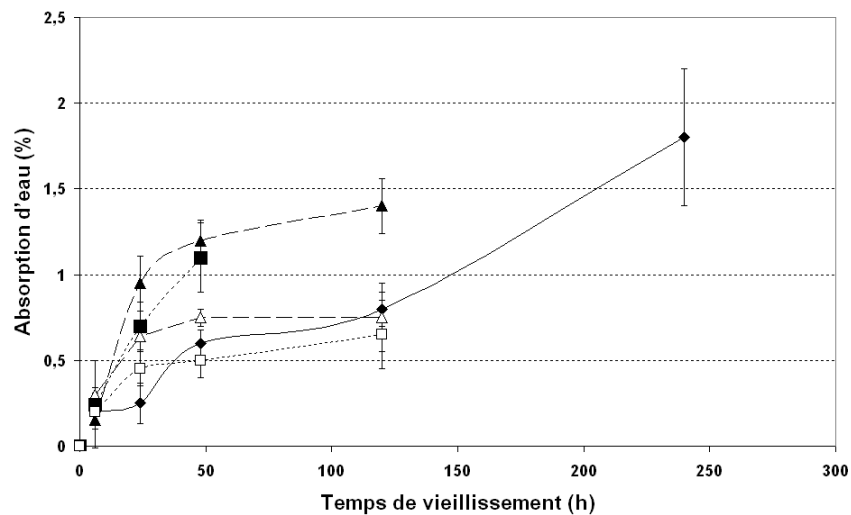


Figure IV.12 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B

Les éprouvettes haltères non réticulées, dont la dégradation, est la plus grande au cours de la mise en œuvre, sont celles qui absorbent le plus d'eau. En revanche, les éprouvettes haltères réticulées, même si elles ont été dégradées lors de leur mise en forme, semblent

absorber moins d'eau. Cette hypothèse semble être confirmée par les résultats des éprouvettes haltères irradiées en l'absence de TAIC (Figure IV.13) dont l'absorption d'eau est similaire à celle des éprouvettes haltères issues de granulés irradiés en présence de TAIC (non réticulées). Dans les deux cas, l'absorption d'eau est importante, et les évolutions de ces absorptions sont très similaires à celle du PLA.

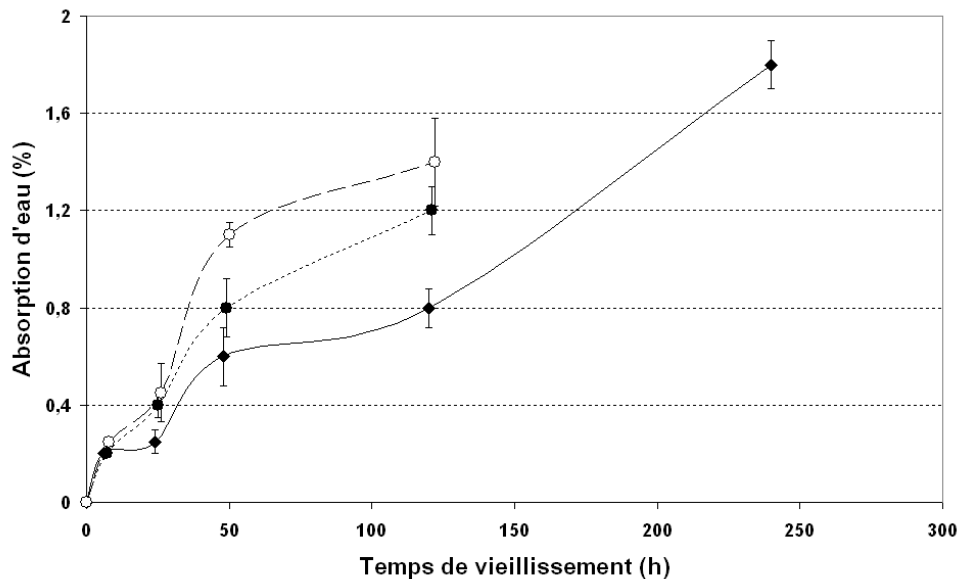


Figure IV.13 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G

Comme dans le cas des matrices additivées par des agents de polycondensation, les résultats suggèrent que la présence de réticulations peut influencer sur l'absorption d'eau. Cependant, dans le cas des additifs de polycondensation, l'absorption d'eau mesurée est plus forte que celle du PLA pur. Pour des matrices réticulées après irradiation sous rayons gamma, la prise d'eau est légèrement plus faible que le PLA. Or on sait que dans ce cas, la réticulation s'accompagne également d'une dégradation pouvant rendre le matériau plus hydrophile. L'explication de ces différences, d'un point de vue quantitatif, pourrait trouver son origine dans la mesure du nombre de réticulations effectives pour chaque mélange.

II.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques initiales montrent que les matériaux à base de monomères photo-réticulants ont des résistances en traction qui sont très proches de celle du PLA (Figure IV.14). Une diminution de la résistance en traction est observée en fonction du vieillissement. Les matériaux irradiés deviennent rapidement cassants dès 48 h de vieillissement. Aucun

matériau ne semble présenter le comportement observé dans le cas du PLA réticulé par du SMGA, dont la résistance en traction est maintenue durant le vieillissement. Dans le cas des échantillons réticulés en présence de monomères photo-réticulants, cette observation peut être reliée aux dégradations engendrées par l'irradiation. Ainsi il se pourrait que les zones amorphes les plus sensibles à l'eau puissent contrôler la durée d'utilisation des matériaux, dans ces conditions. Par ailleurs, Phong et al. ont montré que le taux de gel d'échantillons de PLA réticulés et hydrolysés, diminuait en fonction du temps d'hydrolyse (*Phong, 2010*).

Cette dégradation étant identique pour tous les matériaux irradiés, il est possible que la présence de réticulations n'influence pas significativement la tenue des propriétés mécaniques au vieillissement hygrothermique (mais seulement l'absorption en eau). Cette hypothèse semble être confirmée par le suivi des propriétés mécaniques des matériaux irradiés en l'absence de TAIC (Figure IV.15). En effet, ces derniers cassent aussi rapidement que les matériaux réticulés en présence de TAIC.

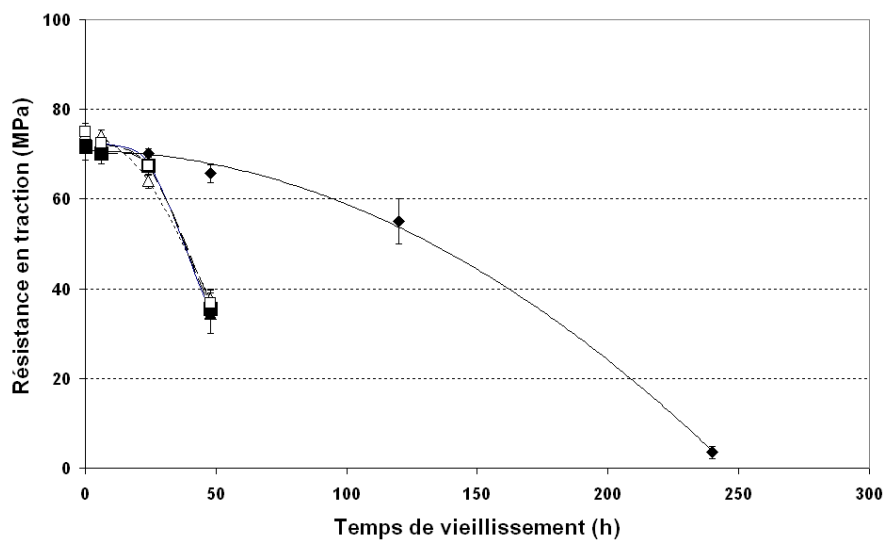


Figure IV.14 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B

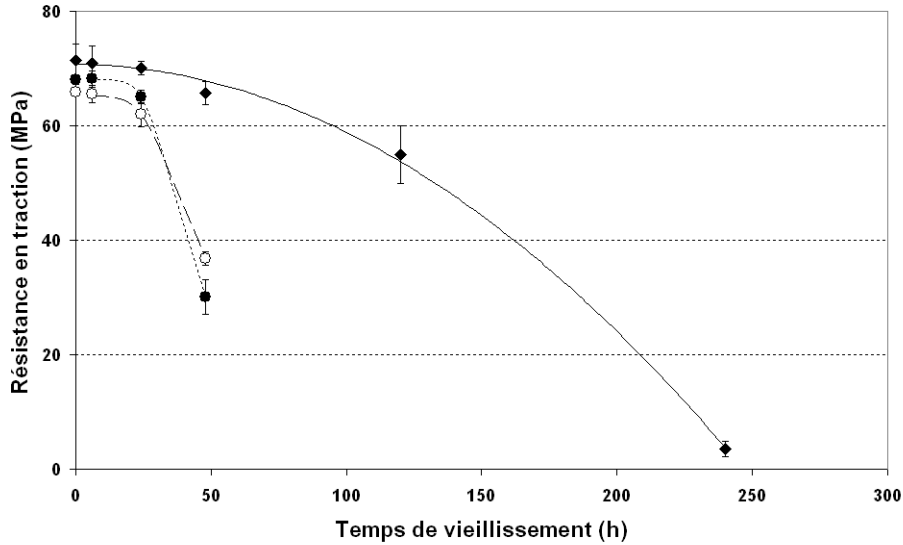


Figure IV.15 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G

L'élongation à la rupture (Figures IV.16 et IV.17) et la résilience initiale des mélanges réticulés (Figures IV.18 et IV.19) sont plus faibles que celle du PLA. Cela reste inchangé au cours du vieillissement. En revanche, la résilience initiale des matériaux post-irradiés est plus haute que celle des matériaux pré-irradiés. Cela semble cohérent à la vue du plus haut degré de réticulation des matériaux post-irradiés (comme démontré dans le cas des mélanges PLA/PeCL dans le chapitre 3 au paragraphe 3.2.4 et 3.2.6). Par ailleurs, ce résultat peut également être relié à la dégradation des matrices, qui est inversement proportionnelle à la résilience. En effet, les matrices pré-irradiées nécessitent des conditions de mise en forme plus dégradantes que les post-irradiées. Notons également, que l'incorporation de TAIC semble avoir une très faible influence sur la résilience, mais que cette dernière diminue en fonction du taux de TAIC.

La Figure IV.19 montre que la résilience initiale des matériaux pré-irradiés en l'absence de TAIC, est nettement diminuée. Ce résultat est inattendu dans la mesure où aucune réticulation n'est anticipée dans ces matériaux et qu'ils ont été injectés dans des conditions peu dégradantes, identiques au PLA. Cependant, la littérature rapporte que le PLA subit des coupures de chaînes de façon prépondérante sous rayonnement gamma, en l'absence de monomères photo-réticulants (*Nugroho, 2001*). Par ailleurs, au cours du vieillissement, la résilience des matériaux pré-irradiés en l'absence de TAIC augmente légèrement mais il est difficile de porter une analyse compte tenu des écarts type.

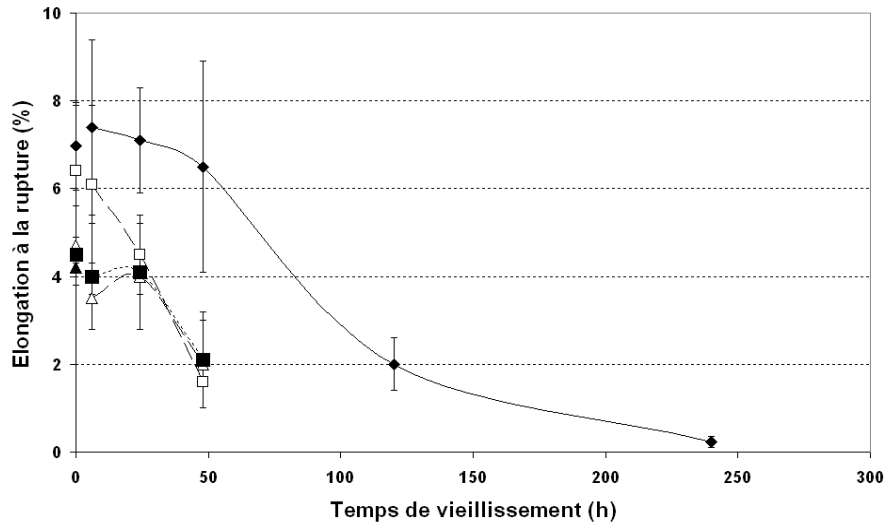


Figure IV.16 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B

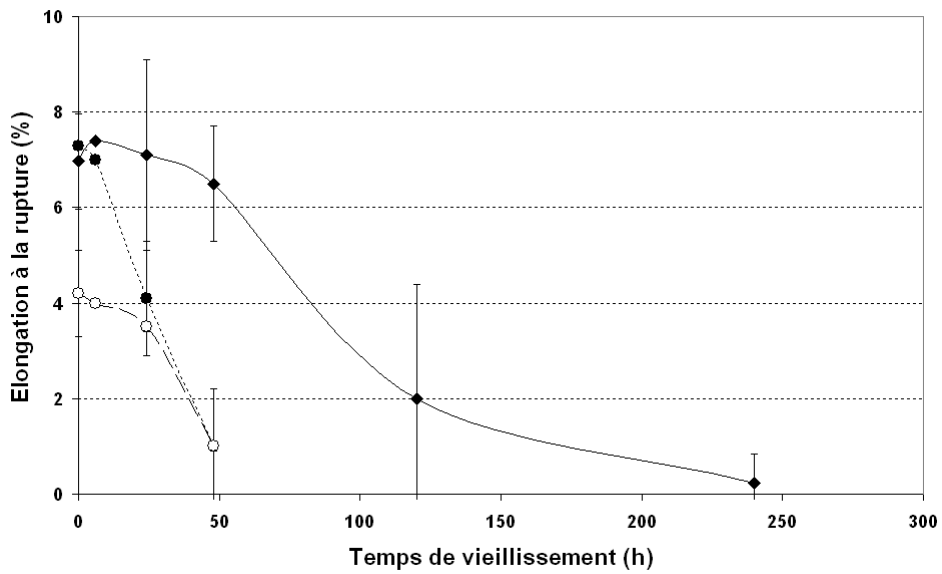


Figure IV.17 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G

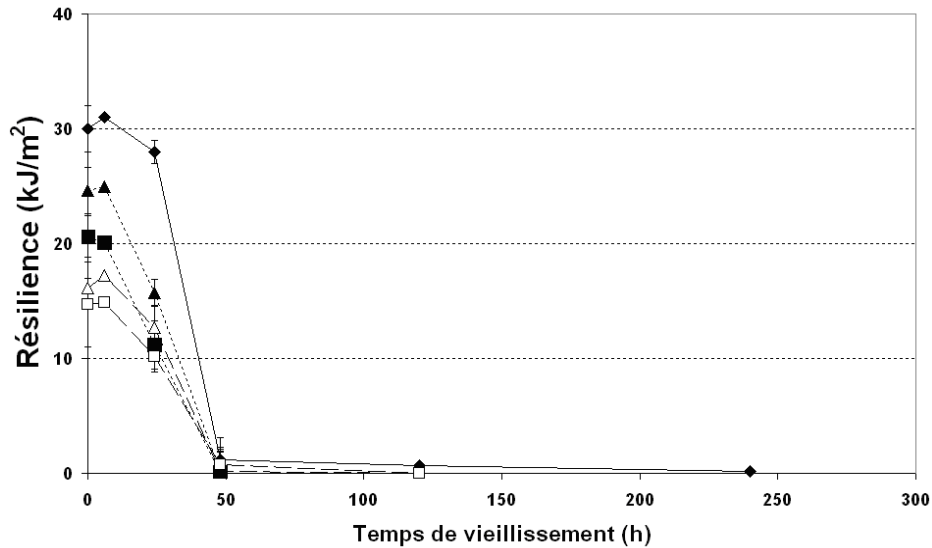


Figure IV.18 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B

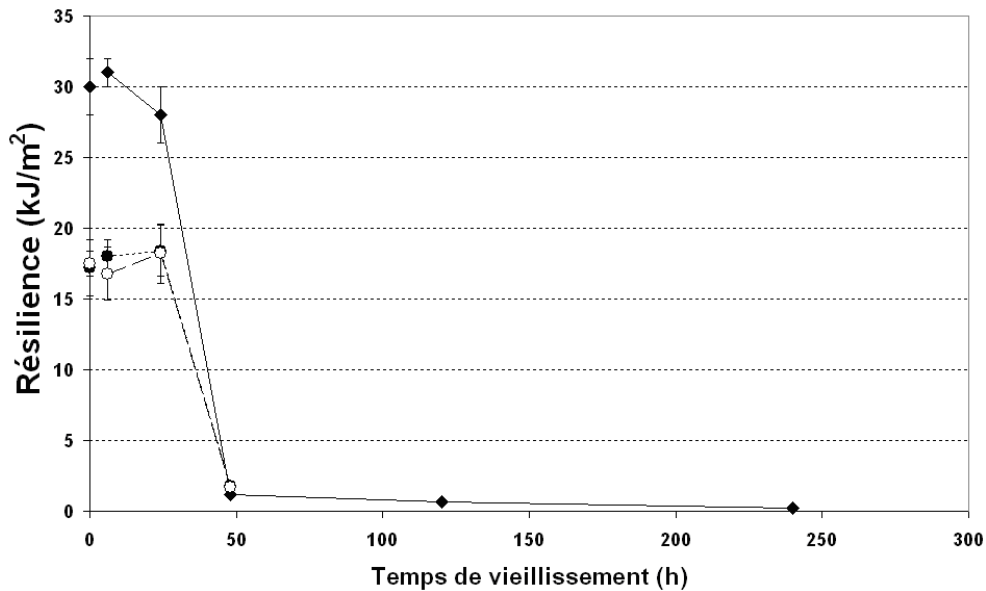


Figure IV.19 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G

L'évolution des propriétés mécaniques montre que la baisse d'absorption d'eau obtenue par réticulation ne permet pas d'induire une augmentation de la durabilité des matériaux. En revanche la dégradation provoquée par l'irradiation semble être l'origine de la perte des propriétés mécaniques. Pour confirmer cette hypothèse, la réalisation de temps de vieillissement intermédiaires serait nécessaire.

La comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques à la littérature montre une certaine contradiction. En effet, assez récemment Phong et al. (*Phong, 2010*) ont mis en

évidence l'intérêt d'utiliser des monomères photo-réticulants pour améliorer la résistance à l'hydrolyse du PLA. Leurs résultats encourageants ont montré un maintien total des propriétés mécaniques, une baisse de l'absorption en eau ainsi que la disparition du phénomène d'éluion de produits de dégradation. Cependant, Phong et al. ont incorporé de forts taux de monomères photo-réticulants et utilisé des doses d'irradiation faibles, conduisant à de forts taux de gels. Ceci peut être justifié par le fait que le test d'hydrolyse utilisé par Phong et al. (immersion à 37 °C, soit en dessous de la température de transition vitreuse) soit différent (*Phong, 2010*). En se basant sur cette publication, on peut donc en conclure que des taux de réticulation élevés pourraient permettre d'atteindre nos objectifs concernant la tenue à l'eau des propriétés mécaniques à l'hydrolyse, à condition d'utiliser des doses d'irradiation peu élevées. Cependant, de tels taux de réticulation ne permettraient a priori pas d'atteindre les résiliences imposées par notre cahier des charges. Enfin, notons que dans le cadre de cette étude, la biodégradabilité ne doit pas être perdue, ce qui n'est pas le cas dans les travaux de Phong et al. (*Phong, 2010*).

II.2.3. Taux de cristallinité

L'évolution du taux de cristallinité des matériaux semble pouvoir s'expliquer, tout comme les propriétés mécaniques, en considérant la coexistence de réticulations et de dégradations au sein du matériau. Les cristallinités initiales des matériaux sont quasiment identiques (Figures IV.20 et IV.21). Les matériaux pré-irradiés ont des cristallinités bien plus importantes que ceux post-irradiés. Cela peut être dû à une mobilité plus importante des chaînes dans le cas des éprouvettes haltères issues de granulés irradiés. Ces derniers échantillons sont en effet plus dégradés, ce qui suggère que d'éventuels oligomères issus de cette dégradation peuvent plastifier légèrement ces matrices. La comparaison de l'évolution du taux de cristallinité des matériaux irradiés sous forme d'éprouvettes haltères avec celle des matériaux additivés de SMGA (Figures IV.11 et IV.20) montre une évolution quasi identique du taux de cristallinité. Il faut cependant remarquer que les matériaux post-irradiés contenant du TAIC ont des zones réticulées et d'autres qui sont seulement dégradées. Ainsi, deux comportements antagonistes peuvent être observés au niveau de l'aptitude à la cristallisation de ces matériaux.

Par ailleurs, la température de cristallisation froide des PLA additivés est abaissée. Elle passe de 119 °C pour le PLA pur à 115 °C pour les échantillons obtenus à partir de granulés irradiés à 10 kGy et 103 °C pour ceux irradiés à 25 kGy. Les effets combinés du conditionnement lors de l'irradiation et de la mise en forme ultérieure des granulés semble

indiquer que les échantillons issus des granulés irradiés possèdent une température de cristallisation froide plus basse. Les évolutions des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du vieillissement ne sont pas significatives.

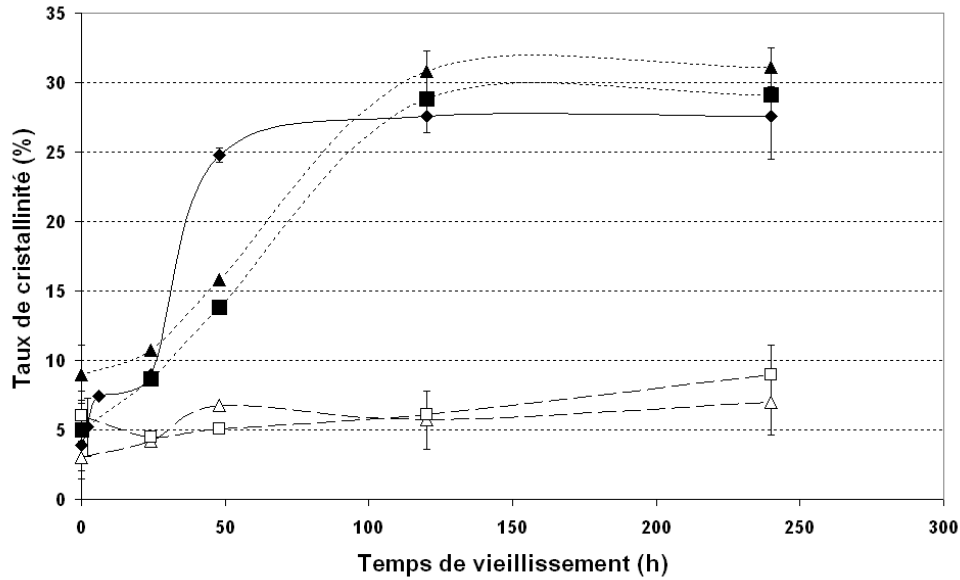


Figure IV.20 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (▲) 1-25-G; (△) 1-25-B; (■) 3-10-G; (□) 3-10-B

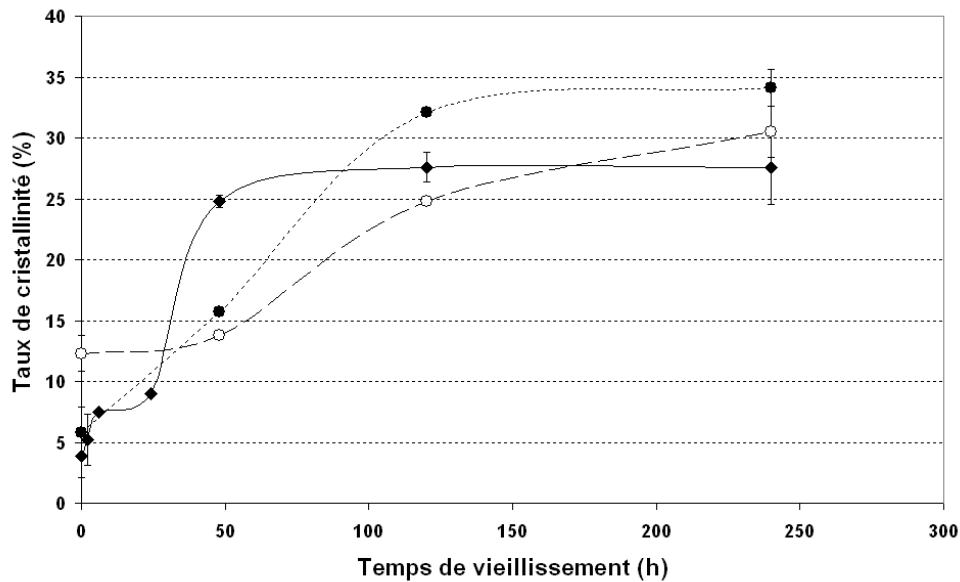


Figure IV.21 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) 10-G; (○) 25-G

II.2.4. Conclusion

L'étude de l'effet de monomères photo-réactifs ainsi que de l'irradiation gamma sur l'évolution des propriétés lors du vieillissement du PLA a permis de mettre en avant que tous les mélanges étudiés possèdent une durée d'utilisation plus courte que le PLA. L'absorption d'eau des échantillons pré-irradiés sont significativement plus fortes alors que celles de échantillons post-irradiés sont légèrement plus faibles que celle du PLA. La chute des propriétés mécaniques est également plus prononcée que dans le cas du PLA. Le phénomène de recuit observé en DSC est moins prononcé pour les échantillons post-irradiés.

II.3. Conclusion sur l'amélioration de la tenue à l'eau du PLA par réticulation

L'utilisation d'agents de polycondensation et de monomères photo-réticulants avait pour objectif de diminuer la diffusion de l'eau dans le PLA afin d'en réduire les effets. Cette approche pourtant innovante, n'a donné que peu d'améliorations. Parmi les deux agents de polycondensation testés, seul le SMGA a permis une amélioration relative avec un maintien prolongé de la résistance en traction du PLA et une stabilisation de la prise d'eau. L'étude de l'effet de monomères photo-réactifs a également été peu concluante, à cause de la nécessité d'utiliser des irradiations gamma auxquelles les PLA sont sensibles. Tous les mélanges étudiés dans ces conditions possèdent une durée d'utilisation plus courte que le PLA et ce, quel que soit le type de conditionnement utilisé (pré- ou post-irradiation). De plus, la cinétique de perte des propriétés mécaniques est plus élevée que celle du PLA vierge. Seuls les échantillons post-irradiés présentent des absorption d'eau légèrement plus faibles que celle du PLA sur les premiers temps de vieillissement. Le phénomène de recuit observé sur le PLA durant le vieillissement hygrothermique est cependant moins prononcé pour les échantillons à base de SMGA ou ceux qui sont post-irradiés en présence de monomères photo-réactifs.

Le paragraphe suivant s'intéresse à une autre voie d'amélioration de la tenue à l'eau du PLA par mélange avec divers polymères. Les mélanges caractérisés ont été sélectionnés dans le chapitre 3 pour leur résilience. On distingue d'une part les mélanges incorporant un modifiants au choc de type de BSTR150 et d'autre part des mélanges à base de PBS ou de PεCL.

III. Caractérisation du vieillissement hygrothermique de mélanges polymères à base de PLA

III.1. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA / modifiant au choc

Cette partie teste la tenue dans le temps des propriétés de matériaux à base de PLA dont la tenue au choc est améliorée par mélange avec un agent modifiant au choc, noté BSTR150 et présenté dans le Chapitre 2. Dans le Chapitre 3, nous avons montré que le mélange contenant 5 % en masse de BSTR150 possède la meilleure résilience. Il sera noté BSTR150-5. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux du PLA.

III.1.1. Absorption d'eau

L'absorption d'eau du mélange (Figure IV.22) est légèrement supérieure à celle du PLA. Ceci peut être attribué à la fois à la nature hydrophile du BSTR150 (copolymères éthylène-co-acrylique) comme rapporté par la littérature (*Tsuji, 2007*) .

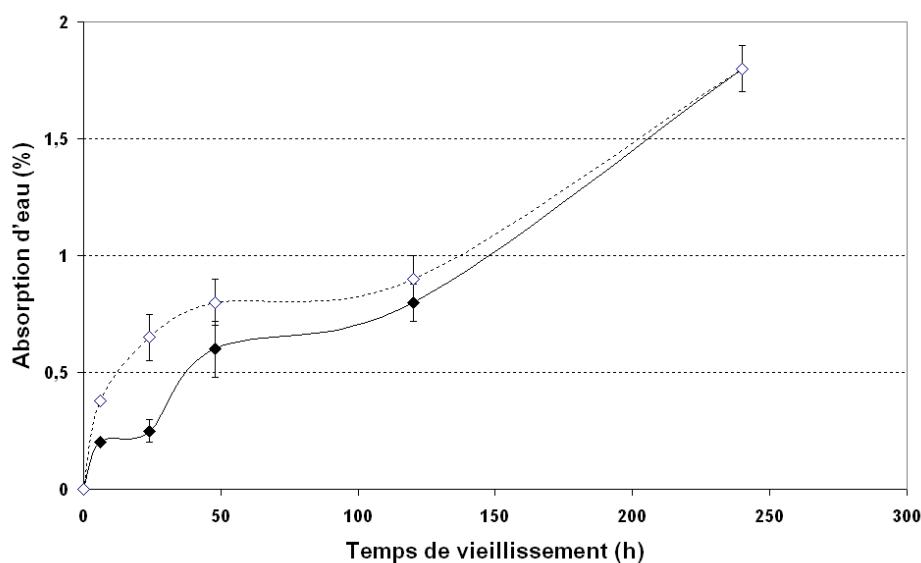


Figure IV.22 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) BSTR150-5

III.1.2. Propriétés mécaniques

La résistance en traction initiale des mélanges est inférieure à celle du PLA, ce qui était attendu. En revanche la Figure IV.23 montre que l'évolution de cette résistance au cours du vieillissement suit presque parfaitement celle du PLA jusqu'à 48 h de vieillissement. En

raison de la faible compatibilité du mélange, il était attendu d'obtenir une diminution des propriétés mécaniques plus importante que celle du PLA (Tsuji, 2007). Au-delà de ce terme, les échantillons cassent prématurément.

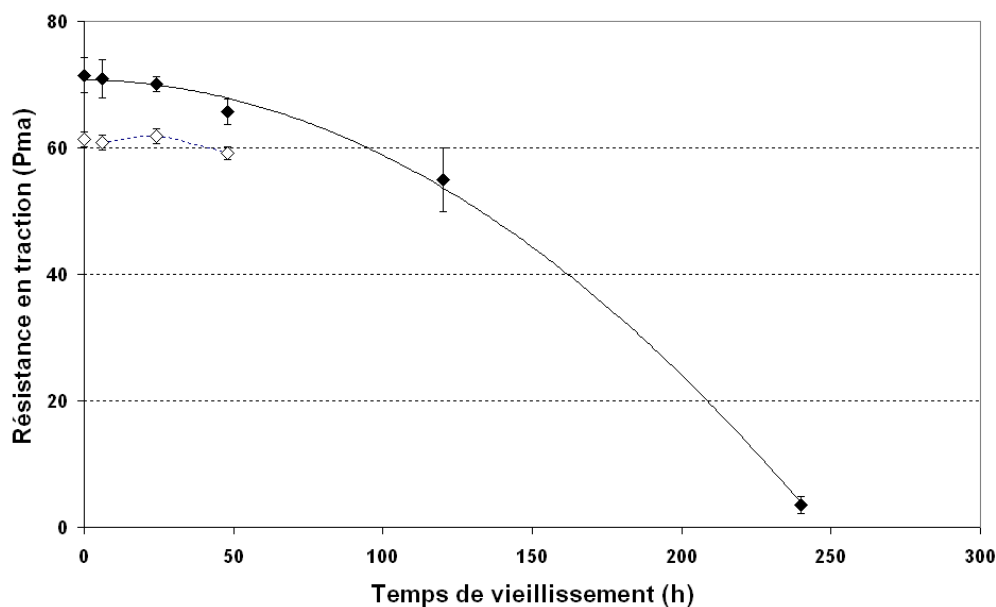


Figure IV.23 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) BSTR150-5

En ce qui concerne l'élongation à la rupture, les écarts types importants mis en jeu, ne permettent pas de conclure de façon rigoureuse sur l'évolution de cette propriété (Figure IV.24). Cependant, il semble que les valeurs moyennes de l'élongation à la rupture du mélange BSTR150-5 augmentent jusqu'à 24 h de vieillissement, avant de chuter. Au-delà l'échantillon est trop fragmenté pour être testé. Dans un premier temps, on peut supposer que l'eau plastifie la matrice, puis que ce phénomène est compensé par la dégradation de la matrice principale par hydrolyse.

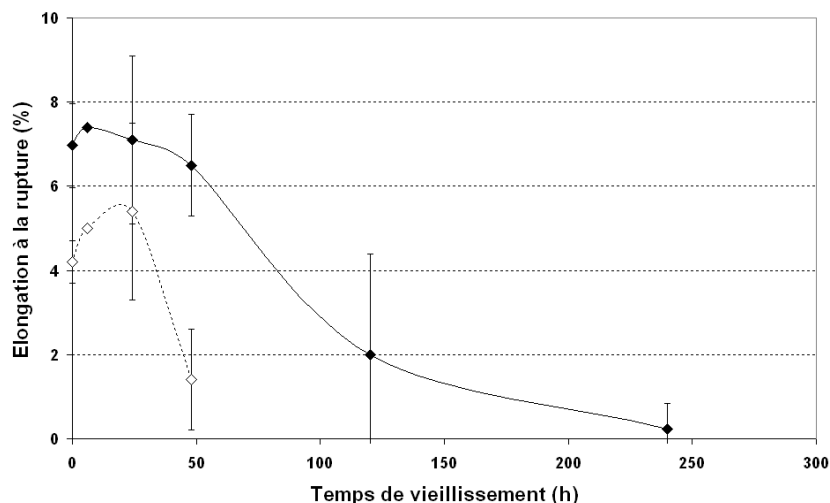


Figure IV.24 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (◇) BSTR150-5

La tenue au choc initiale du mélange BSTR150-5 est améliorée par rapport à celle du PLA (Figure IV.25) puisque les éprouvettes haltères ne cassent pas dans nos conditions de test, comme rapporté au chapitre 3. La résilience reste supérieure à celle du PLA jusqu'à 48 h de vieillissement puis chute brutalement à cause de la fragmentation du matériau à partir de 120 h de vieillissement. Ainsi, au-delà de 120h de vieillissement, la résilience du PLA devient supérieure à celle du BSTR150-5. La perte de propriété de tenue au choc étant abrupte, il aurait été intéressant de réaliser des points de vieillissement intermédiaires, afin de pouvoir mieux caractériser la résistance au vieillissement.

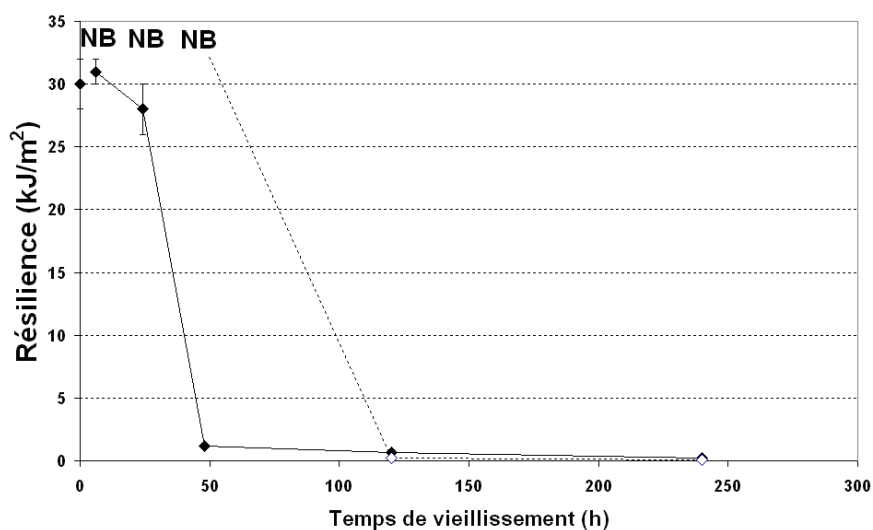


Figure IV.25 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (◇) BSTR150-5

III.1.3. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité (Figure IV.26) a été mesuré à partir de la première montée en température. Le taux de cristallinité initial est très proche de celui du PLA. L'évolution du taux de cristallinité au cours du vieillissement, suit celle du PLA tout en restant inférieure. Ces résultats suggèrent que le BSTR150 ne joue pas le rôle de plastifiant macromoléculaire pour le PLA lors de son éventuel recuit en vieillissement.

La température de cristallisation froide du PLA, dans le mélange, reste inchangée. Par contre, la température de fusion du PLA, dans le mélange BSTR150-5, diminue en fonction du vieillissement ce qui suggère que les lamelles cristallines du PLA peuvent être attaquées au cours du vieillissement contrairement à ce qui a été observé pour le PLA pur.

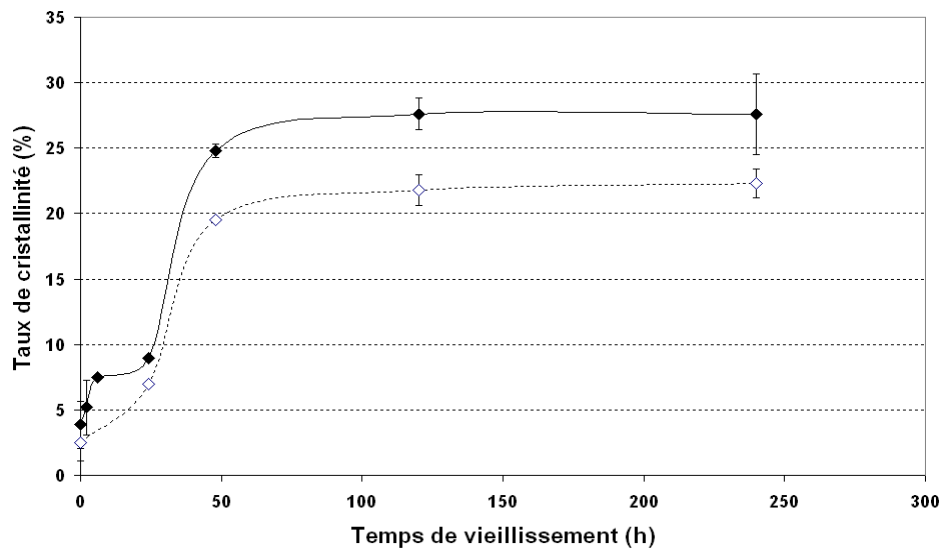


Figure IV.26 : Evolution de le taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) PLA/BSTR150 m:m 95/5

III.1.4. Suivi de la morphologie

Le suivi de la morphologie en fonction du temps de vieillissement est réalisé à l'aide d'un MEBE et est rapporté en Figure IV.27. La microstructure initiale est caractérisée par des inclusions sphériques de BSTR150 uniformément réparties dans le PLA. Les interfaces entre les deux composés sont abruptes suggérant l'absence d'interactions entre ces deux polymères. En effet, la structure chimique du BSTR150 ne semble pas permettre d'envisager la possibilité d'obtenir des liaisons chimiques, des interactions de type acide-base ou des liaisons hydrogènes avec le PLA. L'évolution de la morphologie au cours du vieillissement montre

qu'il y a décohésion entre les inclusions sphériques et la phase continue et une évolution de la taille des inclusions allant dans le sens d'une possible coalescence.

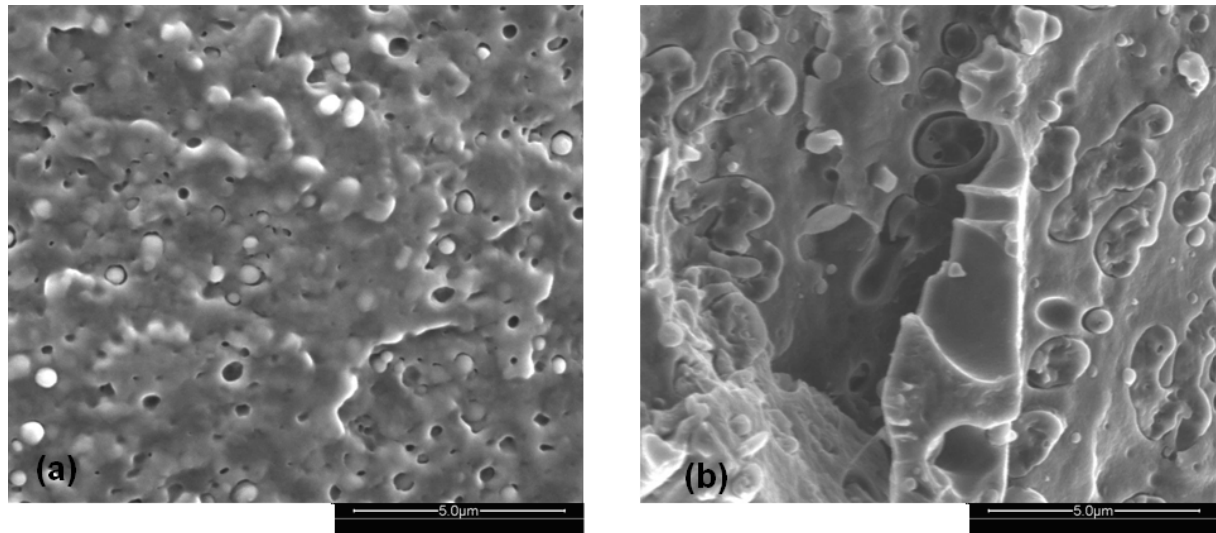


Figure IV.27 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide BSTR150-5 avant vieillissement (a) et après 48 h de vieillissement (b)

III.1.5. Conclusion

L'étude de l'effet du mélange d'un modifiant au choc (BSTR150) incorporé à 5 % en masse, sur la tenue au vieillissement hygrothermique du PLA a montré que ce mélange possède une durée d'utilisation plus courte que le PLA. Les absorptions d'eau des échantillons BSTR150-5 sont légèrement plus faibles que celle du PLA pur.

La chute des propriétés du mélange est cependant assez semblable à celle du PLA avant 120 h de vieillissement. La résilience reste supérieure à la limite de détection même pour 48 h de vieillissement, mais chute par la suite, ce qui peut être relié au manque de compatibilité du mélange. Les mélanges polyester/(poly-éthylène-co-acrylique) renforcés au choc ont un potentiel intéressant au niveau des propriétés initiales. La compatibilisation réactive de ce mélange semble d'un grand intérêt à condition de ne pas perdre les propriétés de compostabilités initiales des composants.

III.2. Etude d'un mélange polymère PLA/PBS

Le mélange étudié est un mélange à base de PBS, dont la composition massique est PLA/PBS m:m 40/60, noté PBS-60 dans la suite. Le choix de cette composition est basé sur les études rapportées dans le chapitre 3, il s'agit du mélange présentant le meilleur ratio propriétés d'aptitude à la déformation / taux d'incorporation de PLA. De plus ce choix respecte l'objectif fixé d'utiliser autant de matière issue de ressources renouvelables que possible, et dans la mesure du possible, des matériaux commerciaux facilement disponibles (*Arason, 2010*).

III.2.1. Absorption d'eau

La Figure IV.28 montre que l'absorption en eau du PBS pur est supérieure à celle du PLA pur, alors que le PBS est a priori plus hydrophobe que le PLA. Ce résultat ne peut être expliqué par un degré de cristallinité du PBS plus élevé que celui du PLA. On peut cependant justifier ce résultat en supposant que les chaînes des parties amorphes du PBS aient une plus grande mobilité à 65 °C, que celles du PLA. En effet, la Tg du PBS est beaucoup plus basse que celle du PLA. De plus, la littérature concernant l'hydrolyse des polyesters aliphatiques rapporte que les zones de transition entre phase amorphe et phase cristalline sont spécifiquement sensibles à l'hydrolyse (*Tsuji, 2000-b*). Ainsi, l'hydrolyse d'un matériau est fonction de la répartition des cristallites et du taux de cristallinité global (*Tsuji, 2000-b*). De ce fait, dans la mesure où le PLA et le PBS sont tous deux des polyesters aliphatiques semi-cristallins, on peut supposer que la plus grande prise d'eau du PBS peut avoir pour origine sa plus grande aptitude à l'hydrolyse, dans la mesure où son degré de cristallinité est largement supérieur à celui du PLA.

L'absorption d'eau du mélange PBS-60 est très similaire à celle du PBS. Aux temps de vieillissement les plus longs (240 h), la valeur moyenne de la prise d'eau du PBS semble même diminuée. Cela est assez peu significatif au vu des écarts types, mais pourrait être attribué à l'élution d'oligomères à l'extérieur des éprouvettes haltères lors du vieillissement. Ainsi, le phénomène de fissuration osmotique, qui est suggéré par les résultats concernant le vieillissement du PLA, semble ne pas se produire dans ce cas. Néanmoins, ceci est possible s'il est accompagné d'une perte de masse, liée à une élution importante d'oligomères issus de la dégradation par hydrolyse du PLA et du PBS. Ce dernier point n'a pas été mesuré.

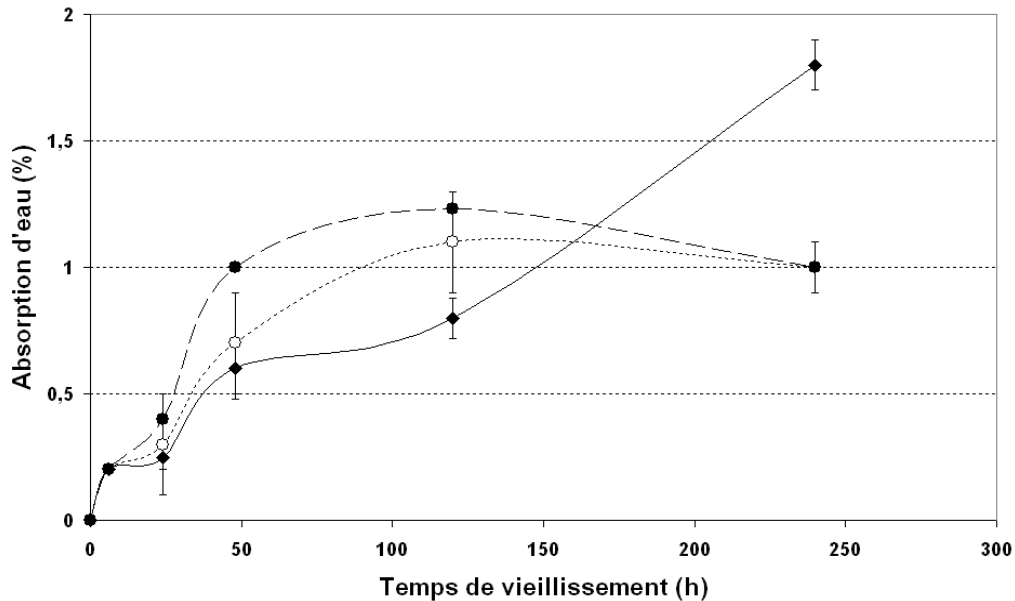


Figure IV.28 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60

III.2.2. Propriétés mécaniques

L'évolution des propriétés du PBS en fonction du temps de vieillissement montre que ce matériau a une résistance en traction 2 fois plus faible et une élongation à la rupture 3 fois plus élevée que celles du PLA (Figure IV.29 et IV.30). Ces grandeurs chutent dans le temps en fonction du vieillissement. La Figure IV.31 montre que la résilience du PBS est très élevée, et se situe au-dessus de notre limite supérieure de détection. En fonction du temps de vieillissement, cette grandeur diminue faiblement mais conserve une tenue au choc intéressante même pour les temps de vieillissement les plus longs.

Les propriétés mécaniques initiales du mélange PBS-60 montrent une résistance en traction intermédiaire entre celle du PLA et celle du PBS et une élongation à la rupture en traction largement supérieure aux deux composants. Ces grandeurs diminuent en fonction du vieillissement assez rapidement. La résilience initiale du mélange PBS-60 est en revanche élevée et, tout comme celle du PBS, elle se situe au-dessus de notre limite haute de détection. En revanche, la diminution de la tenue au choc du PBS-60 en fonction du vieillissement est assez rapide, puisque dès 48 h de vieillissement les valeurs sont identiques à celles du PLA.

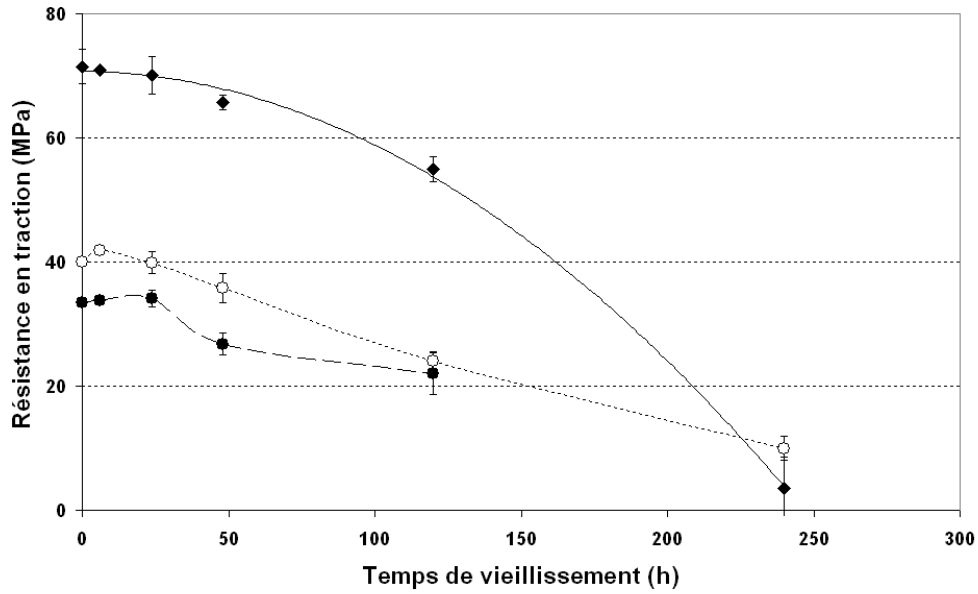


Figure IV.29 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60

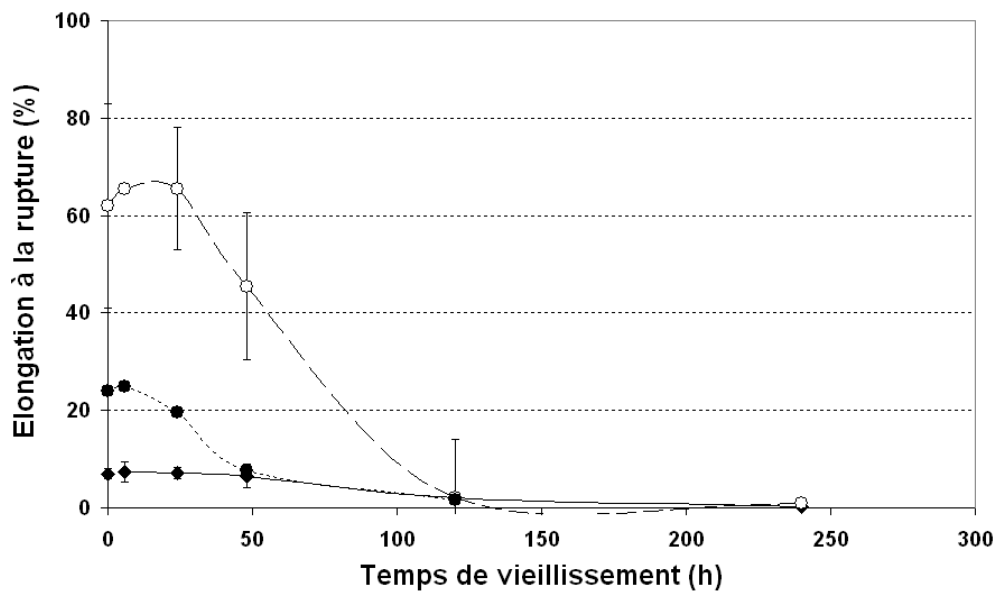


Figure IV.30 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60

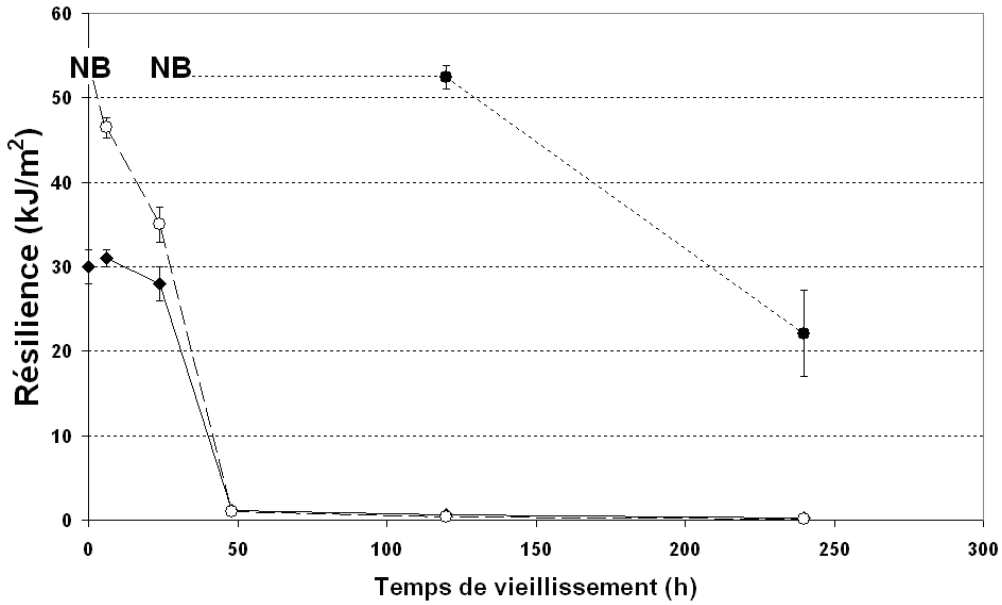


Figure IV.31 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (●) PBS; (○) PBS-60

III.2.3. Evolution des masses molaires moyennes du PBS

La Figure IV.32 donne l'évolution des masses moléculaires moyennes en nombre en équivalents PS, pour le PBS pur, en fonction du temps de vieillissement hygrothermique. Le suivi de la perte de masse après séchage des échantillons a permis de mettre en avant l'absence d'éluion de produits de dégradation, justifiant que les suivis de masses molaires moyennes puissent être effectués à partir de M_n (et non uniquement M_w). En utilisant l'équation IV.5, on peut remonter à la constante cinétique d'hydrolyse par régression linéaire. On trouve une valeur de $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (avec un coefficient de corrélation de 0,97). Les valeurs ne peuvent être comparées strictement à celles obtenues avec le PLA, dans la mesure où le solvant et la colonne utilisés sont différents.

Par ailleurs, une autre constante cinétique est accessible, même en l'absence des coefficients de Mark-Houwink du PBS dans le chloroforme. En utilisant le nombre de coupures de chaînes par chaîne initiale N_t , décrit par l'Equation IV.4, il est ainsi possible de calculer la constante de vitesse d'augmentation du nombre de coupures de chaînes par chaîne initiale.

$$N_t = n_t M_{n,0} = \frac{M_{n,0}}{M_{n,t}} - 1 \quad (\text{Eq.IV.4})$$

Les valeurs de N_t sont présentées sur la Figure IV.32. La constante de vitesse d'augmentation du nombre de coupure de chaînes par chaîne initiale vaut $1,12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ selon un coefficient de corrélation de 0,96. Même si en toute rigueur, cette approche conduit à des constantes de vitesse dépendant de la masse moléculaire initiale (*Verdu, 2005*). Ce résultat est comparable à la cinétique d'hydrolyse du PLA. L'utilisation de l'équation IV.4 permet d'estimer une constante de vitesse d'augmentation du nombre de coupure de chaînes par chaîne initiale de PLA légèrement plus élevée, mais du même ordre de grandeur, égale à $2,19 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ selon un coefficient de corrélation de seulement 0,87.

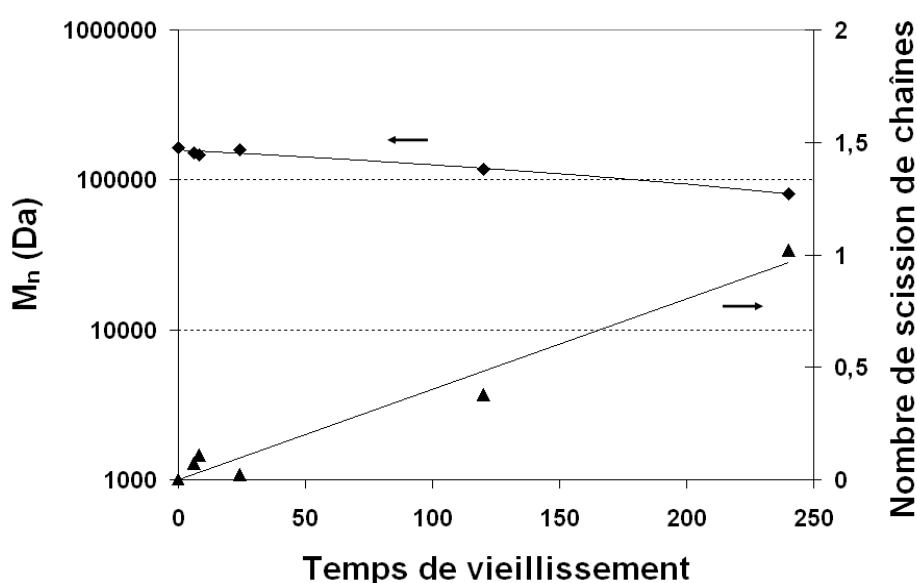


Figure IV.32 : Suivi de l'évolution des masses moléculaires et du nombre de coupure de chaîne par chaîne initiale pour le PBS en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (eq. PS, dans le CHCl_3 , à 25°C)

III.2.4. Taux de cristallinité

La Figure IV.33 décrit l'évolution des cristallinités au cours du vieillissement. Le taux de cristallinité du PBS pur évolue assez peu avec le temps de vieillissement, ce qui démontre que ce matériau a assez peu d'aptitude à recuire dans ces conditions de température, même en présence d'eau susceptible de faciliter ce phénomène. Cependant, cette observation peut aussi être reliée à une cinétique de cristallisation élevée combinée à l'obtention d'un seuil maximal de cristallinité. En effet, le PBS est un copolymère dont les cristallinités sont élevées, grâce à une cinétique de cristallisation elle-même élevée, même pour des molécules de haut poids

moléculaire (*Papageorgiou, 2005*). Dans cette hypothèse, le PBS ne pourrait plus cristalliser davantage durant le vieillissement.

Le taux de cristallinité dans le mélange PBS-60 montre que le PBS facilite la cristallisation initiale du PLA. Au cours du vieillissement, le taux de cristallinité du PLA évolue moins que celle du PLA pur, pour atteindre des valeurs maximales quasi-identiques à celles du PLA, pour 240 h de vieillissement. Ce phénomène, peut difficilement être justifié. En revanche, le taux de cristallinité du PLA en mélange avec le PBS reste supérieure à celui du PLA pur au cours du vieillissement.

L'explication donnée dans le chapitre 3 selon laquelle l'augmentation du taux de cristallinité initiale du PLA, en mélange avec le PBS, peut être reliée à une augmentation de sa température de cristallisation due à un effet plastifiant, ne semble pas justifiée. En effet le taux de cristallinité du PLA en mélange, en fonction du vieillissement, est presque identique à celle du PLA pur. Or les éventuelles fractions d'oligomères doivent être de plus en plus nombreuses au cours du vieillissement à cause de l'hydrolyse des chaînes. Ce faisant, le phénomène de chimi-cristallisation devrait être plus marqué pour le PLA en mélange que pour le PLA pur. Ce qui n'est pas vérifié. Ainsi, l'évolution du taux de cristallinité du PLA en fonction du vieillissement s'explique mieux par un possible effet nucléant de la phase PBS sur le recuit du PLA. Ce dernier restant quasi-identique tout au long du vieillissement. Cette hypothèse a également été abordée dans le chapitre précédent pour expliquer l'évolution du taux de cristallinité initiale du PLA en fonction du taux de PBS. Enfin, le taux de cristallinité du PBS en mélange, au cours du vieillissement, reste quasiment inchangée, démontrant qu'à cette température aucun phénomène de recuit ne se produit.

Les températures de fusion des polymères mélangés ne varient pas de façon significative en fonction du temps de vieillissement. La cristallisation froide des PLA en mélange est observée, même pour les longs temps de vieillissement. L'évolution des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du vieillissement ne sont pas très significatives. Cependant, les résultats montre une légère diminution de la température de fusion du PLA en mélange, en fonction du vieillissement, suggérant une possible dégradation des lamelles cristallines.

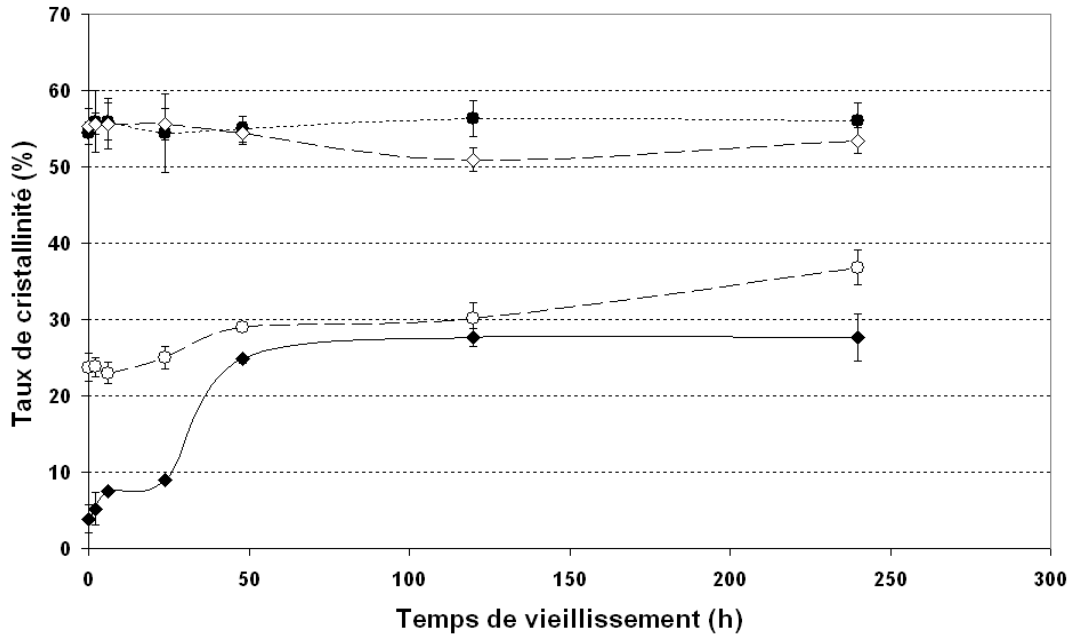


Figure IV.33 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◆) PLA; (●) PBS; (◇) PLA dans le mélange PBS-60; (○) PBS dans le mélange PBS-60

III.2.5. Suivi de la morphologie en fonction du vieillissement

Le suivi de la microstructure en fonction du vieillissement est donné en Figure IV.34. La morphologie initiale correspond à des inclusions sphériques de PLA dans le PBS non homogènes. Les interfaces entre les deux composés sont très fines suggérant l'absence d'interactions entre ces deux polymères. L'évolution de la morphologie au cours du vieillissement montre qu'il y a décohésion entre les inclusions sphériques et la phase continue. Ceci est d'autant plus important pour des temps de vieillissements longs, comme suggéré par l'évolution des propriétés mécaniques.

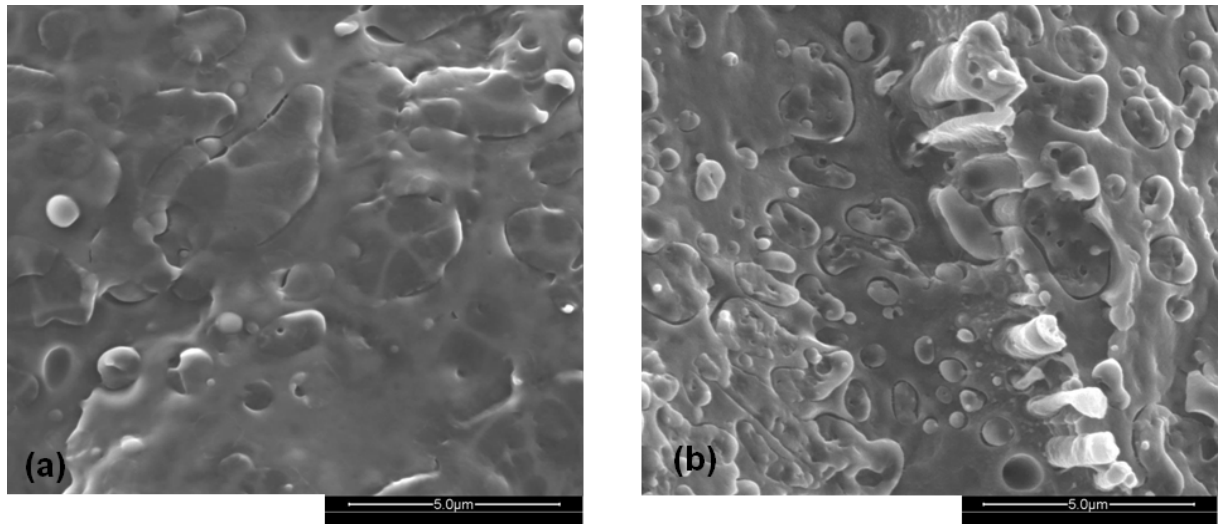


Figure IV.34 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide PBS-60 avant vieillissement (a) et après 120 h de vieillissement (b)

III.2.6. Conclusion

En conclusion, le mélange PBS-60 et le PBS présentent des courbes d'absorption d'eau différentes de celle du PLA caractérisées par un plateau d'absorption aux temps longs de vieillissement. La cinétique d'abaissement de la résistance en traction en fonction du vieillissement est plus faible pour le PBS-60 et le PBS pur que celle du PLA. En revanche, l'élongation à la rupture et la résilience sont très significativement abaissées à 24 h de vieillissement pour le PBS-60 et 120 h de vieillissement pour le PBS pur (48 h dans le cas du PLA). Ces variations peuvent être reliées à la décohésion des phases du mélange au cours du vieillissement. La mesure de l'évolution des masses molaires moyennes en nombre, en fonction du vieillissement, a permis de calculer la cinétique d'hydrolyse du PBS. Les mesures DSC montrent que le PLA est recuit lors du vieillissement alors que la cristallinité du PBS reste constante.

En ouverture, on peut remarquer que ces mélanges ont un potentiel intéressant au niveau des propriétés initiales de résilience et d'élongation notamment. Cependant, leur résistance hygrothermique reste faible. La possibilité de compatibiliser réactivement ces mélanges est une voie d'étude qui semble d'un grand intérêt à condition de ne pas perdre les propriétés de compostabilités initiales des composants du mélange.

III.3. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA/PεCL

III.3.1. Etude du mélange PLA/PεCL pur

Cette partie concerne un mélange PLA/PεCL m:m 80/20, noté 80/20 dans la suite. Le choix de cette composition est basé sur les résultats du chapitre 3. La caractérisation au vieillissement hygrothermique du mélange 80/20 permet de servir de référence aux mélanges PLA/PεCL compatibilisés présentés dans les paragraphes suivants.

La résistance hygrothermique de la PεCL pure n'est pas testée car la température des conditions de vieillissement se situe au-dessus du point de fusion de la PεCL.

III.3.1.1. Absorption d'eau

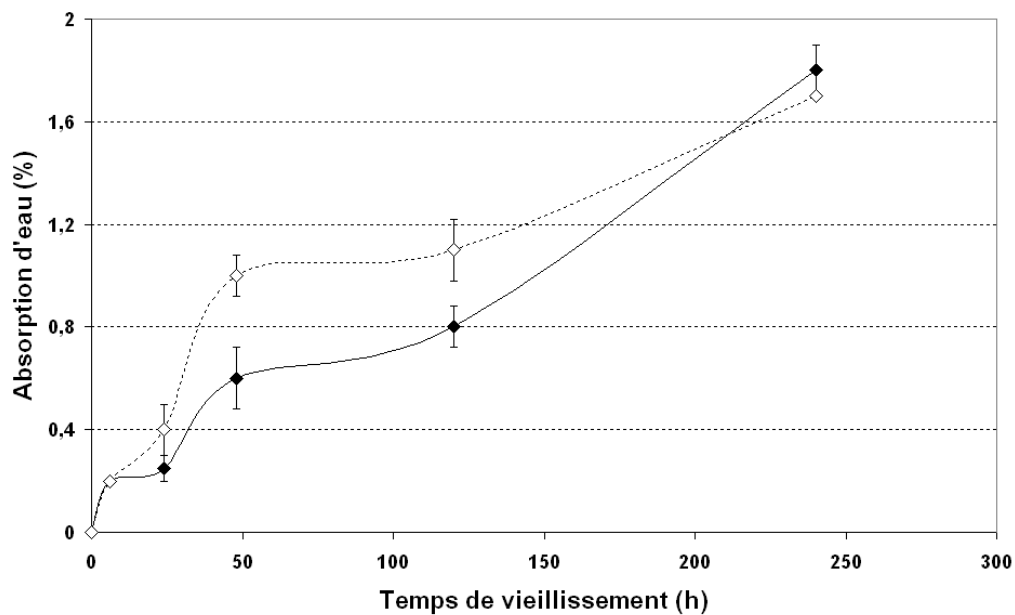


Figure IV.35 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) 80/20

La Figure IV.35 donne l'absorption d'eau du mélange 80/20 et montre que son comportement voisin celui du PLA pur, jusqu'à 24 h de vieillissement. Cependant, à partir de 48 h de vieillissement, les prises d'eau du mélange sont supérieures à celles du PLA pur. Cela peut être attribué au fait qu'il s'agit d'un mélange immiscible, dont les interfaces peuvent permettre à l'eau de diffuser plus facilement que dans une matrice pure. Au-delà de 120 h, les

prises d'eau du mélange 80/20 et du PLA se rejoignent ce qui peut être dû à un phénomène de fissuration osmotique. Il faut noter que le plateau d'absorption observé dans le cas des mélanges à base de PBS pour les longs temps de vieillissement (Figure IV.28), n'est pas observé ici. L'hypothèse de la fissuration osmotique n'a pu être confirmée par les observations microscopiques, alors que dans le cas du PLA, la littérature rapporte des tailles de fissures de l'ordre de plusieurs μm (Gautier, 2000).

III.3.1.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction du mélange montrent que la résistance en traction est inférieure à celle du PLA pur, alors que l'élongation à la rupture initiale n'est pas nettement améliorée (Figures IV.36 et IV.37). Ces deux grandeurs chutent avec le vieillissement. La résistance en traction du mélange 80/20 chute plus lentement que le PLA pur alors que l'élongation à la rupture chute plus rapidement, comme dans le cas des mélanges à base de PBS et comme rapporté dans la littérature (Tsuji, 2007). La résilience initiale du mélange (Figure IV.38) est légèrement supérieure à celle du PLA pur, mais chute tout aussi rapidement lors du vieillissement.

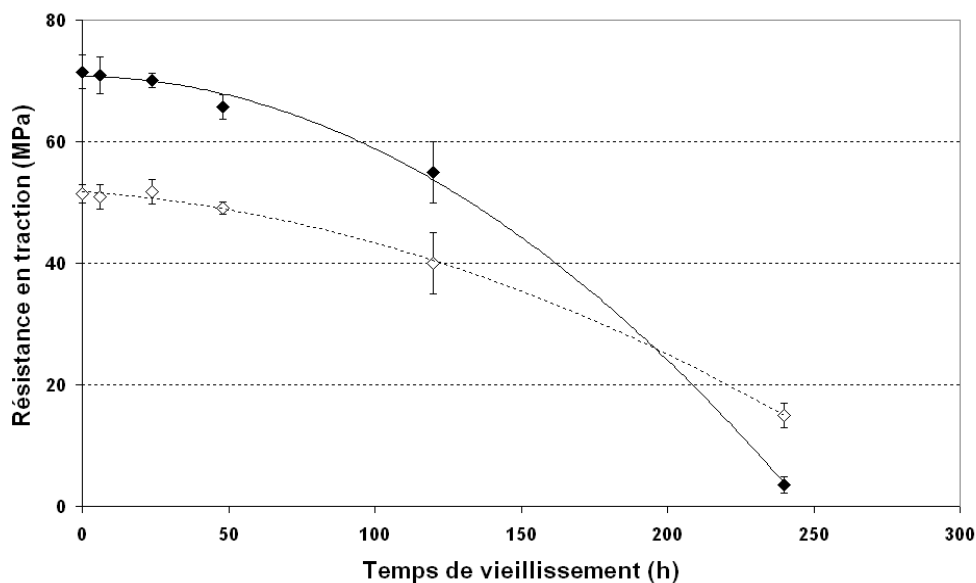


Figure IV.36 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) 80/20

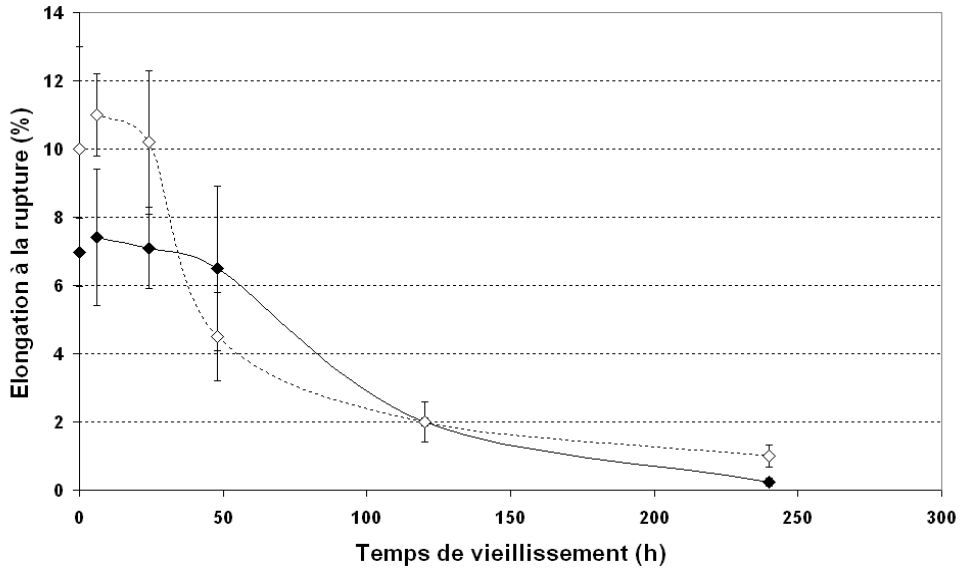


Figure IV.37 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) 80/20

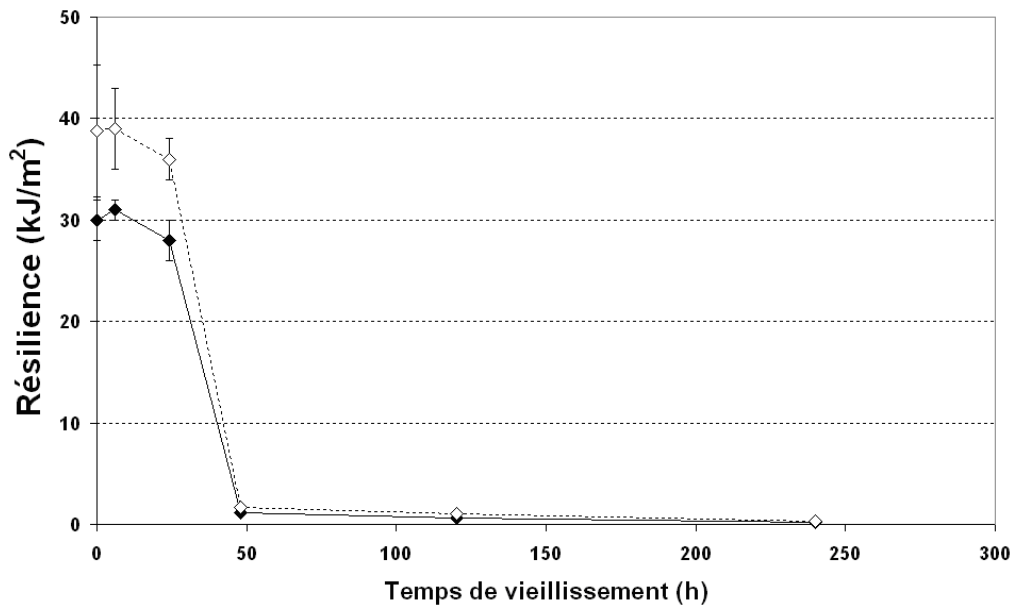


Figure IV.38 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (♦) PLA; (◇) 80/20

III.3.1.3. Taux de cristallinité

La Figure IV.39 décrit les paramètres calorimétriques de ces mélanges au cours du vieillissement. Le taux de cristallinité de la P ϵ CL diminue au cours du vieillissement. Cette observation peut s'expliquer dans la mesure où, à la température du test hygrothermique, la P ϵ CL est très certainement à l'état fondu, et donc que le taux de cristallinité mesurée ne sont pas interprétables. L'étude de ce paramètre n'apparaît pas très pertinente.

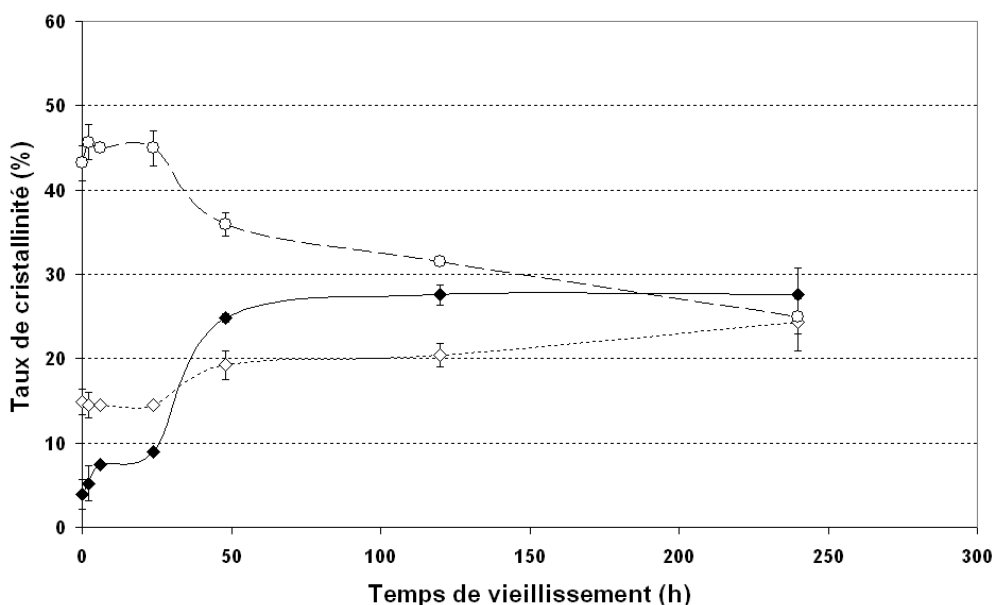


Figure IV.39 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◆) PLA; (◇) PLA dans le mélange 80/20; (○) P ϵ CL dans le mélange 80/20

Le taux de cristallinité initial du PLA en mélange est supérieur à celui du PLA pur. Cette observation est rapportée par la littérature comme étant dû à un effet nucléant de la P ϵ CL sur le PLA (Huang, 2006; Lopez-Rodriguez, 2006). Par la suite, le taux de cristallinité du PLA augmente en fonction du temps de vieillissement. Cette augmentation est plus faible que dans le cas du PLA pur, et les valeurs atteintes pour les temps de vieillissement les plus longs sont quasi-identiques. Ce résultat est peut être dû à la faible aptitude à la cristallisation du PLA. Selon cette hypothèse, les recuits en vieillissements hygrothermiques ne permettraient pas d'obtenir des cristallinités trop élevées. Cependant cette explication ne semble pas judicieuse dans la mesure où les vieillissements des mélanges à base de PBS, par exemple, permettent d'obtenir des cristallinités de l'ordre de 35 à 40 % pour le PLA

(paragraphe 3.2.3). On peut supposer que l'aptitude de la P ϵ CL à faciliter la cristallisation du PLA est plus faible que celle du PBS, aussi bien lors de la cristallisation, lors de la mise en forme, que lors des recuits en vieillissement hygrothermiques à 65 °C.

L'évolution des températures de cristallisation froide et de fusion en fonction du vieillissement ne sont pas très significatives. Les résultats montrent une légère diminution de la température de fusion du PLA en mélange, en fonction du vieillissement, suggérant une possible attaque des lamelles cristallines.

III.3.1.4. Caractérisation des masses molaires moyennes

Pour confirmer les hypothèses, des mesures de masses molaires moyennes à l'aide par CES ont été réalisées sur ces matériaux, à différents temps de vieillissement. Malheureusement, tous les chromatogrammes ne laissent apparaître qu'un seul pic d'élution. En conséquence, des tests de dissolutions sélectives ont également été réalisés afin de tenter d'extraire un seul composé. Plusieurs solvants ont été utilisés à différentes températures (chloroforme, THF et DMSO). Le chloroforme et le THF sont de bons solvants des deux constituants. Le DMSO semble en revanche être un candidat potentiel. Alors que le DMSO a permis de dissoudre des oligomères de P ϵ CL, même à basse température (30°C), les oligomères de PLA ne sont pas miscibles dans ce solvant à cette température. Ce comportement n'est plus valable pour les hautes masses molaires des macromolécules utilisées pour cette étude. Les deux composés semblent immiscibles dans le DMSO quelle que soit la température ou la durée de dissolution. En conclusion, il n'a pas été possible de séparer les deux composés du mélange par CES.

III.3.1.5. Suivi de la morphologie en fonction du temps de vieillissement

Le suivi de la morphologie en fonction du temps (Figure IV.40) n'a pas permis d'observer clairement la décohésion interfaciale, en fonction du vieillissement, entre les nodules de P ϵ CL et la matrice de PLA. Les interfaces semblent caractéristiques de mélanges immiscibles comme observé au chapitre 3 et comme rapporté par la littérature pour ce mélange (Huang, 2006; Lopez-Rodriguez, 2006).

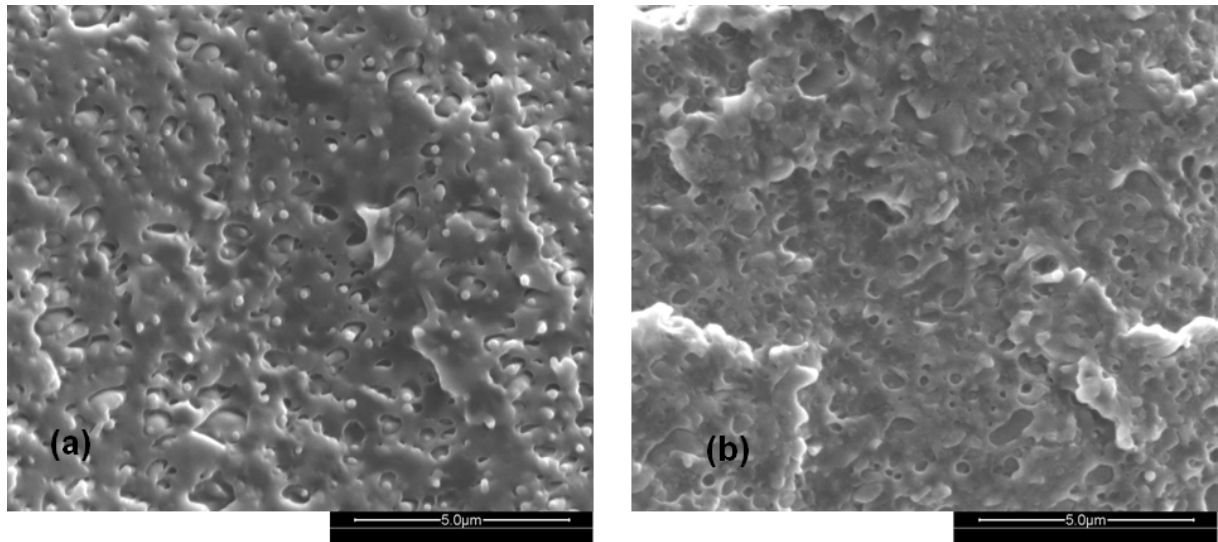


Figure IV.40 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide 80/20, avant vieillissement (a) et après 120 h de vieillissement (b)

III.3.1.6. Conclusion

Le mélange 80/20 a un taux d'absorption d'eau globalement supérieure à celle du PLA au cours du vieillissement hygrothermique. La cinétique de diminution de sa résistance en traction est inférieure à celle du PLA. L'élongation à la rupture, la résilience et l'évolution du taux de cristallinité du PLA sont assez similaires à celui du PLA vierge. Il apparaît donc que les mélanges PLA/PεCL m:m 80/20 ont un potentiel légèrement moins prometteur que les mélanges à base de PBS au niveau de l'évolution des propriétés au cours du vieillissement. Cela peut-être dû en partie au faible taux d'incorporation de PεCL dans le PLA comparé aux mélanges à base de PBS étudiés. Les mélanges à base de PεCL sont, quoi qu'il en soit, de bons candidats pour être compatibilisés réactivement afin d'améliorer leur tenue à l'eau.

III.3.2. Etude du vieillissement hygrothermique d'un mélange PLA/PεCL en présence d'agents de polycondensation

L'influence, sur la tenue à l'eau, de l'addition d'agents de polycondensation, à un mélange PLA/PεCL m:m 80/20 est étudié. Les additifs utilisés sont le PMAH et le SMGA et les trois mélanges retenus dans le chapitre 3 pour être vieillis hygrothermiquement, sont le mélange contenant 1 % de PMAH, celui contenant 3 % de PMAH et celui contenant 1 % de SMGA respectivement notés 80/20-SMGA-1, 80/20-PMAH-3 et 80/20-PMAH-1.

Dans la suite, les résultats sont comparés à ceux obtenus pour le mélange PLA/PεCL m:m 80/20 non compatibilisé, (noté 80/20), ainsi qu'aux mélanges PLA/PMAH m:m 97/3 et

PLA/SMGA m:m 99/1 (respectivement notés PMAH-3 et SMGA-1) étudié au paragraphe 2 de ce chapitre.

III.3.2.1. Absorption d'eau

La Figure IV.41 donne l'absorption d'eau des mélanges en fonction du temps de vieillissement. Les résultats montrent que la prise d'eau du mélange contenant 1 % de PMAH permet d'atteindre de plus faibles prises d'eau que le mélange 80/20, mais que l'évolution dans le temps de l'absorption d'eau de ces deux mélanges est assez identique. Pour 240 h de vieillissement, cette prise d'eau augmente très significativement, comme pour le mélange 80/20 en passant de 0,8 % à 1,2 %, laissant penser à un phénomène de fissuration osmotique.

Les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 ont un taux d'absorption d'eau supérieur à celle du mélange 80/20. Cette augmentation semble proportionnelle au temps de vieillissement de 0 à 50 h. Elle est attribuée uniquement à la prise d'eau de ces échantillons, puisque leur masse sèche après vieillissement est identique à la masse avant vieillissement, indiquant l'absence d'éluion des produits de dégradation même pour des vieillissements de 240 h. Au-delà de 120 h de vieillissement, les mélanges 80/20-SMGA-1 et 80/20-PMAH-3 présentent un palier d'absorption, et non une forte augmentation comme c'est le cas dans le mélange 80/20. Cette tendance peut être reliée à la présence de branchements, comme démontré au chapitre 3.

Le fait que le mélange à base de SMGA absorbe plus d'eau que ceux à base de PMAH, confirme les résultats obtenus au paragraphe 2.1.1. Cependant, ces résultats ne peuvent être justifiés ni par la nature chimique des agents de polycondensation (le PMAH contient plus de groupements hydrophiles que le SMGA) ni par la présence de branchements dans ces mélanges. Le mélange PMAH-1 a une prise d'eau plus faible, et une cinétique d'absorption différente du mélange PMAH-3. Cela confirme que le taux d'agent de compatibilisation ne suffit pas à expliquer à lui seul les tendances observées.

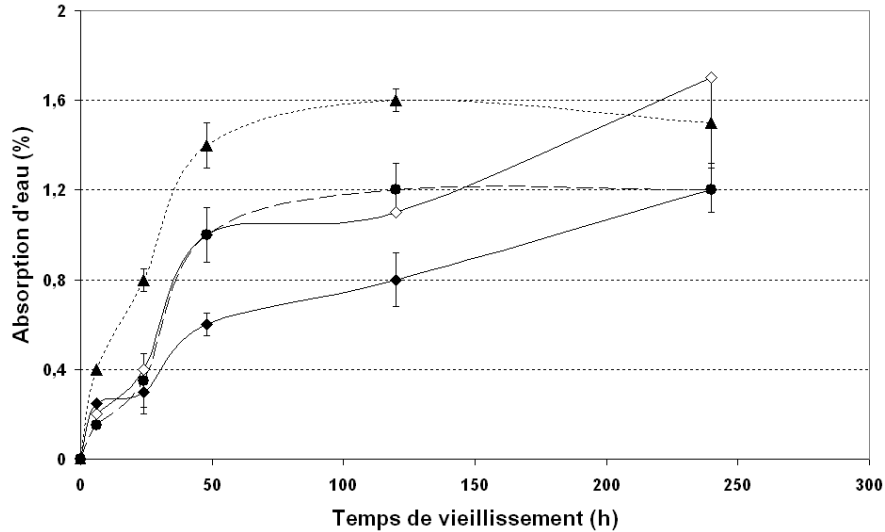


Figure IV.41 : Evolution du taux d'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3

III.3.2.2. Propriétés mécaniques

Les Figures IV.42 et IV.43 donnent les propriétés en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique des mélanges à base de SMGA et de PMAH. Le chapitre 3 a permis de mettre en avant que le mélange le plus branché semble être celui à base de SMGA. L'évolution des propriétés mécaniques au vieillissement appuient ces observations. En effet, la résistance en traction et l'élongation à la rupture du mélange 80/20-SMGA-1 baissent beaucoup moins rapidement en fonction du vieillissement que celles des mélanges à base de PMAH et du mélange 80/20. Ce résultat est très positif car il semble indiquer que les branchements issues du SMGA puissent limiter la perte des propriétés mécaniques au cours du vieillissement, bien que les études menées dans le chapitre 3 n'aient pas permis d'identifier un effet compatibilisant du SMGA. L'effet du SMGA sur l'évolution de la résistance en traction du mélange 80/20 est bien plus prononcé que dans le cas du mélange SMGA-1 (Figure IV.8). Cela suggère que même si la présence de branchements peut suffire à expliquer les résultats observés, la possibilité d'un effet compatibilisant du SMGA entre les deux polyesters n'est pas à exclure totalement, puisqu'un mélange compatibilisé présente une meilleure tenue à l'eau qu'un mélange non compatibilisé (*Tsuji, 2007*).

L'évolution de la résistance en traction et de l'élongation à la rupture des mélanges 80/20-PMAH-1 et 80/20-PMAH-3 en fonction du vieillissement sont assez proches de l'évolution du mélange 80/20 et ne suggèrent aucun effet significatif du PMAH.

La Figure IV.44 décrit la résilience des mélanges en fonction du vieillissement. La résilience initiale des mélanges à base d'agents de polycondensation est supérieure à celle du mélange 80/20 et dépasse même la limite haute de détection dans le cas des mélanges 80/20-PMAH-3. Au cours du vieillissement, l'évolution de la résilience des mélanges est assez différente en fonction du type d'agent de polycondensation utilisé. La résilience du mélange 80/20-SMGA-1 se maintient dans le temps et donne une tenue au choc non nulle pour 240 h de vieillissement. Les mélanges contenant du PMAH perdent leurs propriétés de façon abrupte dès 48h de vieillissement. A partir de 120h de vieillissement, la résilience des mélanges à base de PMAH est aussi faible que celle du mélange 80/20.

Concernant le mélange à base de SMGA, bien que la diminution de la cinétique de dégradation de la résilience est appuyée par d'autres études (*Phong, 2010*), ces résultats sont contradictoires avec ceux rapportés pour le mélange SMGA-1 (paragraphe 2.1.2). En effet, les conditions de préparation par extrusion et injection de ces mélanges étant identiques, il paraît difficile de comprendre pourquoi le mélange SMGA-1 ne présente pas une cinétique de dégradation de sa résilience amoindrie comme dans le cas du mélange 80/20-SMGA-1. Il semble que la P_eCL puisse jouer un rôle dans l'amélioration de cette propriété, soit via sa branchement par le SMGA, soit par une possible compatibilisation avec le PLA.

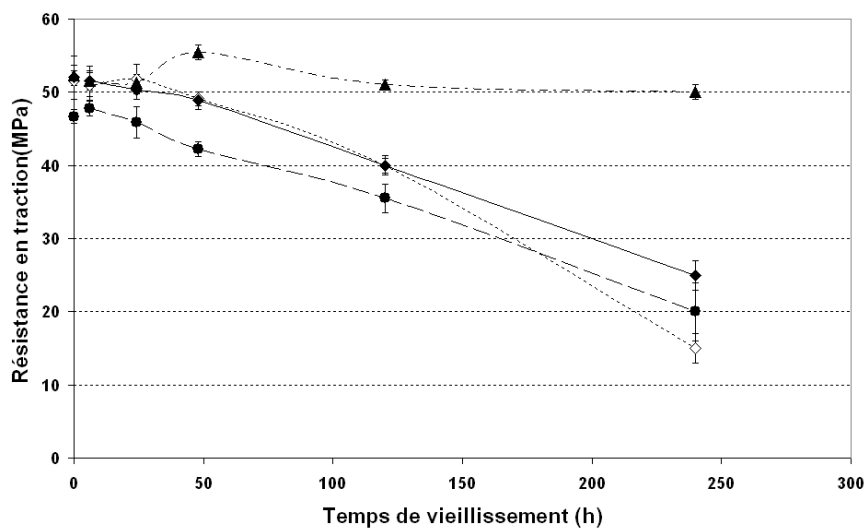


Figure IV.42 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3

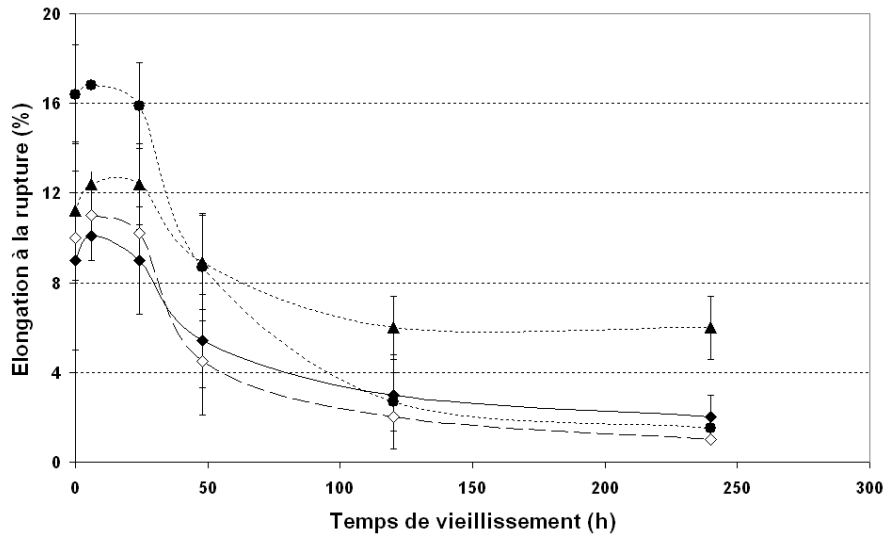


Figure IV.43 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3

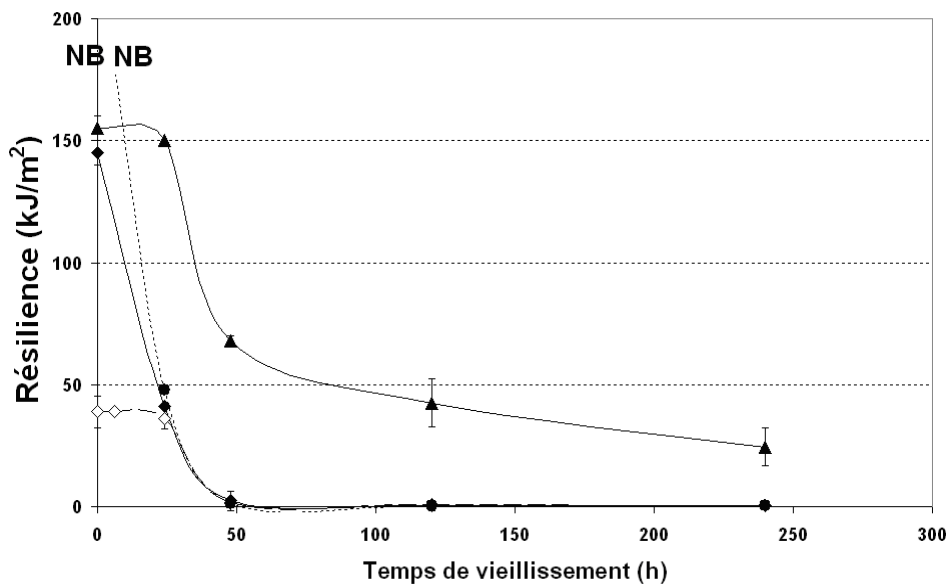


Figure IV.44 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3

III.3.2.3. Taux de cristallinité

Le taux de cristallinité en fonction du vieillissement du PLA est donné dans la Figure IV.45. L'évolution du taux de cristallinité de la PeCL n'est pas présentée dans la mesure où la température de vieillissement hydrothermique est supérieure à celle du point de fusion de la PeCL.

Le taux de cristallinité initial du PLA dans les trois mélanges est identique à celui du mélange 80/20 non compatibilisé. Dans le cas des mélanges à base de PMAH, l'évolution de la cristallinité en fonction du temps de vieillissement est presque identique à celle du mélange 80/20 : $\chi_c(\text{PLA})$ augmente jusqu'à une valeur seuil de 22 %. Ce résultat semble de nouveau suggérer que la phase PLA des mélanges à base de PMAH n'est que très peu ou pas branchée, comme suggéré au chapitre 3 (paragraphe 3.1.5). La cristallinité du mélange 80/20-SMGA-1 reste assez constante au cours du vieillissement, suggérant d'une part la présence de branchements dans cette phase et d'autre part que les variations des propriétés mécaniques ne peuvent être reliées qu'à l'effet de l'hydrolyse ou de la prise d'eau pour ce mélange.

Enfin, aucune variation significative des températures de fusion n'est observée, suggérant que la taille des lamelles cristallines reste inchangée au cours du vieillissement.

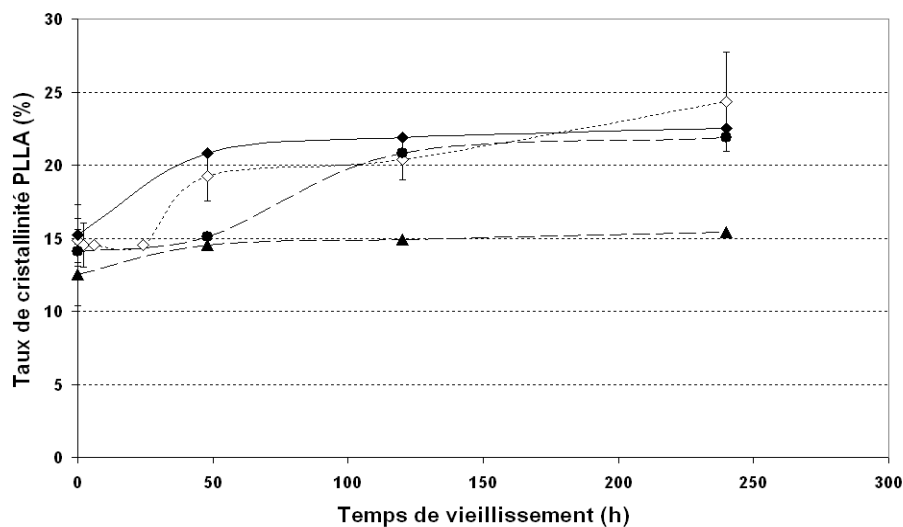


Figure IV.45 : Evolution du taux de cristallinité du PLA en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-SMGA-1; (◆) 80/20-PMAH-1; (●) 80/20-PMAH-3

III.3.2.4. Suivi de la morphologie en fonction du vieillissement

Le suivi de la morphologie en fonction du temps de vieillissement est rapporté en Figure IV.46. La microstructure initiale est caractérisée par des dispersions homogènes de P ϵ CL dans le PLA. Les interfaces entre les deux composés sont abruptes suggérant l'absence d'interactions entre PLA et P ϵ CL, quelque soit le mélange.

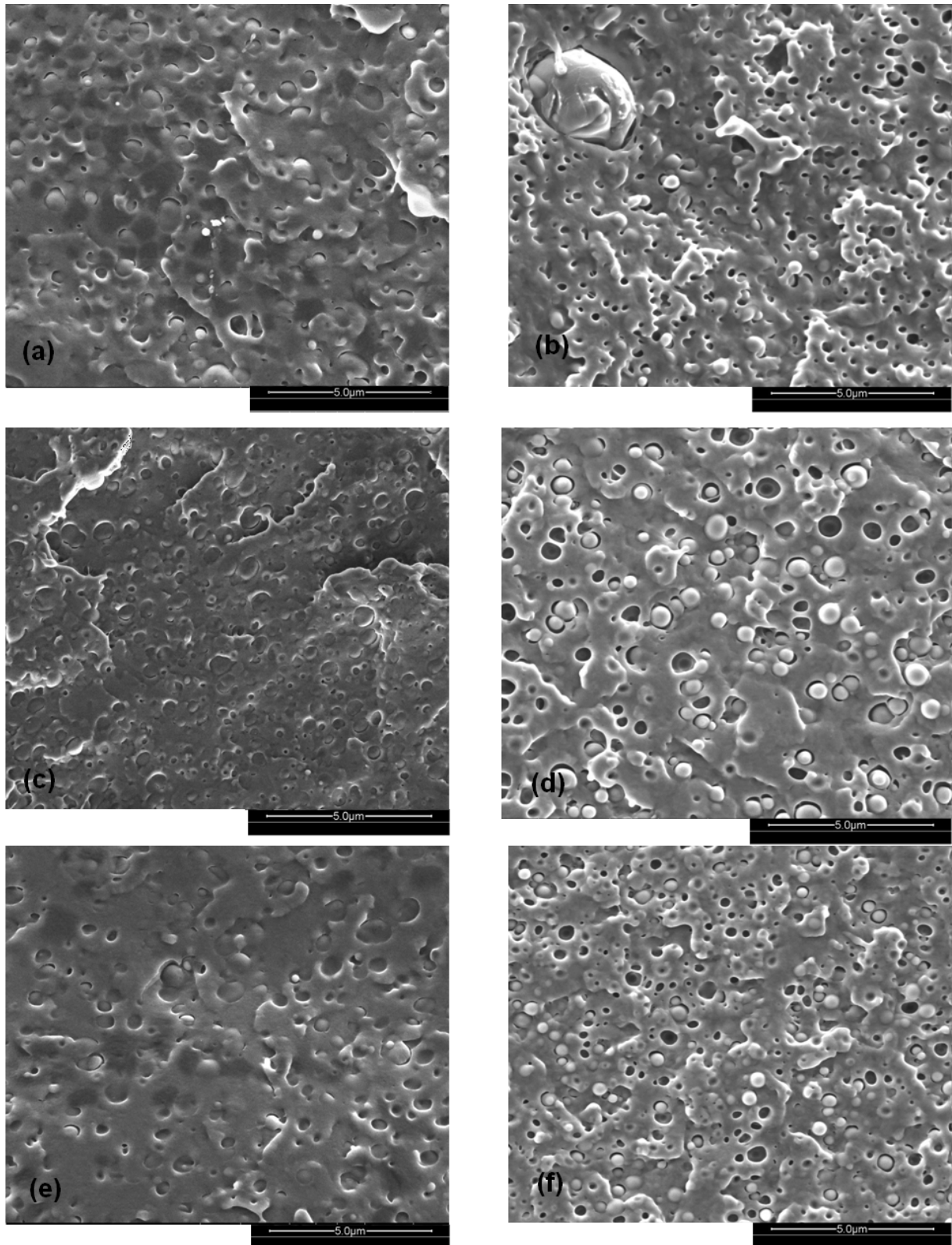


Figure IV.46 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide 80/20-SMGA-1 avant (a) et après 120 h de vieillissement (b) 80/20-PMAH-1 avant (c) et après 120 h de vieillissement (d) 80/20-PMAH-3 avant (e) et après 120 h de vieillissement (f)

Une évolution de la morphologie est observée au cours du vieillissement au niveau des interfaces qui semblent présenter des décohésions franches entre les inclusions sphériques et la phase continue, en particulier pour les longs temps de vieillissement. Cette observation suggère que les mélanges contenant des agents de polycondensation ne sont que peu compatibles ou que les éventuelles fonctions réactives formées aux interfaces puissent être hydrolysées préférentiellement. On observe également des différences de tailles des inclusions : SMGA-1 < PMAH-3 < PMAH-1

III.3.2.5. Conclusion

Contrairement à ce qui a été rapporté pour les mélanges PLA/agent de polycondensation au paragraphe 2.1.1, la tenue à l'eau des propriétés mécaniques d'un mélange PLA/PεCL peut être très significativement améliorée via l'utilisation d'agents de polycondensation.

L'agent le plus efficace dans le cas d'un mélange PLA/PεCL m:m 80/20, est le SMGA à un taux d'incorporation de 1% en masse. Même si le taux d'absorption d'eau de ce mélange est supérieur à celui des mélanges à base de PMAH ainsi qu'à celui du mélange 80/20, la cinétique de diminution des propriétés mécaniques est très significativement inférieure à celle du mélange 80/20.

Bien que les mélanges à base de PMAH aient des propriétés initiales intéressantes, leur résistance à l'hydrolyse reste faible. En effet, leurs propriétés mécaniques sont assez proches de celles du mélange 80/20 pour les longs temps de vieillissement.

III.3.3. Etude du mélange PLA/PεCL irradié sous rayons gamma en présence d'un monomère photo-réactif

Dans cette partie, l'effet de l'incorporation de monomères fonctionnels (le TAIC) dans un mélange PLA/PεCL m:m 80/20, et leur irradiation sous rayons gamma, sont étudiées. Les mélanges ont été sélectionnés au chapitre 3 pour leurs propriétés de résilience ainsi que leur aspect innovant (type de conditionnement lors de l'irradiation). Le but recherché est d'obtenir une amélioration du maintien des propriétés mécaniques lors du vieillissement hygrothermique via l'incorporation de réticulations et la compatibilisation du mélange. Les mélanges retenus dans le chapitre 3 pour être vieillis hygrothermiquement, sont le mélange contenant 1 % de TAIC pré-irradié à 25 kGy, le mélange contenant 3 % de TAIC pré-irradié à 10 kGy et le mélange contenant 3 % de TAIC post-irradié à 10 kGy. Ces mélanges sont

respectivement notés 80/20-1-25-G, 80/20-3-10-G et 80/20-31-10-B. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du mélange 80/20.

III.3.3.1. Absorption d'eau

La quantité d'eau absorbée au cours du vieillissement augmente pour tous les mélanges (Figure IV.47) et ne présente pas de palier d'absorption comme dans le cas des mélanges avec les agents de polycondensation.

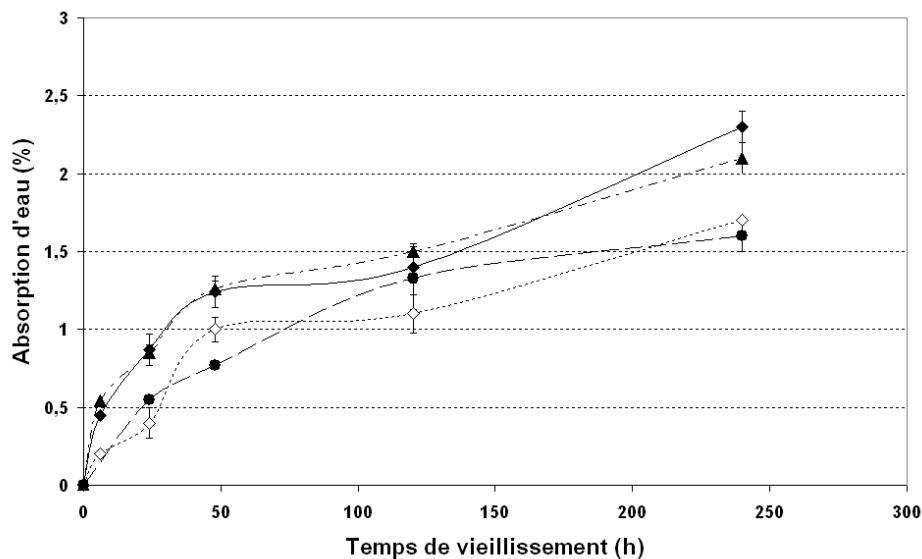


Figure IV.47 : Evolution de l'absorption d'eau en fonction du temps de vieillissement hygrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B

Ces résultats suggèrent qu'un phénomène de fissuration osmotique peut se produire, vers 240h de vieillissement, pour l'ensemble des mélanges, même si les observations microscopiques ne permettent pas de mettre en évidence ces fissurations. Tous les mélanges pré-irradiés présentent des prises d'eau supérieures à celle du mélange 80/20 ce qui peut être relié à la dégradation des mélanges ainsi qu'à une mauvaise cohésion potentielle entre les parties réticulées et les parties non modifiées. Le mélange post-irradié présente en revanche une prise d'eau très similaire à celle du mélange 80/20, comme observé dans le paragraphe 2.2.1 pour les mélanges PLA/TAIC. En revanche, au-delà de 120 h, même si les matériaux sont cassants, ils ne sont pas fragmentés avant la fin du test, comme dans le cas des mélanges PLA/TAIC irradiés. La littérature concernant la réticulation du PLA rapporte un simple ralentissement de la cinétique d'absorption d'eau par rapport au PLA vierge (*Phong, 2010*).

Ces différences peuvent être attribuées à des taux de réticulations plus élevés pour les études rapportées dans la littérature (*Phong, 2010*).

La comparaison de l'absorption d'eau des mélanges à base d'agents de polycondensation et de monomères photo-réactifs montre que le seul mélange dont la prise d'eau est plus faible que le mélange 80/20 est le mélange 80/20-PMAH-1. Ces observations pourraient être dues au nombre de branchements (effectifs) présents dans le mélange 80/20-PMAH-1. Cette hypothèse impliquerait que le mélange 80/20-PMAH-3 ait une absorption inférieure à celle des autres mélanges, ce qui n'est pas le cas. Les autres mélanges à base de polymères fonctionnels ont des prises d'eau supérieures au mélange 80/20, alors que les mélanges à base de monomères photo-réactifs ont des prises d'eau très similaires au mélange 80/20. Dans le chapitre 3, l'estimation des taux de réactions théoriques (chapitre 3, paragraphe 3.1.5) laisse penser que les mélanges à base de monomères photo-réactifs sont significativement plus branchés que le mélange 80/20-PMAH-1. Ainsi, les prises d'eau des mélanges additivés d'agents de polycondensation et de monomères photo-réactifs ne peuvent être interprétées à partir des taux de réactions théoriques de ces mélanges. Des mesures expérimentales des taux de réticulation et branchement effectifs devraient permettre d'étudier l'effet de ces réactions. Les taux de cristallinités des mélanges à base d'agent de polycondensation ou de monomères-photo-réactifs, sont assez similaires. Ce paramètre ne permet pas non plus d'expliquer les tendances observées au niveau de la prise d'eau en cours du vieillissement hygrothermique.

III.3.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques en traction des mélanges en fonction du temps de vieillissement hygrothermique sont données dans les Figures IV.48 et IV.49.

Les résultats montrent que les résistances en traction initiales les plus hautes sont obtenues pour le mélange 80/20-3-10-G et 80/20-3-10-B. Ce résultat peut être justifié par un plus fort taux de réticulation du mélange comme discuté au chapitre 3. La résistance en traction des mélanges pré-irradiés est très similaire à celle du mélange 80/20, mais à partir de 120 h de vieillissement, les échantillons ne peuvent être testés mécaniquement à cause de leur fragilité (ils cassent dans les mors de la presse de traction). L'échantillon post-irradié présente une cinétique de diminution de la résilience en fonction du vieillissement plus basse que celle du mélange 80/20 ce qui permet d'obtenir des propriétés mécaniques intéressantes même au-delà de 120 h de vieillissement. Ce résultat est relié à la présence de réticulations dans ce mélange bien que la prise d'eau du matériau soit aussi élevée que celle du mélange 80/20. Ce

résultat soulève la question de la compréhension des mécanismes mis en jeu. En effet, il semble que la diffusion de l'eau et l'hydrolyse des fonctions esters soient les deux principaux phénomènes à considérer pour expliquer le vieillissement des mélanges étudiés. De plus, puisque la littérature rapporte que la cinétique globale d'hydrolyse du PLA est contrôlée par la réaction chimique d'hydrolyse et non par la diffusion de l'eau au sein des échantillons, il semble que la présence de réticulations ne suffise pas à expliquer les résultats obtenus (*Siparsky, 1997*). En effet, la prise d'eau du mélange 80/20-3-10-B étant identique à celle du mélange 80/20, les réactions chimiques d'hydrolyse devraient se produire à des cinétiques comparables.

L'évolution de l'élongation à la rupture (Figure IV.49) est assez comparable pour les mélanges et suit de près celle du mélange 80/20.

En revanche, les résiliences (Figure IV.50) présentent de fortes différences de comportement. La résistance au choc des mélanges pré-irradiés diminue assez rapidement en fonction du vieillissement et de façon très comparable à celle du mélange 80/20. Le mélange 80/20-3-10-B présente une cinétique de diminution de sa résilience comparable à celle des autres échantillons. Dans la mesure où sa résistance initiale est largement supérieure, les échantillons post-irradiés vieillis présentent encore une certaine ductilité à 48 h de vieillissement. Cependant, comme la cinétique de diminution de la résilience du mélange post-irradié est comparable à celle du mélange 80/20 vierge, notre objectif n'est pas encore atteint. En effet, bien que la durée de vie du mélange soit augmentée, sa résistance à l'hydrolyse reste identique. A partir de 120 h de vieillissement, tous les mélanges présentent des résiliences presque nulles, comme le mélange 80/20 vierge. Ces résultats sont contradictoires avec ceux de la littérature, où un changement radical des cinétiques de vieillissement est observé (*Phong, 2010*). Bien que les conditions de vieillissement de cette publication soient plus douces que les autres, ces résultats peuvent être reliés à un fort taux de réticulation initial.

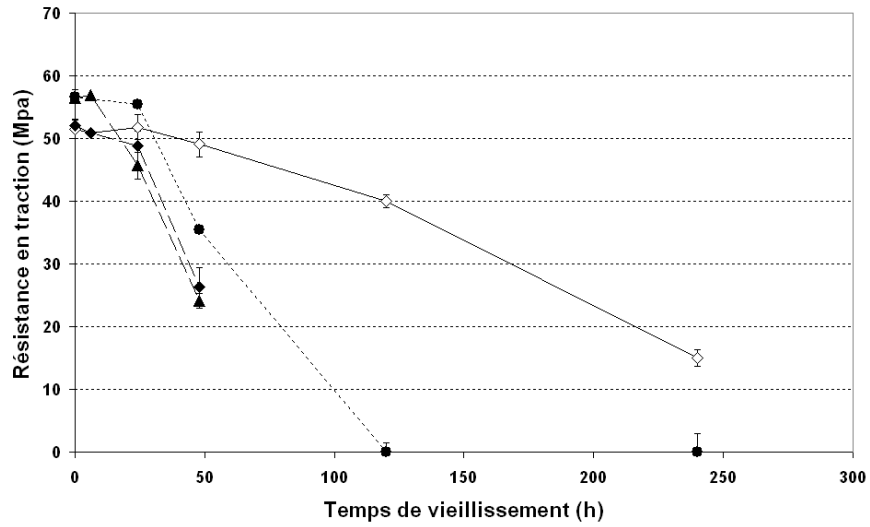


Figure IV.48 : Evolution de la résistance en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (\diamond) 80/20; (\blacktriangle) 80/20-1-25-G; (\blacklozenge) 80/20-3-10-G; (\bullet) 80/20-3-10-B

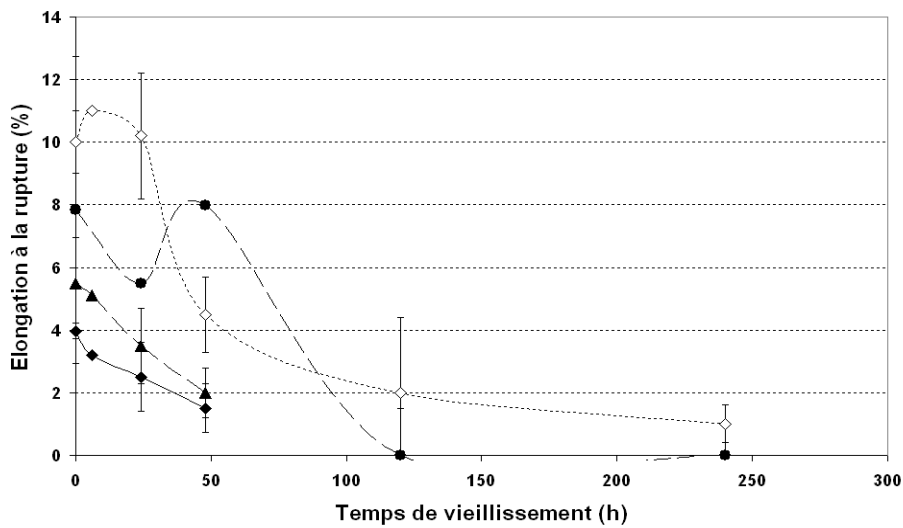


Figure IV.49 : Evolution de l'élongation à la rupture en traction en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (\diamond) 80/20; (\blacktriangle) 80/20-1-25-G; (\blacklozenge) 80/20-3-10-G; (\bullet) 80/20-3-10-B

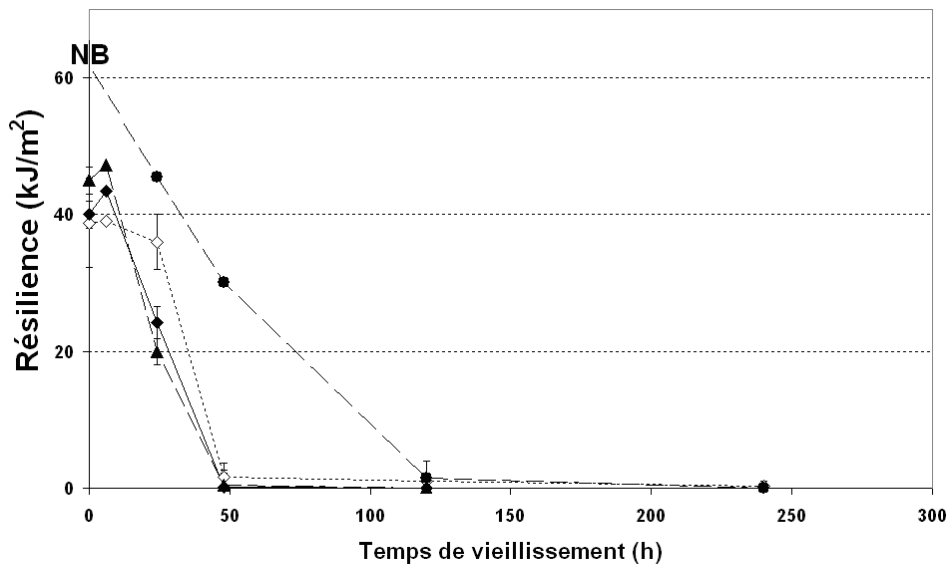


Figure IV.50 : Evolution de la résilience en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B

III.3.3.3. Taux de cristallinité

L'évolution des taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hydrothermique est décrit dans la Figure IV.51 pour le PLA et dans la Figure IV.52 pour la PεCL.

Les résultats montrent que le PLA des mélanges irradiés cristallise au cours du vieillissement tout comme le mélange 80/20. La cristallinité du PLA des mélanges pré-irradiés, au cours du vieillissement, est toujours légèrement supérieure à celle du mélange 80/20. Cette observation s'explique difficilement dans la mesure où ces échantillons sont censés être réticulés. Il est cependant possible que ces matériaux soient plus sensibles à l'hydrolyse que le mélange 80/20, suite à la dégradation qu'ils sont susceptibles d'avoir subie lors de leur irradiation et de leur mise en forme (conditions de température et de cisaillement dégradantes). Cette hypothèse suggère que ces matériaux peuvent donner lieu à un phénomène de chimi-cristallisation, au cours du recuit lors du vieillissement.

Dans le cas du mélange post-irradié, le taux de cristallinité initial du PLA, ainsi que son aptitude au recuit lors du vieillissement sont nettement inférieurs à ceux des autres mélanges. Comme suggéré au chapitre 3 (paragraphe 3.2.6), cette tendance peut être expliquée par la présence de réticulations dans le PLA.

Dans le cas de la PεCL, même si cette dernière est très certainement fondue au cours du vieillissement, il semble que les valeurs obtenues pour le mélange post-irradié soient

également inférieures à celles des autres mélanges, ce qui peut être relié à la présence de réticulations.

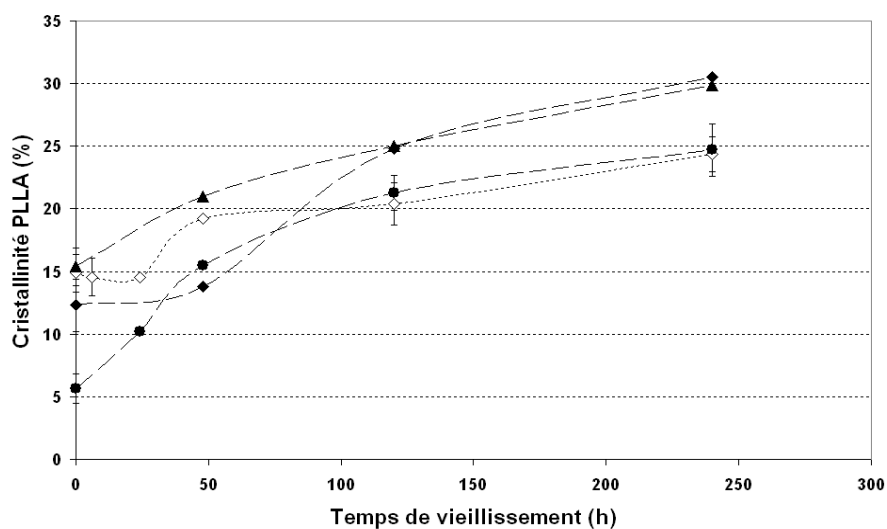


Figure IV.51 : Evolution du taux de cristallinité du PLLA en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B

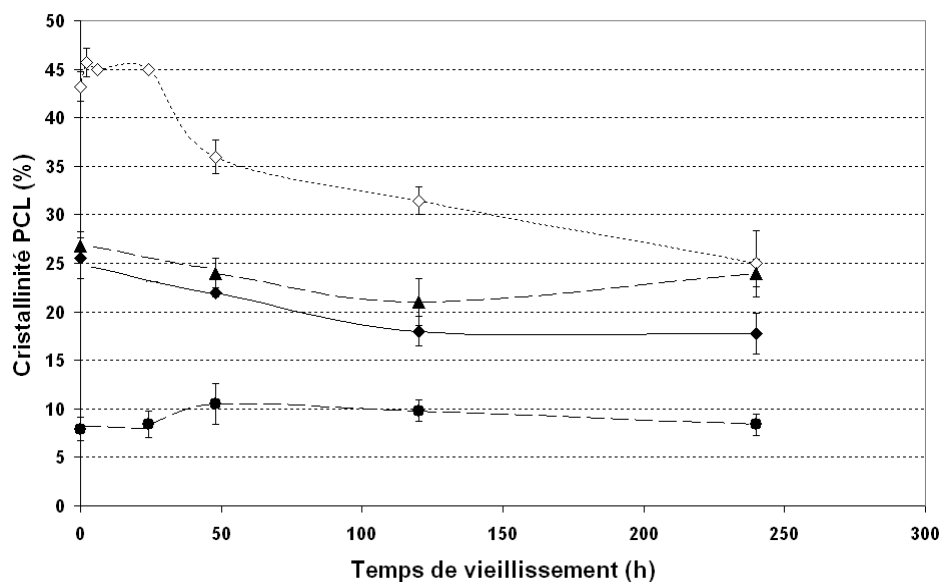


Figure IV.52 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement hydrothermique (◇) 80/20; (▲) 80/20-1-25-G; (◆) 80/20-3-10-G; (●) 80/20-3-10-B

III.3.3.4. Suivi de la morphologie en fonction du vieillissement

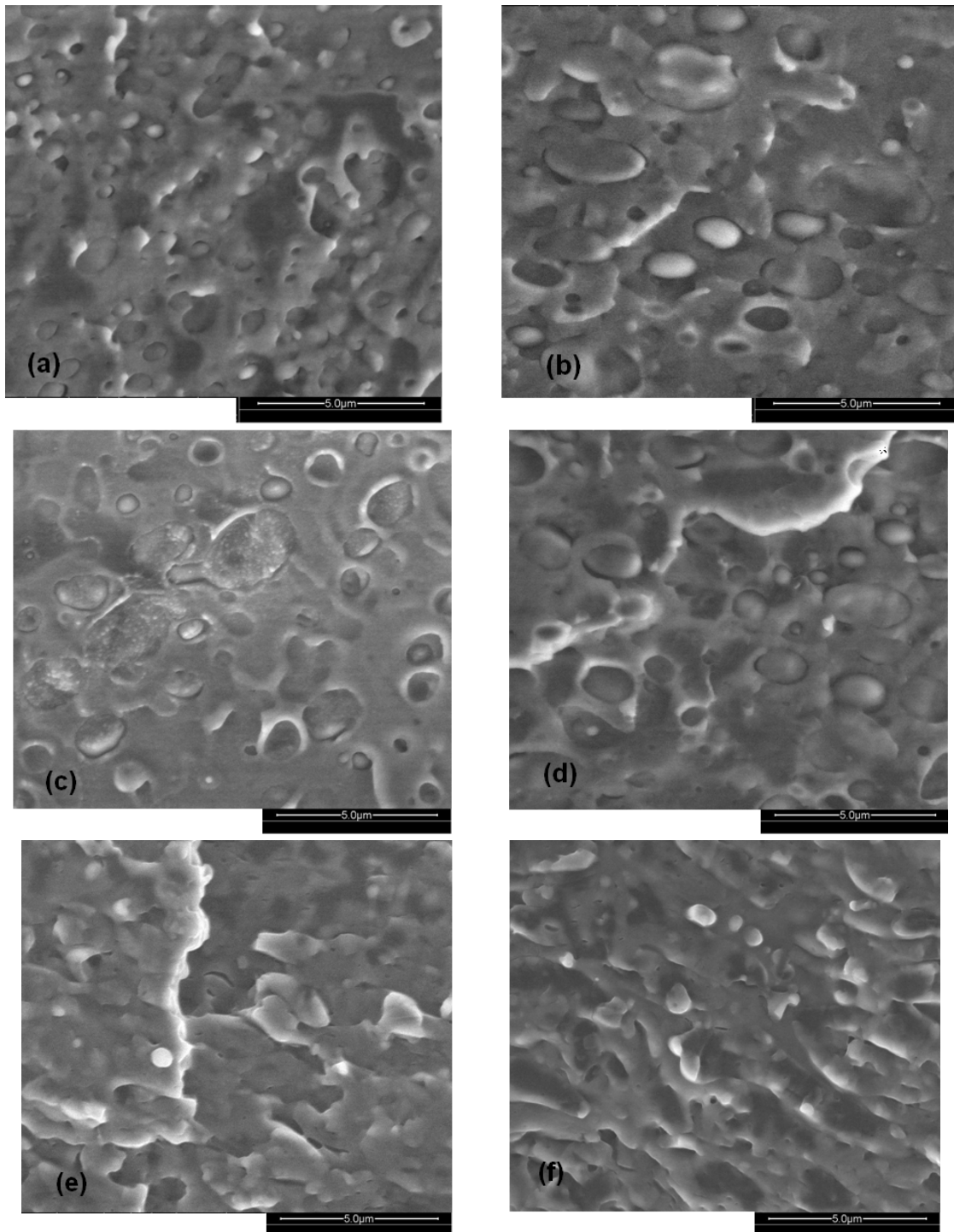


Figure IV.53 : Clichés de MEBE d'échantillons fractures sous azote liquide 80/20-1-25-G avant (a) et après 48 h de vieillissement (b); 80/20-3-10-G avant (c) et après 48 h de vieillissement (d); 80/20-3-10-B avant (e) et après 48 h de vieillissement (f)

Bien qu'il n'ait pas été possible d'identifier d'effet compatibilisant sur les mélanges irradiés en présence de monomères photo-réactifs (chapitre 3 paragraphes 3.2.5 et 3.2.6), les morphologies des mélanges vieilliss ne présentent pas de décohésions nettes entre les phases de polyesters comme dans le cas de mélange 80/20. Cette observation peut être justifiée en partie par le fait que les matériaux vieilliss n'ont subi que 48h de test hygrothermique (les échantillons qui ont été vieilliss davantage sont trop fragiles pour être cryofracturés pour observation). Il se pourrait donc qu'en plus des réticulations au sein des deux polyesters, des réactions interfaciales de compatibilisation puissent avoir lieu lors de la préparation des échantillons. Cependant, cette hypothèse sur la compatibilisation du mélange n'est pas appuyée par les valeurs de résistance en traction initiale des mélanges, ni par la résistance au vieillissement de ces derniers.

III.3.3.5. Conclusion

L'étude de l'effet de monomères photo-réactifs ainsi que de l'irradiation gamma sur l'évolution des propriétés lors du vieillissement d'un mélange PLA/PeCL a permis de mettre en avant que tous les mélanges étudiés possèdent une durée d'utilisation plus courte que le mélange vierge. Les prises d'eau des échantillons pré-irradiés sont significativement plus fortes alors que celle des échantillons post-irradiés est assez identique à celle du mélange vierge. La chute des propriétés mécaniques des mélanges pré-irradiés, est également plus prononcée que celle du mélange vierge. Bien que la résilience initiale du mélange post-irradié soit améliorée, la cinétique de dégradation de cette propriété est identique à celle du mélange vierge. Le phénomène de recuit du PLA au cours du vieillissement, observé en DSC est cependant moins prononcé pour les échantillons post-irradiés. En conclusion, l'obtention de réticulations via l'utilisation de rayons gamma dans un mélange de polyesters n'a pas permis d'amélioration de l'évolution des propriétés en vieillissement. Cependant, cette approche n'avait jamais été rapportée à ce jour.

IV. Conclusion générale

L'étude du vieillissement hygrothermique des matériaux à base de PLA permet d'évaluer la tenue dans le temps des propriétés mécaniques de ces matériaux. Différentes voies de modification de la tenue de ces propriétés sont comparées : la réticulation (via l'incorporation d'agents de polycondensation ou de monomères photo-réactifs) et les mélanges de polymères.

L'additivition au PLA d'agents de polycondensation a entraîné des taux d'absorption d'eau plus importants alors que la tenue de leurs propriétés a pu être améliorée dans le cas de l'utilisation du SMGA. Cette observation est reliée à la présence de réticulations au sein du matériau sans pour autant que les phénomènes d'absorption d'eau soient totalement compris. Le PMAH n'apporte pas d'amélioration, ce qui peut être relié en partie à la nature chimique des groupements réactifs mis en jeu. L'irradiation sous rayonnement gamma de mélanges PLA/monomère photo-réactif, permet d'obtenir des matériaux ayant différents taux de réticulation, selon le mode de conditionnement au moment de l'irradiation, le taux de monomère et la dose d'irradiation. Ces matériaux sont très peu ductiles et leurs prises d'eau sont plus élevées que celle du PLA. Ces comportements sont associés à la coexistence de réticulations et de dégradations. De plus, la perte des propriétés mécaniques de ces matériaux est plus importante que celle du PLA. Leurs durées de vie dans ces conditions de vieillissement sont plus courtes.

Le mélange d'un modifiant au choc au PLA a montré une amélioration des propriétés initiales par rapport au PLA. Les propriétés mécaniques obtenues résistent moins bien au vieillissement hygrothermique. Ce résultat a été relié à la faible compatibilité de ces mélanges.

L'étude des mélanges non compatibilisés PBS/PLA et PLA/PeCL a montré que ces mélanges de polymère présentent des propriétés faibles en vieillissement. Dans le cas des mélanges PLA/PBS m:m 40/60, la résilience initiale est largement améliorée par rapport à celle du PLA. Cependant, la perte des propriétés au cours du vieillissement est très rapide. La constante d'hydrolyse du PLA pur en vieillissement hygrothermiquement à 65 °C a pu être déterminée ainsi que celle du PBS pur ce qui n'avait pas été rapporté à ce jour à notre connaissance. Dans le cas des mélanges PLA/PeCL m:m 80/20, les résultats sont très similaires à ceux du PLA pur.

Deux voies d'amélioration des propriétés du mélange PLA/PeCL m:m 80/20 ont été testées, l'utilisation d'agents de polycondensation et la réticulation sous rayons gamma. Les mélanges PLA/PeCL à base d'agent de polycondensation ont montré que cette approche peut avoir un potentiel intéressant. Bien que les taux d'absorption d'eau soient plus importants pour ces mélanges que pour le mélange PLA/PeCL vierge, la durée de vie des matériaux est sensiblement améliorée en particulier en présence de SMGA. Par ailleurs, la caractérisation de mélanges irradiés sous rayons gamma en présence de monomères photosensibles, a permis de

mettre en avant une diminution de la résistance au vieillissement, contrairement à ce qui était recherché.

En ouverture, la complexité des relations entre absorption d'eau et perte des propriétés mécaniques nécessite l'utilisation de techniques de caractérisations complémentaires. Il serait intéressant d'étudier la perte de matière par élution durant le test hygrothermique. La caractérisation systématique des masses molaires moyennes des échantillons à cœur et en surface permettrait également de pouvoir éventuellement mieux appréhender les relations existant entre absorption d'eau et hydrolyse. Dans le cas des mélanges de polymères, des mesures RMN permettraient également de pallier au souci de superposition des pics d'élution en CES. Enfin, l'utilisation d'une cellule de perméabilité serait tout à fait intéressante de façon à pouvoir avoir accès aux caractéristiques de diffusion, de perméabilité et de solubilité de l'eau dans ces matériaux.

