

**Etude du vieillissement
accéléré de mélanges à
base de polyesters
contrôle de la
fragmentation.**

Le but de cette partie est de pouvoir d'étudier la dégradation de polyesters aliphatiques afin d'une part, d'en limiter la dégradation en utilisation et, d'autre part, d'augmenter leur cinétique de fragmentation en fin de vie. Pour ce faire, l'étude se limite au PLA, ainsi qu'à plusieurs mélanges d'intérêt à base de modifiant au choc et d'agent de polycondensation, étudiés dans les chapitres précédents.

I. Cadre de l'étude et méthodologie

Cette étude a pour but de maîtriser la dégradation de polyesters aliphatiques et de leurs mélanges. L'accélération de la dégradation en fin de vie est une façon de permettre d'améliorer la dégradabilité des polyesters aliphatiques étudiés, en diminuant la durée de la phase de fragmentation (qui correspond à la phase préliminaire de la biodégradation) tout en assurant un maintien de leurs propriétés au cours de leur utilisation en service.

La possibilité de déclencher la cinétique de dégradation des polyesters compostables, tels que le PLA par additivation a déjà été traitée (Tsuji, 2005; Sakai, 2001). Cependant, l'augmentation de la cinétique de dégradation de mélanges à base de PLA incorporant des modifiants au choc ou des agents de polycondensation, n'a pas été rapporté dans la littérature.

Dans cette étude, les échantillons étudiés sont sous forme de films, réalisés par calandrage. Le choix de travailler sur des films se justifie par le fait que la PLA, pourtant transparent aux rayons UV, est mélangé ici à divers polymères (acryliques, ...), qui absorbent les rayons UV et pour lesquels il faut travailler sur de faibles épaisseurs pour ne pas obtenir d'inhomogénéité de vieillissement.

Les effets de plusieurs paramètres, sur la variation des propriétés mécaniques et des masses molaires moyennes, sont étudiés :

- Le taux d'incorporation de complexes de métaux oxydants (appelés dans la suite catalyseurs d'oxydation)
- Le taux de modifiant au choc
- Le taux d'agent de polycondensation

Afin d'étudier l'influence de trois types de vieillissement (vieillissement thermique, photo-vieillissement et vieillissement hydrothermique), plusieurs types de caractérisation sont réalisées. La spectroscopie infrarouge permet de suivre le degré d'oxydation des matériaux. Les tests de traction, l'analyse par DSC et la chromatographie d'exclusion stérique (CES) permettent d'évaluer la perte des propriétés mécaniques, les modifications structurales et de

masses molaires respectivement au cours des différents vieillissements et pour les différents matériaux.

II. Matériaux et mise en oeuvre

II.1. Matériaux utilisés

Les matériaux étudiés sont le PLA vierge, les mélanges à base de PLA incorporant 1 et 3 % en masse de catalyseurs d'oxydation, notés MM-1 et MM-3. Par ailleurs, plusieurs mélanges d'intérêt sélectionnés à partir du chapitre 3 sont également testés pour lesquels 1% en masse de catalyseur d'oxydation a été incorporé : le mélange BSTR150-5, noté BSTR150-5-MM-1 et les mélanges notés PMAH-3-MM et PMAH-3-MM-1.

Le mélange maître à base de polyoléfines contenant des catalyseurs d'oxydation, noté MM, fourni par l'entreprise Symphony Plastics, est à base de polyéthylène basse densité et contient 0,56 % en masse d'additif oxydant ainsi que divers stabilisants. Le catalyseur d'oxydation est un complexe de manganèse. Le mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation, est validé OECD 208 et remplit les critères des tests d'écotoxicité à court terme issus des normes de compostage actuellement en vigueur, (ainsi que ceux relatifs au contact alimentaire et à la directive REACH). Quoiqu'il en soit, l'intérêt de l'additivation, dans des polymères compostables, de mélanges maîtres à base de polyoléfines contenant des catalyseurs d'oxydation, ne peut être pleinement justifié que par une étude écotoxicologique complète.

II.2. Caractérisation des matériaux avant vieillissement

II.2.1. Masses molaire moyennes

La baisse de viscosité en fondu qualitative observée pour les matériaux à base de PLA contenant du MM, semble indiquer que ces derniers subissent une dégradation lors de la mise en oeuvre. La littérature sur les polyoléfines suggère que l'existence d'une dégradation, significative dès l'étape de mise en oeuvre, puisse être le signe de l'amorçage d'une réaction d'oxodégradation en chaîne (*Scott, 2000*). Afin de vérifier cette hypothèse, des caractérisations des échantillons ont été réalisées par CES après calandrage et après 6 mois de stockage à l'air à 25 °C. Le Tableau V.1 donne les valeurs des masses molaires moyennes en

nombre et des indices de polymolécularité pour le PLA et les mélanges MM-1 et MM-3. Les résultats montrent que ces grandeurs ne varient pas significativement au cours du temps.

II.2.2. Propriétés mécaniques

Les caractérisations mécaniques de ces échantillons, après plusieurs mois de stockage, ont montré que les propriétés mécaniques en traction restent inchangées (résultats non présentés).

Ainsi, les valeurs de masses molaires moyennes en nombre, dans le cas des vieillissements accélérés, réalisés dès les premières semaines suivant l'étape de mise en œuvre, doivent être exclusivement reliées à ces vieillissements.

Cependant, rien n'exclut que les matériaux ne sont déjà soumis à une réaction d'oxodégradation en chaîne dont la cinétique serait très faible à 25°C. Pour conclure, des mesures pour des temps plus longs (12 mois) devraient permettre de confirmer cette hypothèse.

Tableau V.1 Paramètres CES avant vieillissement et après 6 mois de stockage à température ambiante à l'air libre/CES (eq. PS THF, 25 °C) .

	Après calandrage		6 mois plus tard	
	M _n	I	M _n	I
PLA	82800	1,98	79900	1,76
MM-1	71790	1,95	86600	1,57
MM-3	61250	1,99	63647	1,77

III. Vieillissement thermique, photo-vieillissement et vieillissement hydrolytique de films à base de PLA

III.1. Introduction

Trois types de vieillissements sont réalisés : un vieillissement thermique, ($T = 65$ °C), un vieillissement photochimique accéléré à sec, ($T = 65$ °C) et un vieillissement photochimique accéléré humide ($T_{\text{air}} = 60$ °C, $T_{\text{eau}} = 40$ °C).

Dans tous les cas de vieillissement, un suivi au cours du temps a été effectué :

- Jusqu'à 2000 h pour le vieillissement thermique
- Jusqu'à 2000 h pour le photo-vieillissement sec
- Jusqu'à 1600 h pour le photo-vieillissement humide

III.2. Vieillissement thermique

Les vieillissements thermiques réalisés en étuve ont plusieurs intérêts. D'une part, il est possible d'envisager pouvoir décomposer les vieillissements photochimiques accélérés secs et humides. De plus, il est intéressant d'étudier la dégradation thermique afin de vérifier si le phénomène d'oxodégradation peut être activé thermiquement (vers 65 °C) pour le PLA additivé de catalyseurs d'oxydation, ce qui présente un intérêt concernant la gestion de fin de vie des polyesters aliphatiques.

Les énergies nécessaires à l'amorçage du phénomène d'oxodégradation sont normalement supérieures à celles pouvant être obtenues thermiquement. En effet, la littérature rapporte principalement le déclenchement des réactions d'oxodégradation par irradiation UV (*Scott, 2000*). En outre, les températures utilisées lors des vieillissements accélérés jouent le rôle de simples catalyseurs du phénomène de dégradation en chaîne (*Scott, 2000*). Cependant, certaines références étudiant des polyoléfines additivées de catalyseurs d'oxydations, rapportent une catalyse du vieillissement dès 60 °C (*Johnson, 1993*).

Concernant l'intérêt de la gestion de fin de vie des polyesters aliphatiques, il faut noter que ces matériaux sont actuellement destinés à être compostés dans des composteurs industriels où les températures peuvent atteindre 65 °C. Ainsi, si les catalyseurs oxydants sont actifs à ces températures, les cinétiques de dégradation globales peuvent être augmentées.

III.2.1. Vieillissement thermique du PLA et de mélanges PLA / mélange maître à base de catalyseur oxydant

III.2.1.1. Evolution des propriétés mécaniques

Les variations des élongations à la rupture sont rapportées dans la Figure V.1. Les résultats montrent que les élongations initiales mesurées sont très différentes de celles obtenues dans le chapitre 3 sur les barres haltères, en raison des différences d'épaisseurs entre ces échantillons (4 mm contre 150 μm ici). Le PLA a une élongation à la rupture plus faible que le mélange MM-3, elle-même plus faible que celle de l'échantillon MM-1. Quatre causes à ces variations peuvent être a priori identifiées, afin d'expliquer ces différences : la géométrie des films, leur degré de dégradation initial, la présence de LDPE dans les mélanges et le mode de préparation des éprouvettes. Même si les films n'ont pas tous la même épaisseur (170 μm pour le PLA vierge contre 150 μm pour le mélange MM-1), ces faibles variations d'épaisseur ne peuvent justifier les variations d'élongation mesurées. Bien que la température de mise en œuvre du PLA est plus élevée que celle des mélanges (180 °C pour le PLA vierge contre 160 °C pour le MM-1), les mesures des masses molaires (paragraphe 2.2.1) montrent que ce sont les matériaux les plus dégradés qui ont des plus grandes élongations. La présence de polyéthylène dans les mélanges est susceptible d'améliorer l'élongation à la rupture. Cependant, les quantités de LPDE sont assez faibles. De plus, ce polymère est immiscible dans le PLA. Enfin, la phase de préparation des éprouvettes, à l'aide d'un emporte pièce, induit des contraintes sur l'échantillon de PLA vierge (présence de traces blanches sur le film) et peut être à l'origine des évolutions observées. Ces contraintes pourraient faire office de points de rupture lors du test de traction expliquant ainsi la faible élongation du PLA pur.

Lors du vieillissement du PLA, aucune variation significative d'élongation à la rupture n'est observée, et ce malgré l'augmentation de cristallinité rapportée dans la Figure V.2. Pour les mélanges PLA/MM, l'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement ne permet pas de conclure sur l'effet des catalyseurs d'oxydations. En effet, l'élongation à la rupture des mélanges MM-3 et MM-1 diminue en fonction du temps de vieillissement. Cependant, les écarts types sont très importants.

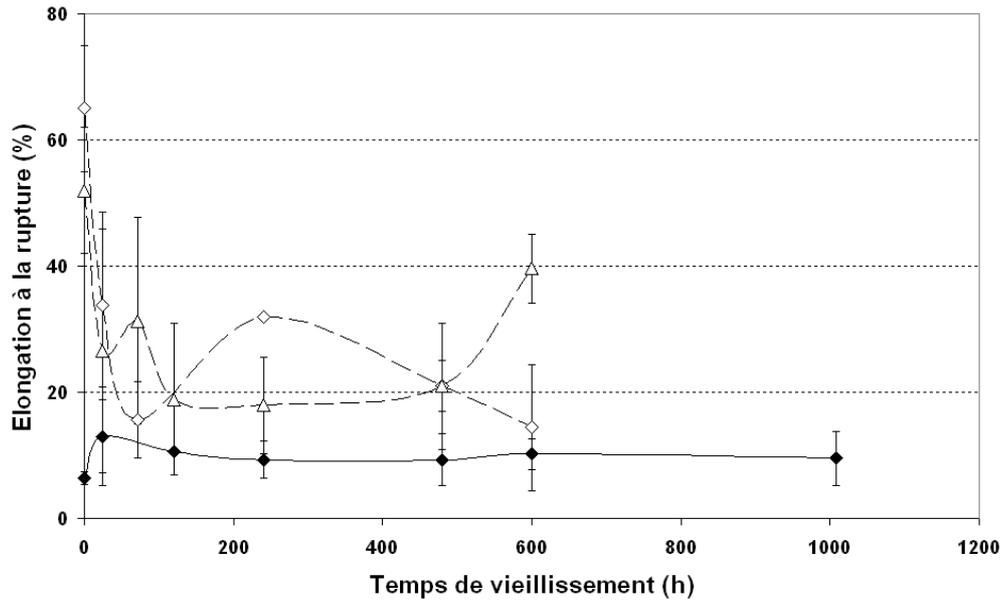


Figure V.1 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique, (◆) PLA; (◇) MM-1; (△) MM-3

III.2.1.2. Evolution des taux de cristallinité

L'évolution du taux de cristallinité (Figure V.2) montre une augmentation de 10 à 15 % pour les faibles temps de vieillissement, suivi d'un plateau. Cette tendance peut être attribuée au recuit du PLA durant le test de vieillissement.

Les taux de cristallinité du mélange MM-3 sont plus élevés, de 5 %, que ceux du PLA pur. Cette observation peut être reliée à la forte baisse de masse molaire moyenne des mélanges PLA/MM, en fonction du temps de vieillissement. Ceci suggère une plus grande aptitude à cristalliser (par chimi-cristallisation).

III.2.1.3. Evolution des masses molaires moyennes

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre, en fonction du temps de vieillissement, est rapportée dans la Figure V.3 et le Tableau V.2. Les masses molaires initiales des échantillons baissent considérablement en fonction du taux d'incorporation de catalyseurs d'oxydation. Ceci semble indiquer que la présence seule de catalyseurs d'oxydation entraîne une dégradation du PLA, dès l'étape de mise en œuvre.

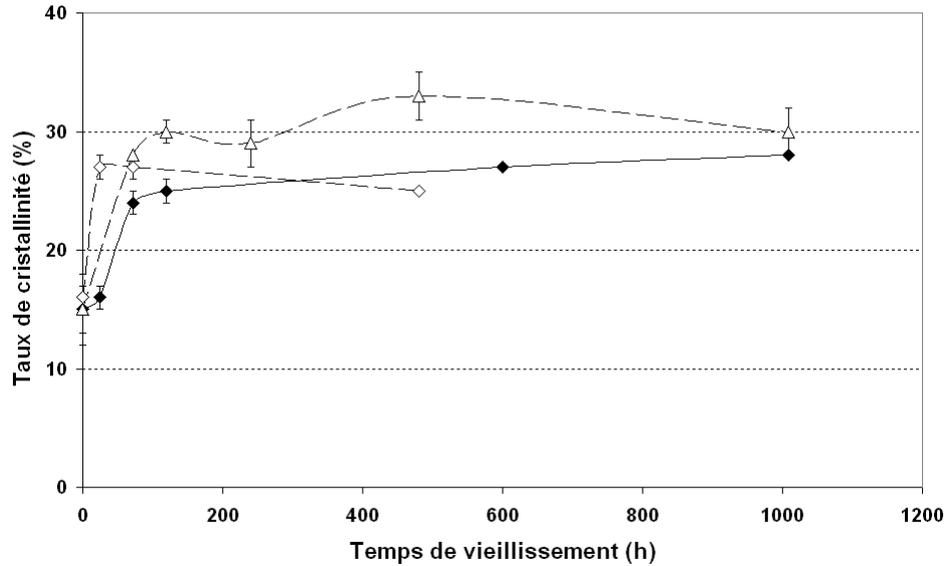


Figure V.2 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

Cette observation est à rapprocher de la baisse de viscosité à l'état fondu observée lors de la mise en œuvre par calandrage : les mélanges ont une viscosité plus basse que le PLA vierge. Cette dégradation est fonction du taux d'incorporation de catalyseur d'oxydation. Ceci a déjà été rapporté dans le cas de certaines polyoléfines (*Scott, 2000*) et pourrait être pallié par l'incorporation de stabilisants adaptés aux polyesters.

L'évolution en fonction du vieillissement montre de faibles diminutions. Cependant, ces variations des masses molaires moyennes (en équivalents PS) suivent des cinétiques d'ordre 1, avec de bons coefficients de corrélation ($k = 1,94 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ pour le PLA vierge). Les constantes montrent un effet significatif des catalyseurs d'oxydation. Les incorporations de 1 et 3 % en masse permettent d'augmenter la constante de dégradation de 230 et 390 %, respectivement. En outre, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupure de chaînes, en fonction du vieillissement thermique, est caractérisée par une constante de $0,28 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ selon un coefficient de corrélation de 0,84. Cette valeur est à rapprocher des résultats du chapitre 4, sur l'hydrolyse en conditions hygrothermique ($k = 5,85 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$), et permet d'évaluer la composante de l'hydrolyse pure à $5,57 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$.

Par ailleurs, une faible dégradation est observée aussi bien pour le PLA que pour les mélanges PLA/MM, à 65 °C. Ces variations n'impliquent pas une diminution du domaine d'application de ces matériaux, dont le maintien des propriétés (mécaniques entre autres), au cours du temps, est recherché.

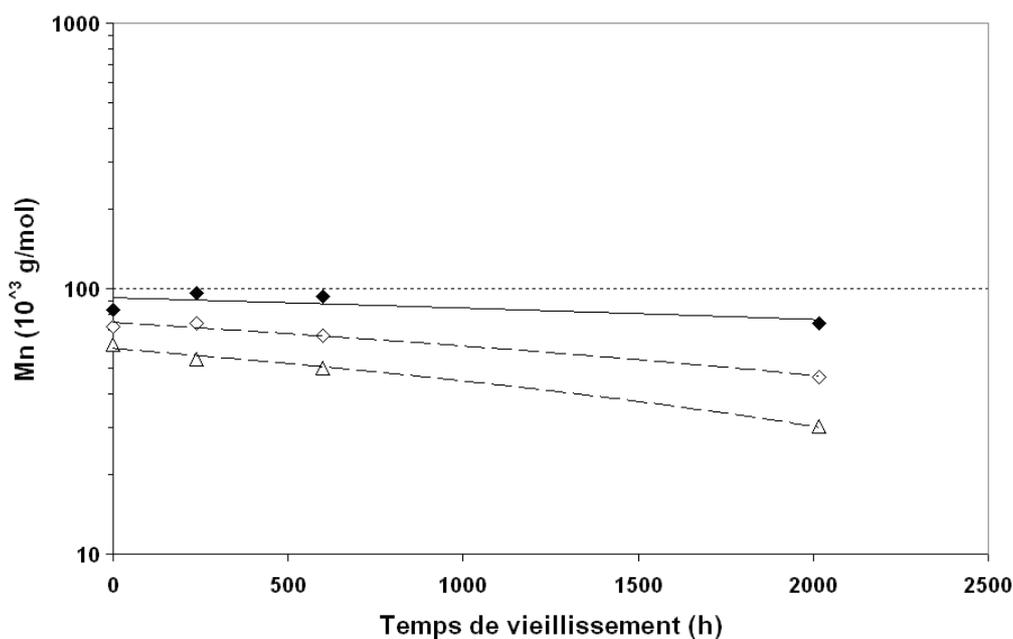


Figure V.3 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de vieillissement thermique (◆) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

Tableau V.2 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement thermique pour le PLA, le MM-1 et le MM-3

Matériaux	Constante (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	Coefficient de corrélacion
PLA	0,00194	0,87
MM-1	0,0065	0,97
MM-3	0,0095	0,99

III.2.1.4. Résultats versus littérature

L'étude de la dégradation thermique du PLA, vers 60 °C, a été peu traitée dans la littérature. En revanche, de nombreuses références étudient sa dégradation thermique à l'état fondu. Ces dernières rapportent des modèles cinétiques d'ordre 1 et des vitesses de l'ordre de 0,1.10⁻⁶ s⁻¹ (Gupta, 1982 ; Wachsen, 1997).

Ho et al. étudient le vieillissement de films de PLA commerciaux (Cargill-Dow et Chronopol) de 155 000, 140 000 et 77 000 Da (Ho, 1999-a). Les conditions de vieillissement sont une température de 55 °C, une humidité relative de 10%. Cependant, l'épaisseur des films n'est pas donnée (Ho, 1999-a). Les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des cinétiques, en fonction de la masse molaire moyenne en poids de l'ordre de $0,049$ à $0,079 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,97). Cela est très proche des valeurs calculées pour les mélanges PLA/MM.

De nombreuses études ont en revanche étudié la dégradation de polyoléfines en présence de métaux oxydants, rapportant des cinétiques pouvant aller jusqu'à $19 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 55 °C (Jonhson, 1993).

III.2.1.5. Conclusion

Le vieillissement thermique à 65 °C de films de PLA et de PLA/MM montrent que les taux de cristallinité augmentent en fonction du vieillissement jusqu'à atteindre un plateau (à deux taux de 1 et 3% en masse de catalyseurs d'oxydation). Les valeurs maximales sont atteintes pour le mélange MM-3.

Les cinétiques de vieillissement sont assez lentes mais peuvent être mesurées en fonction des variations des masses molaires moyennes. Les constantes cinétiques du premier ordre décrivant la dégradation des mélanges, montrent un effet significatif des catalyseurs d'oxydation. Les incorporations de 1 et 3 % en masse de MM permettent d'augmenter la constante de dégradation de 230 et 390 % respectivement.

Dans le cas du PLA, l'étape de mise en œuvre engendre une dégradation du polymère, via la combinaison de temps de séjours et de températures trop élevés. Cependant, la littérature rapporte que ce problème peut être résolu par l'optimisation du ratio anti-oxydants/catalyseurs d'oxydation.

Ces résultats permettent d'envisager d'incorporer des additifs faiblement fragmentables à du PLA afin d'en améliorer les propriétés initiales. Ceci se fait tout en conservant un taux de fragmentation global identique à celui du PLA vierge à l'aide de catalyseurs d'oxydation.

III.2.2. Vieillissement thermique de mélanges PLA / modifiant au choc et PLA / agent de polycondensation

III.2.2.1. Vieillissement thermique des mélanges PLA contenant des modifiants au choc

III.2.2.1.1. Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution de l'élongation à la rupture est représentée dans la Figure V.4. Les films BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1 présentent des élongations à la rupture, initiales, supérieures à celles du PLA pur comme rapporté par la littérature (*Murariu, 2007; Murariu 2008*). A la vue des écarts types, les valeurs des élongations à la rupture des mélanges BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1 ne sont pas statistiquement différentes (Figure V.4). De plus, aucune variation significative de l'élongation à la rupture en fonction du taux d'incorporation de MM n'est observée, contrairement aux mélanges PLA/MM. Cette observation suggère que la dégradation lors de la mise en œuvre, en présence de MM, des mélanges contenant du BSTR150 est moindre que celle du PLA vierge, ce qui ne peut être confirmé par CES.

L'élongation à la rupture des mélanges chute très rapidement en fonction du temps de vieillissement et devient très proche de celle du PLA, dès les premières heures de vieillissement.

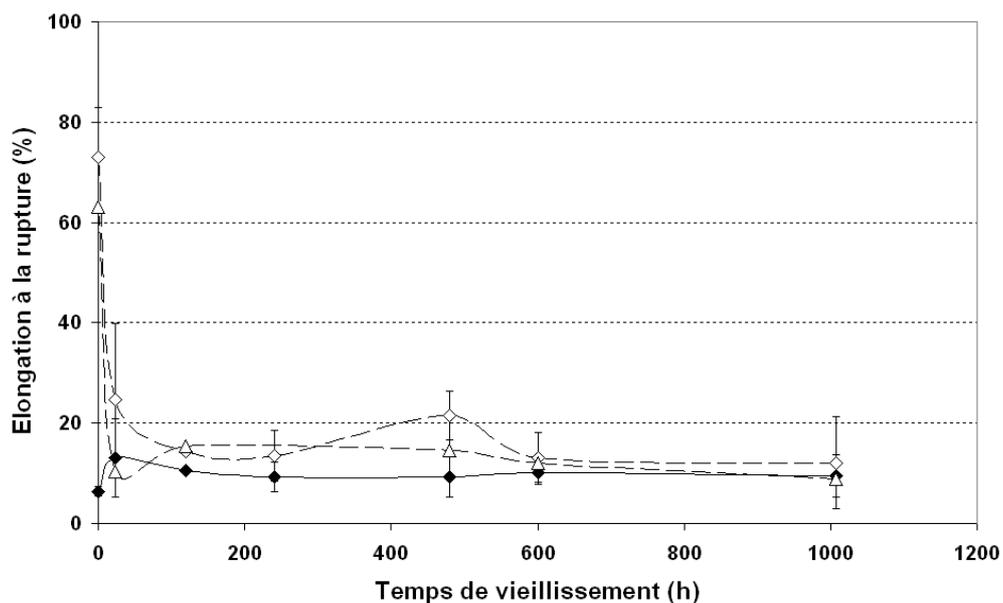


Figure V.4 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5 ; (Δ) BSTR150-5-MM-1

III.2.2.1.2. Evolution des taux de cristallinité

La variation des taux de cristallinité (Figure V.5) montre que les cristallinités augmentent pour tous les échantillons en fonction du temps de vieillissement. Les résultats ne montrent pas de différences significatives entre les mélanges et le PLA pur, pouvant justifier de l'évolution des élongations à la rupture. Cela suggère que seule la dégradation influence l'élongation à la rupture des mélanges à base de BSTR150 au cours du vieillissement.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux observés pour les mélanges PLA/MM, dont le taux de cristallinité est légèrement augmenté en fonction de la fraction massique de MM. Ce résultat pourrait être relié aux faibles dégradations initiales des mélanges à base de BSTR150.

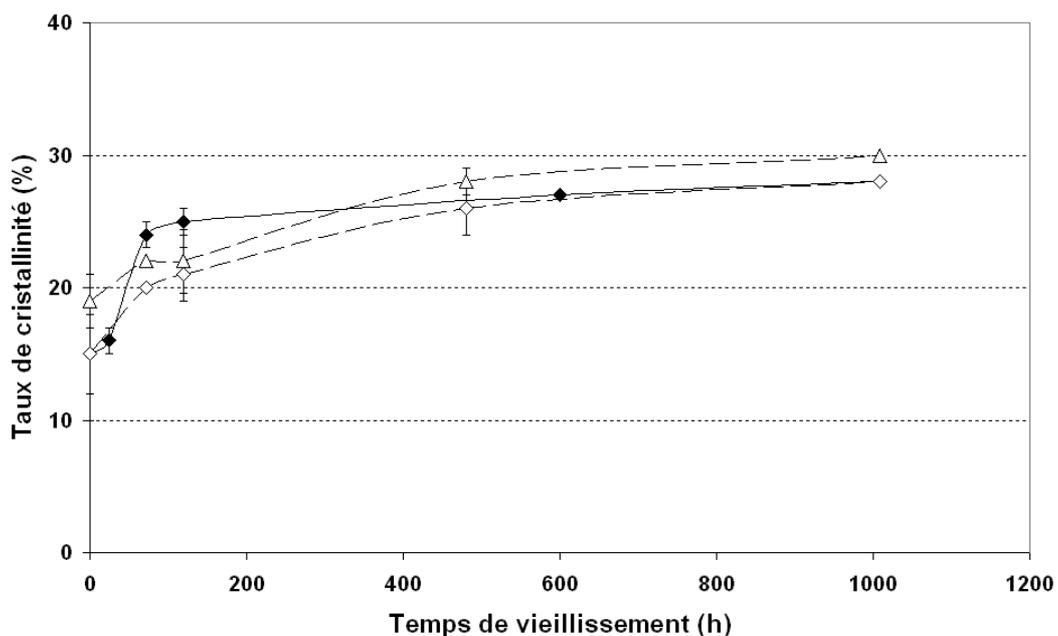


Figure V.5 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement thermique, (♦) PLA; (◇) BSTR150-5 ; (Δ) BSTR150-5-MM-1

III.2.2.1.3. Evolution des masses molaires moyennes

Dans la mesure où il n'a pas été possible de séparer le PLA du BSTR150, à l'aide de techniques de fractionnement, et qu'un seul pic d'éluion est observé en CES, la masse molaire moyenne en nombre du PLA n'est pas accessible. L'évolution de la masse molaire

moyenne en nombre du mélange, composé à 95% en masse de PLA, est donnée dans la Figure V.6.

L'évolution des masses molaires moyennes, en fonction du temps de vieillissement (Figure 6), montre que le mélange BSTR150-5 se dégrade légèrement plus rapidement que le PLA. Cela peut être relié à la nature chimique du BSTR150 ou à un artéfact de mesure relié au fait que ces mélanges ne peuvent être séparés par extraction sélective avant d'être caractérisés par CES.

De plus, une baisse des masses molaires moyennes en présence de catalyseur d'oxydation est observée. Cela suggère qu'un phénomène de dégradation peut être dû à l'étape de mise en œuvre comme dans le cas du PLA.

Le Tableau V.3 présente les constantes de dégradation du mélange BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1 selon un modèle cinétique du premier ordre. La cinétique de dégradation du mélange BSTR150-5 est très proche de celle du mélange PLA/MM ($0,065 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ contre $0,061 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ respectivement).

Pour le mélange BSTR150-5-MM1, la cinétique de dégradation augmente de 100 % avec l'incorporation de 1 % en masse de MM. Ceci est inférieur au PLA pur dont l'augmentation de la constante de dégradation est de 230 % dans ces conditions.

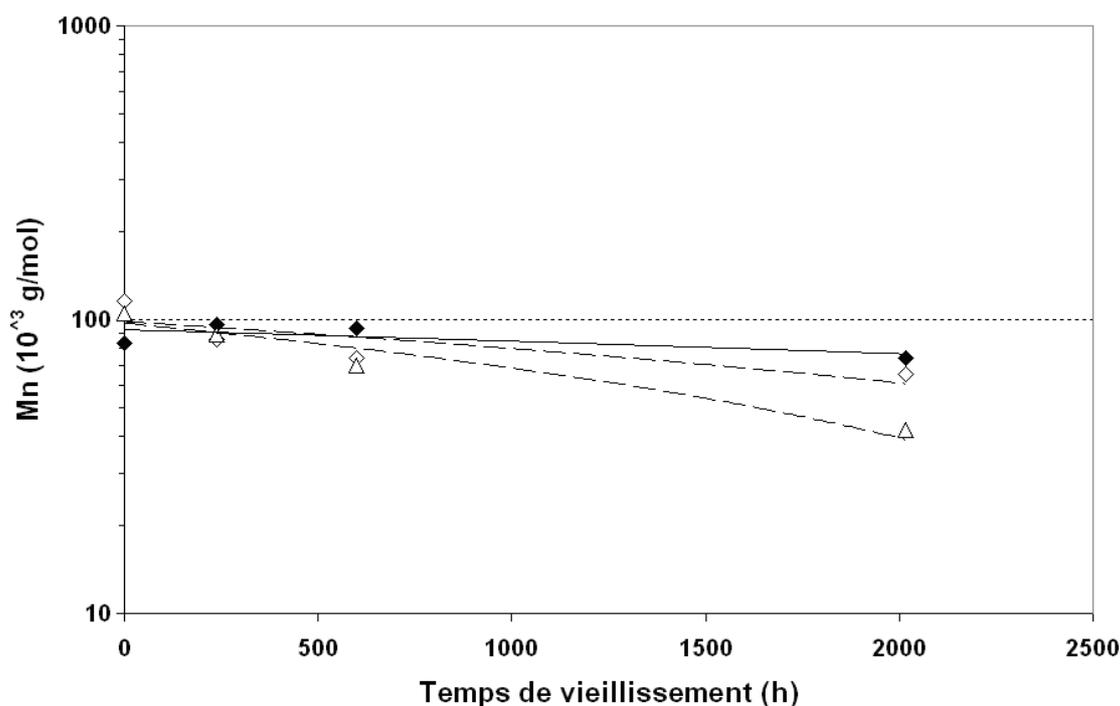


Figure V.6 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de vieillissement thermique (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (△) BSTR150-5-MM-1

Tableau V.3 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement thermique pour le PLA, BSTR150-5 et le BSTR150-5-MM-1

Matériaux	Constante (10^{-6} s^{-1})	Coefficient de corrélacion
PLA	0,00194	0,87
BSTR150-5	0,061	0,68
BSTR150-5-MM-1	0,122	0,98

III.2.2.1.4. Conclusion

Après vieillissement thermique à 65 °C des mélanges à base de modifiant au choc, des cinétiques de dégradation supérieures pour les mélanges à base de BSTR150, par rapport au PLA vierge ont été observées.

L'effet des catalyseurs d'oxydation est mis en évidence au niveau des diminutions des masses molaires ainsi que par l'évolution de l'élongation à la rupture au cours du vieillissement. Bien que la cinétique de dégradation soit plus haute pour les mélanges à base de BSTR150, les mélanges à base de PLA sont plus sensibles à l'incorporation de catalyseur d'oxydation. Ces résultats montrent que le BSTR150 est sensible à la fois au vieillissement thermique et aux catalyseurs d'oxydation.

III.2.2.2. Vieillissement thermique des mélanges PLA contenant des agents de polycondensation

III.2.2.2.1. Evolution des propriétés mécaniques

L'évolution de l'élongation à la rupture (Figure V.7) montre que les mélanges contenant du PMAH ont une élongation à la rupture initiale plus importante que celle du PLA pur. Ces résultats complètent ceux obtenus dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.1). L'élongation à la rupture passe de 7 % pour le PLA pur, à 18 % pour les mélanges PMAH-3. Les échantillons à base de PMAH, étudiés dans le chapitre 3, n'ont pas présenté d'augmentation de leurs élongations à la rupture. Cette observation peut-être reliée au fait que l'élongation de films est souvent plus sensible que celle de pièces massives telles que des haltères de traction

de 4 mm d'épaisseur (de type ISO-A). Une autre hypothèse est de considérer que l'étape supplémentaire de calandrage des films permette une meilleure réaction entre les groupements anhydride maléique du PMAH et les groupements hydroxyle terminaux du PLA, ce qui semble être confirmé par les mesures de CES (Figure V.9).

L'évolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement présente des écarts types importants (Figure V.7). Cela peut être relié à la présence de petits défauts à la surface des films issus de l'étape de préparation des éprouvettes, à l'aide d'un emporte pièce. Lors du vieillissement, aucune variation significative n'est observée, en présence de catalyseurs d'oxydation.

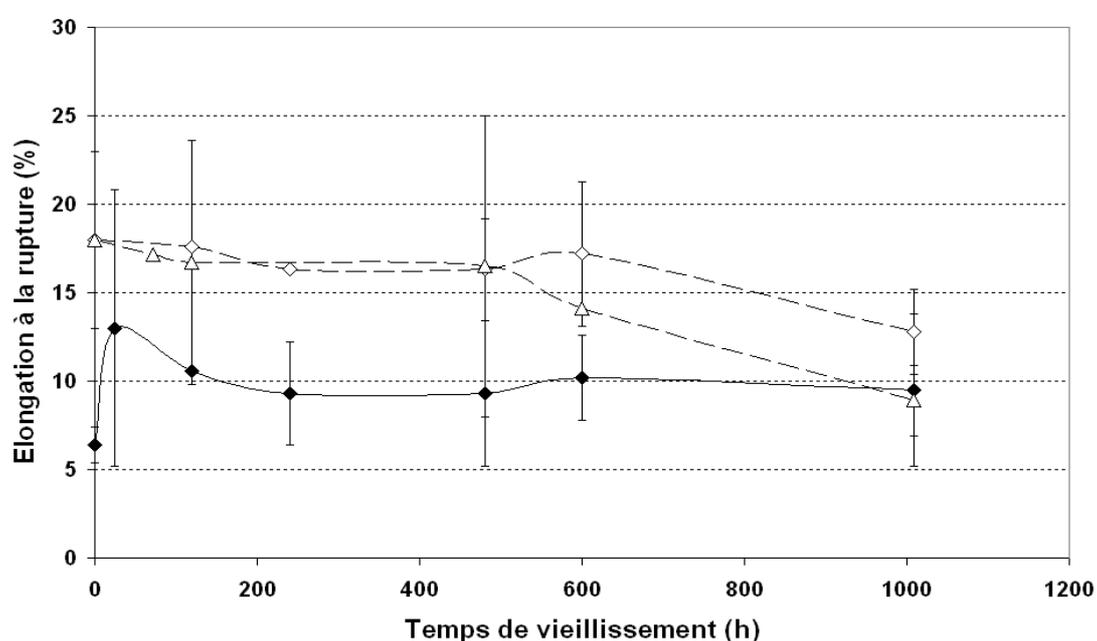


Figure V.7 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de vieillissement thermique, (◆) PLA; (◇) PMAH-3 ; (△) PMAH-3-MM-1

III.2.2.2.2. Evolution des taux de cristallinité

L'évolution du taux de cristallinité est décrite dans la Figure V.8. Le faible taux de cristallinité initial des mélanges contenant du PMAH peut être relié à la réticulation du PLA par le PMAH. Cependant, cette hypothèse va à l'encontre de ce qui est observé dans le chapitre 3 (paragraphe 3.1.1) avec les barres de traction. Cette différence peut être liée au fait que l'étape de calandrage utilisée pour la préparation des films peut permettre une meilleure réaction entre les groupements anhydride maléique du PMAH et les fonctions hydroxyle terminales du PLA que durant l'étape de d'injection des barres haltères.

L'évolution en fonction du vieillissement du taux de cristallinité des mélanges montre une sensible augmentation pour les trois échantillons. Cette augmentation est plus importante dans le cas des mélanges contenant du PMAH que pour le PLA pur. Aucun effet de la présence de catalyseur d'oxydation n'est observé. Tout comme pour le PLA où un palier est atteint vers 200 h de vieillissement, les mélanges à base de PMAH varient assez peu à partir de 500 h de vieillissement. Pour les plus longs temps de vieillissement, le taux de cristallinité des mélanges à base de PMAH est de 21 % et reste globalement inférieur à celui du PLA pur (29%).

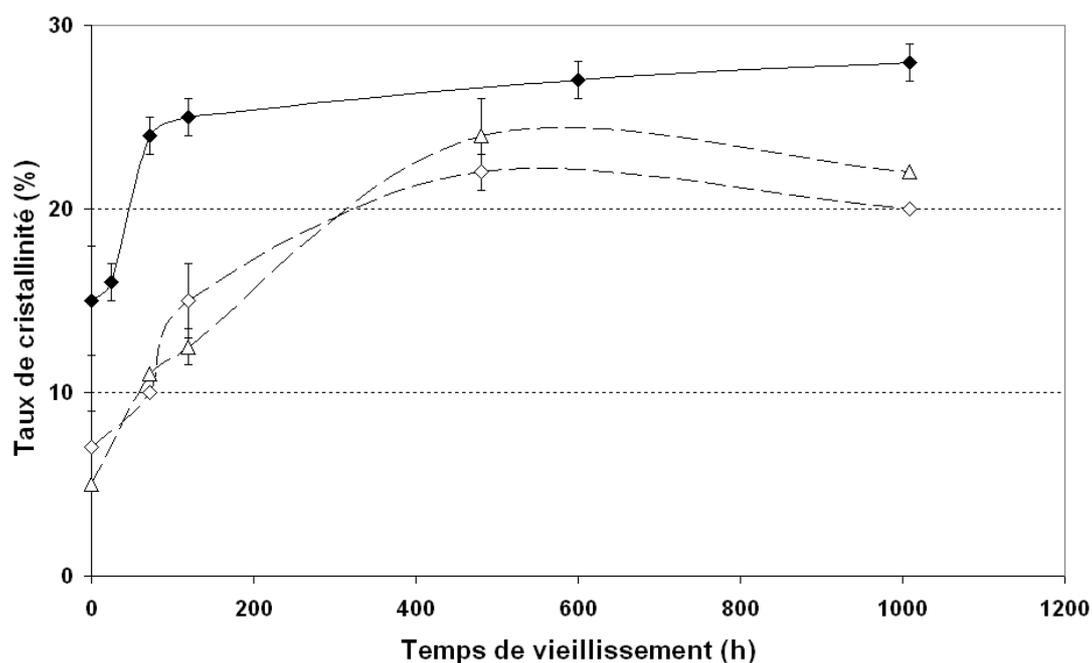


Figure V.8 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement thermique, (◆) PLA; (◇) PMAH-3 ; (△) PMAH-3-MM-1

III.2.2.2.3. Evolution des masses molaires moyennes

Il n'a pas été possible de séparer le PLA du PMAH, à l'aide de techniques de fractionnement. Ainsi, un seul pic d'élution est observé en CES. Quoiqu'il en soit, les masses molaires moyennes en nombre des mélanges PMAH-3 et PMAH-3-MM-1 sont données dans la Figure V.9 à titre indicatif. Le mélange PMAH-3 a une masse molaire moyenne en nombre initiale de 115 000 Da, plus élevée que celle du PLA pur (83 000 Da) et que celle du mélange PMAH-3-MM-1 (105 030 Da). Il semble que ces différences puissent être justifiées par l'effet de l'agent de polycondensation d'une part, et par celui d'une dégradation de la matrice lors de la mise en œuvre, en présence de MM, d'autre part.

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre est donnée dans la Figure V.9 et celui des constantes de vitesse de dégradation, selon un modèle cinétique du premier ordre, dans le Tableau V.4. La comparaison des masses molaires initiales suggère un allongement des chaînes de PLA par le PMAH. De plus, les indices de polymolécularité évoluent très peu, dans la mesure où les dégradations mises en jeu lors du vieillissement thermique restent assez faibles.

L'évolution des constantes de vitesse montre que les mélanges à base de PMAH sont plus sensibles au vieillissement thermique que le PLA ($k = 0,083 \cdot 10^{-6}$ contre $0,00194 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour le PLA). Cependant, l'effet du catalyseur d'oxydation est tout aussi significatif sur les mélanges à base de PMAH que sur le PLA pur (soit une augmentation de 200 % contre 230 % pour le PLA).

III.2.2.2.4. Conclusion

Les résultats des vieillissements thermiques à 65 °C semblent indiquer des cinétiques de dégradation supérieures pour les mélanges à base de PMAH, suggérant que ce dernier est plus sensible au vieillissement thermique que le PLA. L'évolution des taux de cristallinité en fonction du vieillissement montre que les mélanges contenant du PMAH cristallisent durant le vieillissement de façon assez comparable au PLA pur. Pourtant, le taux de cristallinité initiale des mélanges est inférieur à celui du PLA. L'effet des catalyseurs d'oxydation est mis en évidence au niveau des diminutions des masses molaires ainsi que par l'évolution de l'élongation à la rupture au cours du vieillissement. L'augmentation de la cinétique de dégradation est identique à celle des mélanges PLA/MM.

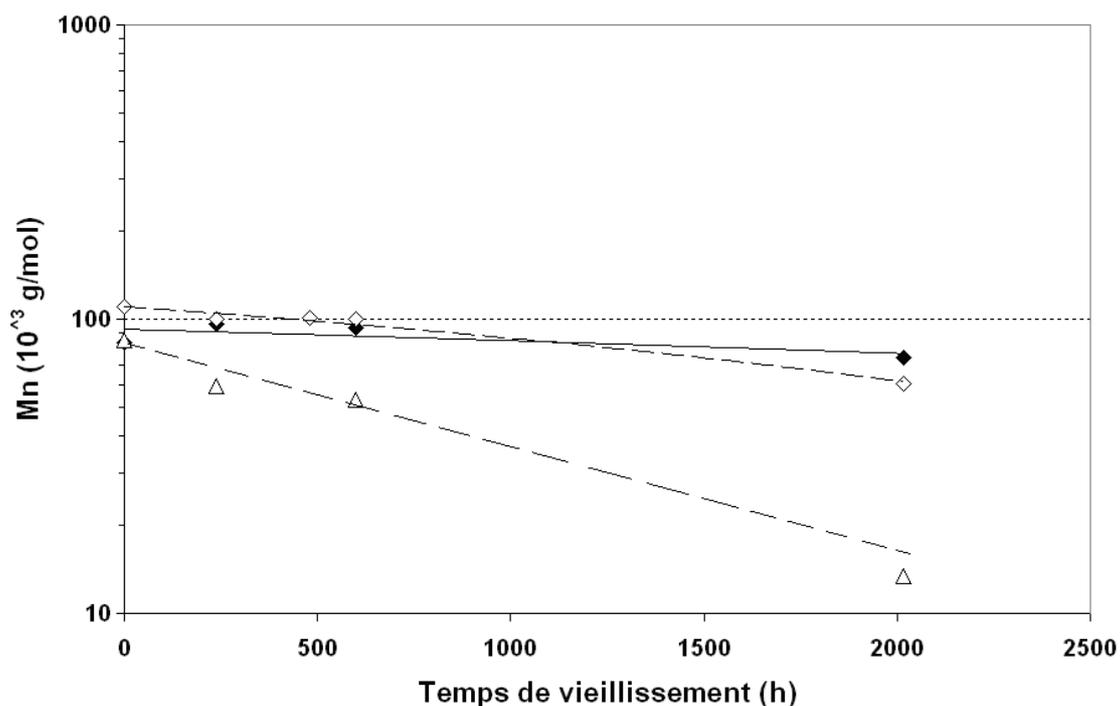


Figure V.9 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de vieillissement thermique (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1

Tableau V.4 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement thermique pour PLLA, PMAH-3 ; PMAH-3-MM-1

Matériaux	Constante (10^{-6} s^{-1})	Coefficient de corrélation
PLA	0,00194	0,87
PMAH-3	0,083	0,97
PMAH-3-MM-1	0,250	0,99

III.2.2.3. Conclusion sur le vieillissement thermique du PLA et des mélanges à base de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation

Les vitesses de dégradation thermiques sont comparées dans la Figure V.10 . Cette figure représente les constantes de vitesse, déterminées à partir des variations des masses molaires moyennes en nombre, en fonction du taux d'incorporation de MM dans le PLA et les mélanges BSTR150-5 et PMAH-3. Pour tous ces matériaux, les dégradations suivent un modèle cinétique d'ordre 1, avec des coefficients de corrélation élevés. Les constantes de vitesse initiales suggèrent que la présence de modifiant au choc ou d'agent de polycondensation, augmente significativement la cinétique de dégradation. Cela est assez contradictoire dans la mesure où la sensibilité du PLA à la dégradation thermique est supposée plus grande que celle du BSTR150 et du PMAH (*Wojnarowski, 2000*). En revanche, l'additivation de MM augmente la constante de vitesse de tous les mélanges de façon assez comparable. Pour un taux de 1 % en masse de MM, les constantes de vitesse sont augmentées de 230, 100 et 200 % pour le PLA, le mélange BSTR150-5 et le mélange PMAH-3 respectivement. Deux conclusions sont à retenir :

- D'une part les taux de dégradation des mélanges PLA/MM sont supérieurs à ceux du PLA vierge, ce qui peut présenter un intérêt au niveau de la dégradabilité de ces matériaux.
- D'autre part, la possibilité de dégrader des matériaux thermiquement permet d'envisager de développer des pièces massives, dont la fragmentation est contrôlable.

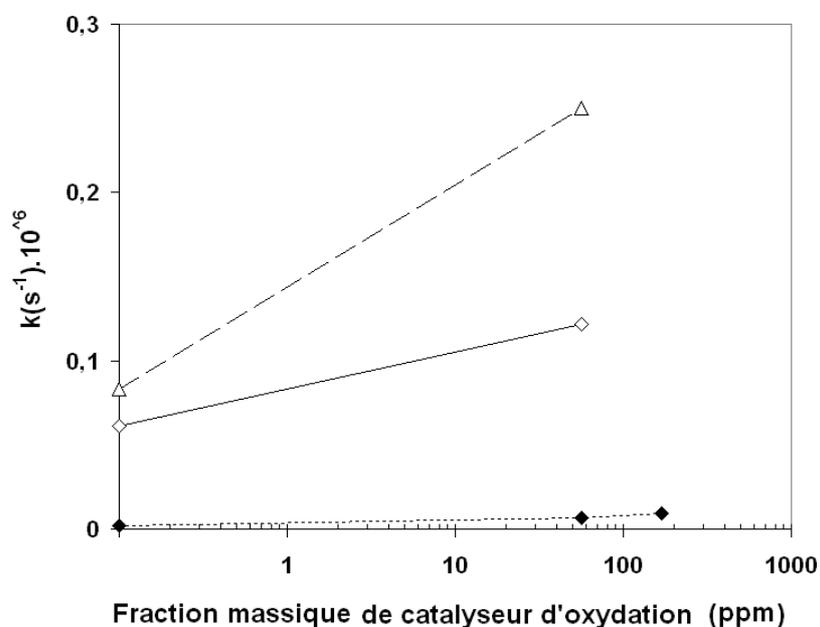


Figure V.10 : Constantes de vitesse d'oxydation thermique en fonction du taux de catalyseur d'oxydation (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (△) PMAH-3

III.3. Photo-vieillissement accéléré à sec

Les photo-vieillissements accélérés en conditions sèches, réalisés dans une chambre SEPAP, permettent de compléter les résultats obtenus en étuve, afin de se rapprocher de conditions de vieillissement en extérieur. Dans ces conditions, deux contraintes sont combinées : la température et le photo-vieillissement.

III.3.1. Photo-Vieillissement à sec du PLA vierge et de mélanges PLA/mélange maître à base de catalyseur d'oxydation

III.3.1.1. Evolution des propriétés mécaniques

Les élongations à la rupture du PLA pur et des mélanges diminuent en fonction du temps d'exposition aux rayons UV (Figure V.11). Au-delà de 500 h de vieillissement, cette diminution de l'élongation à la rupture devient importante. Cette observation est reliée aux effets combinés de l'augmentation du taux de cristallinité et de la baisse de masse molaire rapportée dans la Figure V.12 et la Figure V.13, respectivement. Par ailleurs, la vitesse de diminution de l'élongation à la rupture semble assez similaire pour les deux mélanges à base de MM.

III.3.1.2. Evolution des taux de cristallinité

Les différents matériaux ont des taux de cristallinité très proches tout au long du vieillissement (Figure V.12), avec toutefois une augmentation de celui-ci en fonction du taux de MM (+7 % à 480 h de vieillissement). De plus, ces taux de cristallinités augmentent de façon monotone en fonction du temps de vieillissement. Cependant, dans le cas du mélange MM-3, le taux de cristallinité évolue plus rapidement entre 120 h et 240 h. Dès 120 h de vieillissement, pour atteindre une valeur seuil de 30 %. Cette observation peut être expliquée par la cristallisation des oligomères issus de la dégradation (chimi-cristallisation).

III.3.1.3. Evolution des masses molaires moyennes

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (exprimées en équivalents PS) des trois matériaux étudiés en fonction du vieillissement, permet d'identifier une cinétique du premier ordre (Figure V.13) (Verdu, 2005). La constante de vitesse mesurée pour le PLA pur est de $0,26 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (avec un coefficient de corrélation de 0,92). La comparaison des cinétiques d'oxydation obtenues en fonction du taux d'additif (Tableau V.5) suggère que la vitesse de

dégradation augmente avec le taux de MM. En revanche, le faible coefficient de corrélation mesuré pour le mélange MM-3 peut être attribué à l'homogénéité de répartition du catalyseur d'oxydation dans le mélange (Scott, 2000).

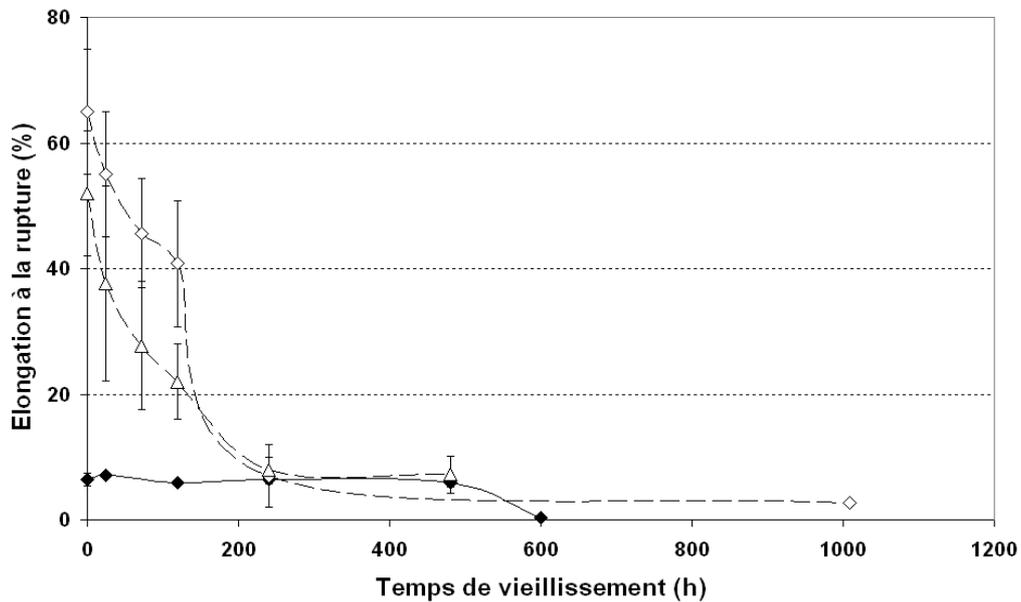


Figure V.11 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de photo-vieillessement à sec, (◆) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

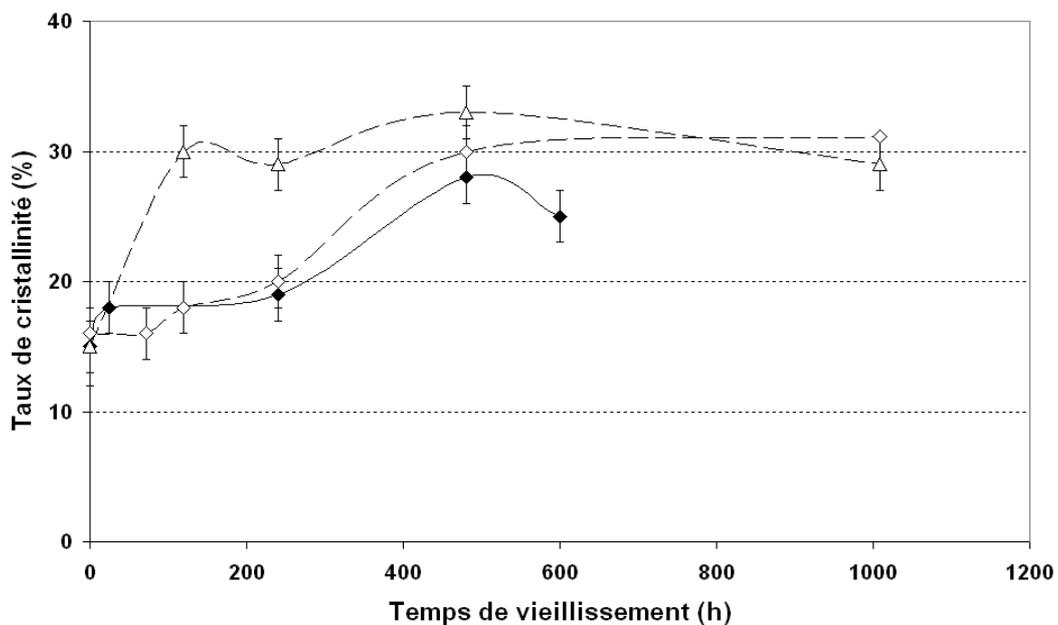


Figure V.12 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-vieillessement à sec, (◆) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

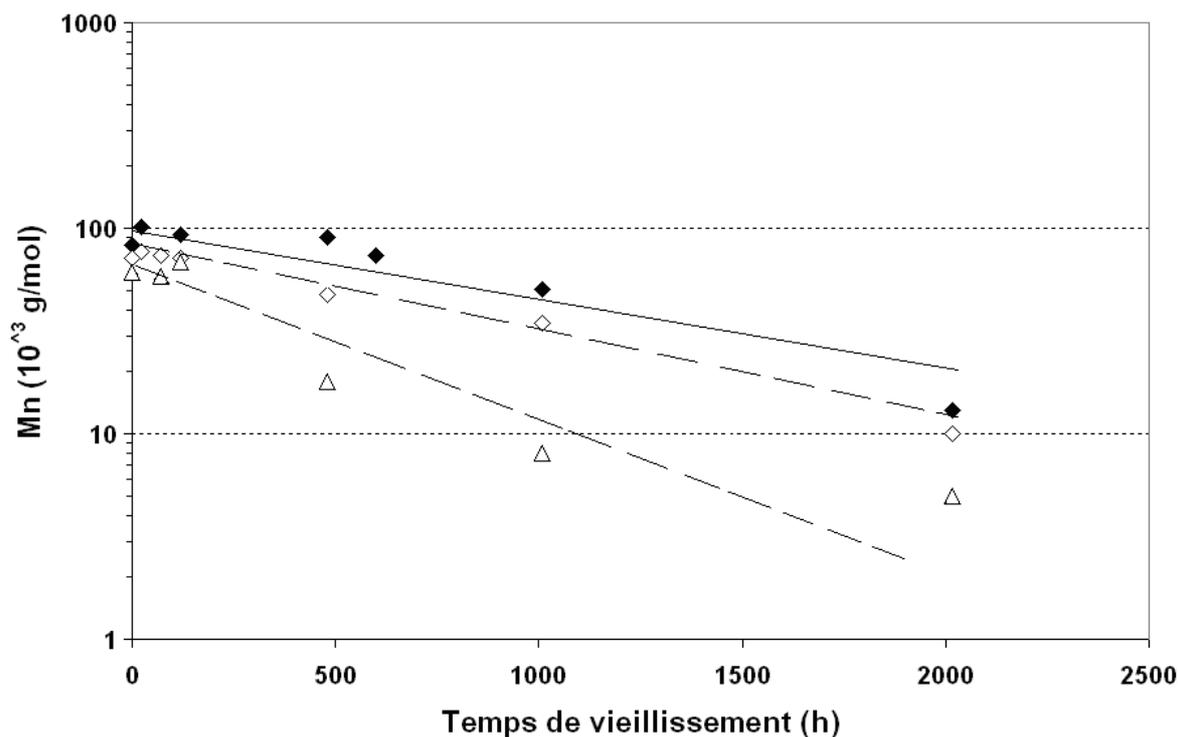


Figure V.13 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillessement à sec (♦) PLA; (◇) MM-1; (△) MM-3

Tableau V.5 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillessement pour le PLA, le MM-1 et le MM-3

Matériaux	k (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	Coefficient de corrélacion
PLA	0,268	0,92
MM-1	0,274	0,99
MM-3	0,581	0,87

En outre, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupure de chaînes, en fonction du photo-vieillessement, est caractérisée par une constante de $2,38 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ selon un coefficient de corrélation de seulement 0,75. Cette valeur est à rapprocher des résultats du chapitre 4, sur l'hydrolyse en conditions hydrothermique ($k = 5,85 \cdot 10^{-10} \text{ s}^{-1}$) et permet de mieux quantifier le potentiel du photo-vieillessement devant celui de l'hydrolyse, à de telles températures.

III.3.1.4. Comparaison des résultats à ceux obtenus en vieillissement thermique

La baisse de l'élongation à la rupture en fonction du vieillissement est bien plus marquée dans le cas des photo-vieillissements à sec que dans celui des vieillissements thermiques, ce qui peut être relié à la plus forte baisse de masse molaire. Les taux de cristallinité augmentent pour les deux types de vieillissements, ce qui peut être relié au recuit du PLA au-dessus de sa température de transition vitreuse.

III.3.1.5. Comparaison des résultats à ceux de la littérature

III.3.1.5.1. Expression des constantes de vitesses de photo-vieillissement des mélanges PLA/MM pour comparaison avec la littérature

Afin de mieux comparer les résultats obtenus sur le PLA, à ceux de la littérature, il est nécessaire de calculer les cinétiques de dégradation par rapport à l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en poids, en équivalents polystyrène. Ces cinétiques en fonction du temps, mais aussi en fonction de l'irradiance sont résumées dans le Tableau V.6 et V.7. Le calcul d'une cinétique de dégradation en fonction de l'énergie UV reçue nécessite de connaître l'irradiation théorique nominale (ou irradiance) au niveau des échantillons, en W/m^2 . Cette irradiance correspond à l'énergie UV reçue en une seconde ($1 W = 1 J/s$). La constante de vitesse de dégradation par rapport à l'énergie UV, K en m^2/J , se calcule donc par rapport à la constante de vitesse de dégradation k en fonction du temps (en s^{-1}), en utilisant la valeur de l'irradiance X (en W/m^2 ou $J/m^2/s$) :

$$K = \frac{k}{X} \quad \text{Eq.1}$$

L'irradiation théorique nominale au niveau des échantillons vieillis dans les conditions de vieillissement sèches et humides est de 90-110 W/m^2 (entre 300 et 400 nm). En considérant une valeur de 100 W/m^2 , l'erreur commise est du même ordre de grandeur que les erreurs non maîtrisables (emplacement de l'échantillon sur le panier, âge des lampes, erreur sur la mesure de l'irradiance).

La comparaison des cinétiques de dégradation du PLA en photo-vieillissement à sec, avec celles mesurées dans la littérature reste complexe. En effet, les conditions expérimentales de vieillissement rapportées par la littérature sont rarement identiques à celles de cette étude (*Tsuji, 2005 ; Janorkar, 2007 ; Sakai, 2001 ; Ho, 1999-a*). Différentes sources

lumineuses ont été rapportées dans la littérature du vieillissement du PLA (Yasuda, 2010). On retient les tests réalisés à l'aide d'une lampe au mercure à moyenne pression ($\lambda = 250-400$ nm, $\lambda_{\text{maximum}} = 365$ nm) (Ikada, 1997), d'une lampe au Xénon (Ikada, 1999), d'une lampe UV à longue longueur d'ondes ($\lambda_{\text{maximum}} = 365$ nm) (Ho, 1999-b), d'une lampe Xenon / Mercure ($\lambda_{\text{maximum}} = 356$ nm) (Sakai, 2001) et d'une lampe au mercure de moyenne pression (Ikada, 1992). D'autres références rapportent également des vieillissements dans des conditions plus exotiques à l'aide d'une lampe à lumière noire ($\lambda = 300-400$ nm) (Osawa, 2001), ainsi que d'une lampe pulsée (laser eximer) Xenon / Fluor ($\lambda_{\text{maximum}} = 351$ nm) (Sakai, 2002) ou d'une lampe à arc de carbone ($\lambda = 300-800$ nm) (Tsuji, 2006-b). Enfin, la stérilisation UV-C, (lampes de 15 W, $\lambda_c = 253,7$ nm, $P = 0.05 - 0.44$ mW·cm²) a également été étudiée (Yasuda, 2010, Belbachir, 2010). De nombreux résultats, obtenus en conditions de vieillissement UV à sec sur des PLA vierges ainsi que sur des PLA additivés de photo-sensibilisants ont été rapportés.

Tableau V.6 : Vitesses d'oxydation, selon un modèle cinétique d'ordre 1, par rapport aux masses molaires moyennes en nombre et en poids en équivalents PS (eq. PS) pour le PLA et les mélanges MM-1 et MM-3 en fonction des temps de vieillissement thermique et de photo-vieillessement.

$k(M_n) (s^{-1}) \cdot 10^6$	PLLA	MM-1	MM-3
ÉTUVE	0,0019	0,0065	0,0095
UV-sec	0,268	0,274	0,581
$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$			
ÉTUVE	0,0014	0,0072	0,0091
UV-sec	0,233	0,262	0,494

Tableau V.7 : Bilan des constantes de vitesse de dégradation en photo-vieillessement sec, en fonction de l'énergie UV reçue, par rapport aux masses molaires en nombre et en poids en équivalents PS (eq. PS).

UV-sec	PLLA	MM-1	MM-3
$K(M_n) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,268	0,274	0,581
$K(M_w) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,233	0,262	0,494

III.3.1.5.2. Photo-vieillessements du PLA vierge rapportés par la littérature

Tsuji et al. (*Tsuji, 2005*) utilisent une lampe UV à arc de carbone, avec une puissance globale de 255 W/m^2 . De plus, les films ont une épaisseur de $100 \mu\text{m}$, la température est maintenue à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ et l'humidité relative à 65% . Les résultats (Tableau V.8) montrent que les valeurs des cinétiques mesurées, en fonction des masses molaires moyennes en nombre, sont, selon le taux de cristallinité des échantillons, assez proches de celles mesurées ici, sur le PLA, et ce malgré la possible influence des différences d'humidité relative. Les différences de cinétiques observées avec la référence de Tsuji, peuvent également être justifiées par le type de lampe utilisé dans cette référence. En effet, les lampes à arc de carbone présentent de véritables différences avec le spectre de la lumière naturelle, même lorsque des filtres sont utilisés et sont donc susceptibles de conduire à des mécanismes réactionnels différents.

Tableau V.8 : Cinétiques d'oxydation d'un PLA cristallin ($X_c=35\%$) et d'un amorphe ($X_c=1\%$) sous rayonnement UV, calculées à partir de (*Tsuji, 2005*) par rapport aux masses molaires en nombre (Eq. PS) et en fonction du temps et de l'énergie UV absorbée.

	PLA cristallin	PLA amorphe
$k(M_n) (s^{-1}) \cdot 10^6$	0,43	1,03
$K(M_n) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,17	0,4

Copinet et al. rapportent le vieillissement de films de PLA sous une lampe UV-B de faible irradiance ($P = 0,7 \text{ W/m}^2$ à 340 nm , soit une irradiance globale de l'ordre de 70 à 80 W/m^2) (*Copinet, 2004*). De plus, les films ont une épaisseur de 180 à $200 \mu\text{m}$, la température est maintenue à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et l'humidité relative varie de 30 à 100% , selon les essais. Les résultats

montrent que les dégradations sont principalement reliées à l'effet de la température et de l'humidité relative et non au photo-vieillessement. Les cinétiques extrapolées à partir des résultats rapportés par Copinet et al. sont résumées dans le Tableau V.9 (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,95). Les valeurs sont très proches des cinétiques observées en photo-vieillessement à sec de cette étude, en particulier pour les humidités relatives les plus élevées.

Tableau V.9 : Cinétiques d'oxydation d'un PLA cristallin sous rayonnement UV-B, à 60 °C, calculées à partir de (Copinet, 2004) par rapport aux masses molaires en poids (Eq. PS) et en fonction du temps et de l'énergie UV absorbée.

	HR=30%	HR=30% irradié UV	HR=100%	HR=100% irradié UV
$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$	0,027	0,031	0,17	0,33
$K(M_w) (J/m^2) \cdot 10^8$	0,045	0,052	0,28	0,55

Ho et al. étudient le vieillissement de films de PLA commerciaux (Cargill-Dow et Chronopol) de 155 000 et 140 000 Da (Ho, 1999-a). Cependant, l'épaisseur des films n'est pas donnée et le type de lampe n'est pas précisé. Les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des cinétiques de l'ordre de 0,1 à 0,15 $10^{-6} s^{-1}$ (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96) et sont résumés dans le Tableau V.10. Ces résultats sont proches de ceux mesurés sur le PLA. Cependant, les cinétiques en fonction de l'énergie UV reçue rapportées par Ho et al. sont différentes de celles mesurées dans notre étude. Ce résultat semble être dû au domaine spectral de la lampe UV utilisées par Ho et al. (forte proportion d'UV-C qui sont plus énergétiques que les UV-A et les UV-B et absents des lampes à mercure).

Tableau V.10 : Cinétiques de dégradation de plusieurs PLA sous rayonnement UV (T = 55 °C, HR = 10 %, P = 10 W/m²), calculées à partir des résultats de Ho et al. (Ho, 1999- a) par rapport aux masses molaires en poids (Eq. PS) et en fonction du temps et de l'énergie UV absorbée.

	PLA (Cargill Dow, 155 000 Da)	PLA (Cargill Dow, 140 000 Da)
$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$	0,1	0,15
$K(M_w) (J/m^2) \cdot 10^8$	0,01	0,015

Janorkar et al. étudient des films de 125 µm, à base de PLA commercial de chez Cargill Dow de 100 000 Da (potentiellement stabilisés) (Janorkar, 2007). La chambre de vieillissement est équipée de lampes au mercure dont les longueurs d'onde vont de 232 à 500 nm. L'irradiance reçue par les échantillons est de 250 W/m². Un filtre en pyrex est utilisé. Ces vieillissements sont donc très comparables à ceux réalisés dans notre étude, cependant la température de vieillissement n'est pas indiquée. Dans ces conditions de vieillissement, la cinétique mesurée (extrapolée à partir des valeurs rapportées dans la référence, avec un coefficient de corrélation de seulement 0,87) est $k(M_n) = 9,9 \cdot 10^{-6} s^{-1}$ soit $K(M_n) = 4 \cdot 10^{-8} m^2/J$, c'est-à-dire largement plus rapide que dans nos conditions. Cela peut être expliqué à la fois par la valeur de l'irradiance qui est bien plus importante, ainsi que par la possibilité de l'utilisation d'une température plus élevée.

Belbachir et al. étudient des films de 200 µm, à base d'un PLA NatureWorks (4,3 % de D-lactide) (Belbachir, 2010). Les lampes UV au mercure utilisées ont un spectre de longueurs d'onde allant de 295 à 400 nm. La constante cinétique extrapolée à partir des résultats de cette référence (coefficient de corrélation de seulement 0,88) est $k(M_w) = 537 \cdot 10^{-8} m^2/J$, ce qui est supérieur aux cinétiques rapportées ici $k(M_w) = 0,233 \cdot 10^{-8} m^2/J$. Cependant, cette valeur se trouve largement en deçà de l'ensemble des travaux à ce jour menés sur la dégradation sous UV des polyesters. Un suivi en fonction du temps aurait pu permettre de mieux comparer ces résultats aux nôtres (Grossmann, 1994).

Yasuda et al. (Yasuda, 2010) ont rapporté l'étude des films de PLA (taux de L de 98,5 %) de 120 µm, irradiés par des lampes UV-C ($\lambda = 253,7$ nm) à une température de 35 °C et

une humidité relative de 35 %. Une perte de masse, ainsi qu'une baisse de masse molaire rapide sont observées. La présence d'une perte de masse implique de réaliser les cinétiques sur les premiers temps de vieillissements et en fonction des masses molaires moyennes en poids. Yasuda et al. ont déterminé que le meilleur modèle cinétique est un modèle d'ordre 2 (modèle non-autocatalysé). Cependant, en guise de comparaison, les résultats des cinétiques d'ordre 1 sont donnés et résumés dans le Tableau V.11 pour différentes intensités d'irradiation. Les cinétiques extrapolées à partir des résultats de Yasuda et al. sont 100 fois plus lentes que celles mesurées dans notre étude en fonction des masses molaires moyennes, ce qui peut être relié à l'effet de la température principalement. Cependant, les cinétiques en fonction de la puissance UV reçue sont supérieures à celles calculées pour nos vieillissements, ce qui est à relier au fait que le domaine UV-C soit très énergétique.

Tableau V.11 : Cinétiques d'oxydation du PLA sous rayonnement UV-C (35 °c et 35 % d'humidité relative), en fonction du taux d'irradiation (Yasuda, 2010) en fonction du temps, et de l'énergie UV reçue, par rapport aux masses molaires en nombre (eq. PS).

$X_{(UV-C)}$ (W.m ⁻²)	$k(M_n)$ (s ⁻¹) .10 ⁹	$k(M_w)$ (s ⁻¹) .10 ⁹	$K(M_n)$ (J/m ²) .10 ⁸	$K(M_w)$ (J/m ²) .10 ⁸
0,5	1,5	3,9	3	7,8
1	2	4,5	2	4,5
4,5	4	7,5	0,9	1,7

III.3.1.5.3. Photo-vieillissements du PLA mélangé à des photo-sensibilisants rapportés par la littérature

Les résultats de vieillissements sous UV de films de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation ou des photo-sensibilisants, sont peu nombreux. En fait, à notre connaissance, aucune référence ne rapporte le vieillissement de films de PLA additivés de complexes de métaux de transition. Cependant, plusieurs références étudient l'effet d'un photo-sensibilisant, le TMPD (N,N,N',N''-tétraméthyl-p-phénylènediamine) (Tsuji, 2005 ; Sakai, 2001). Le TMPD est un agent chromophorique donneur d'électrons et ionisable. La structure chimique ainsi que le mécanisme réactif sous UV sont rappelés en Figure V.14 (Wimalasena, 1991).

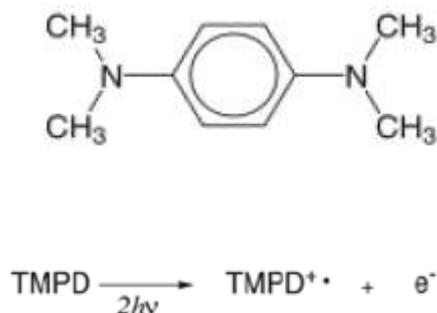


Figure V.14 : Structure chimique et principe de la réaction sous UV du TMPD
(Wimalasena, 1991)

Il faut remarquer que, comme pour les complexes de métaux oxydants, plusieurs études ont montré le rôle de l'oxygène dans l'ionisation du TMPD (Klimov, 2005). Le mécanisme donné en Figure V.15 résume le rôle de l'oxygène, lors de l'absorption de photons par le complexe activé formé par un polyester, noté PE, et le TMPD :

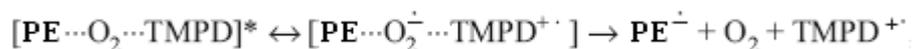


Figure V.15 : Principe de l'interaction entre un polyester (PE), l'oxygène et le TMPD
(Klimov, 2005).

Tsuji et al. (Tsuji, 2005 ; Tsuji, 2006 -a) utilisent une lampe UV à arc de carbone, avec une puissance de 255 W/m², une température de 45 °C, et une humidité relative de 65 %. Les films étudiés, dés-additivés de leurs stabilisants, ont une épaisseur de 100 µm. Plusieurs mélanges à base de PLA sont étudiés avec différents taux d'incorporation de TMPD : 0,01; 0,1; 0,3 et 1 % en masse. Le Tableau V.12 donne les résultats extrapolés à partir des publications de Tsuji (Tsuji, 2005; Tsuji, 2006-c; Tsuji, 2006-b). Les cinétiques de dégradation rapportées par Tsuji et al. sont très supérieures à celles mesurées en conditions sèches dans notre étude. Cependant, ni les taux d'incorporation de TMPD et de MM, ni les conditions de vieillissement (humidité relative et température) ne sont comparables.

Tableau V.12 : Cinétiques d'oxydation du PLA amorphe ($X_c = 1\%$) sous rayonnement UV, en fonction du taux de TMPD, calculées à partir de (Tsuji, 2005) en fonction du temps, et de l'énergie UV reçue, par rapport aux masses molaires en nombre (eq. PS).

Fraction massique de TMPD (%)	0,01	0,1	0,3	1
$k(M_n) (s^{-1}) \cdot 10^6$	2,2	2,7	4,5	7,9
$K(M_n) (m^2/J) \cdot 10^8$	0,86	1,1	1,8	3,1

III.3.1.6. Conclusion

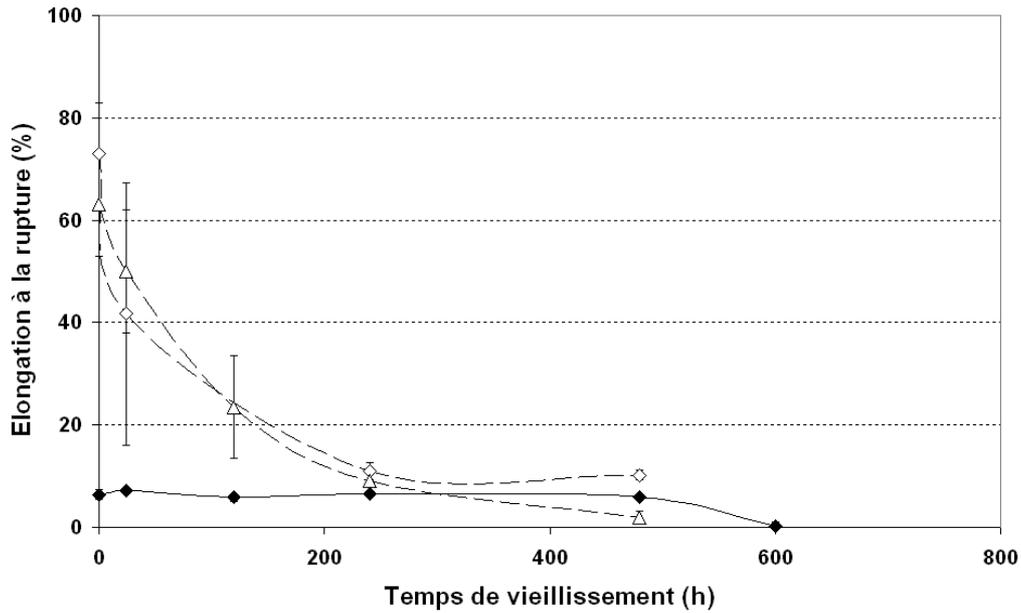
La dégradation du PLA, sous rayonnement UV est catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation. Le photo-vieillessement du PLA et sa fragmentation en fin de vie peuvent donc être contrôlés à l'aide de catalyseurs d'oxydation. L'élongation à la rupture diminue en fonction du vieillissement, alors que la cristallinité n'est augmentée significativement qu'à partir de 3 % en masse de mélange maître. L'effet du mélange maître sur le PLA est significatif à partir de 3 % en masse de mélange maître à base de catalyseur d'oxydation.

III.3.2. Photo-vieillessement à sec de mélanges à base de PLA incorporant des modifiants au choc et des agents de polycondensation

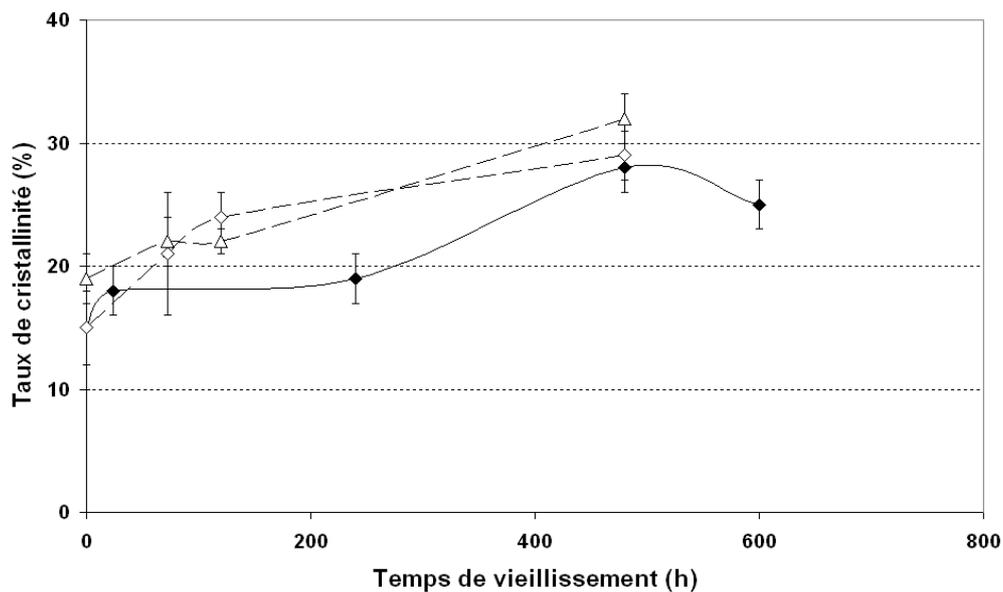
III.3.2.1. Photo-Vieillessement à sec du PLA contenant des modifiants au choc

III.3.2.1.1. Evolution des propriétés mécaniques

L'élongation à la rupture du mélange BSTR150-5 chute brutalement dès les premiers temps de photo-vieillessement à sec (Figure V.16). Ce comportement peut-être justifié par l'évolution du taux de cristallinité du PLA qui augmente et par celle de sa masse molaire qui diminue rapidement en fonction du vieillissement. Par ailleurs, la présence du catalyseur d'oxydation n'a aucun effet sur le comportement au vieillissement de ce mélange.



**Figure V.16 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de photo-
vieillessement à sec, (◆) PLA; (◇) BSTR150-5 ; (Δ) BSTR150-5-MM-1**



**Figure V.17 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-
vieillessement à sec, (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1**

III.3.2.1.2. Evolution du taux de cristallinité

Les mélanges contenant du BSTR150 ont une cristallinité initiale légèrement plus élevée que celle du PLA pur (Figure V.17), ce qui a été rapporté au chapitre 3 (paragraphe 2.2.3). Le taux de cristallinité initial des échantillons montre que la présence de BSTR150 et de catalyseurs d'oxydation n'influence pas significativement la cristallinité.

Lors du vieillissement, le taux de cristallinité des mélanges contenant du MM, augmente légèrement plus rapidement que celui du mélange pur et du PLA vierge. Cette observation peut provenir de la plastification de la matrice par d'éventuels produits de dégradation issus du vieillissement de ces matériaux. Ceci semble être appuyé par les mesures des masses molaires moyennes en nombre (Figure 18).

III.3.2.1.3. Evolution des masses molaires moyennes

La Figure V.18 et le Tableau V.13 montrent que l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre des mélanges suit une cinétique d'ordre 1, même si dans le cas du mélange pur, le coefficient de corrélation est faible. La cinétique mesurée pour le mélange vierge est du même ordre de grandeur que celle du PLA pur. La présence de MM induit une augmentation de la cinétique d'oxydation du mélange BSTR150-5. La constante de vitesse de dégradation passe, en effet, de $0,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à $0,33 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ soit une augmentation de 40%. Cette augmentation est bien plus significative que pour le PLA pur (4 % d'augmentation dans ce cas). Ceci suggère que le BSTR150 est plus sensible aux catalyseurs d'oxydation que le PLA. Cela est assez contradictoire dans la mesure où la sensibilité du PLA au photo-vieillissement est supposée plus grande que celle du BSTR150 (*Wojnarowski, 2000*). Ce résultat peut cependant être attribué à une plus grande miscibilité du mélange maître à base de catalyseur d'oxydation avec le BSTR150 qu'avec le PLA.

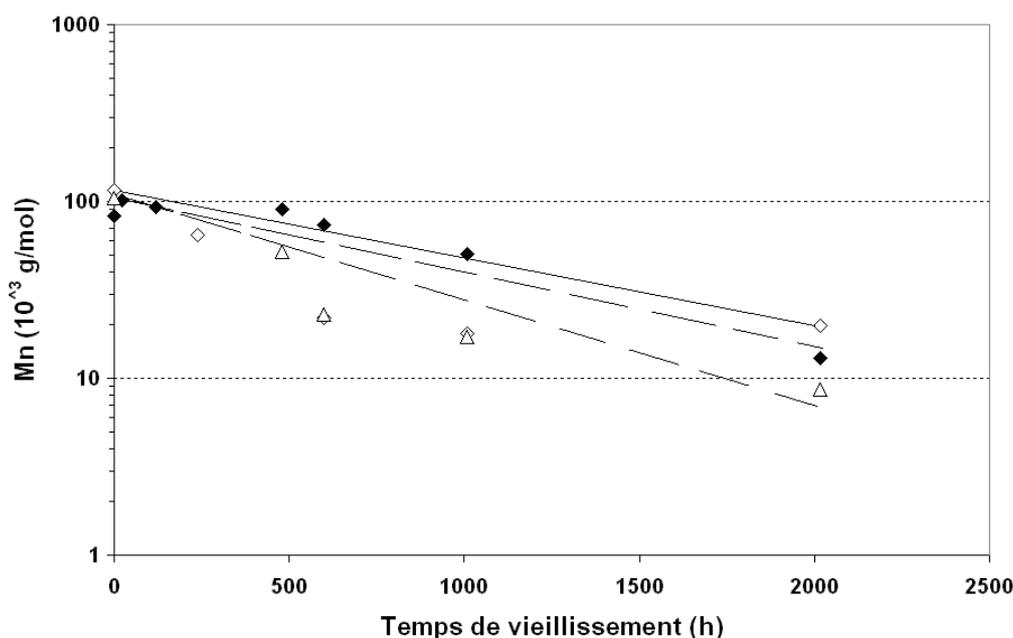


Figure V.18 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillissement à sec (♦) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1

Tableau V.13 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillessement à sec pour PLLA, BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1

Matériaux	Constante (10^{-6} s^{-1})	Coefficient de corrélacion
PLA	0,26	0,92
BSTR150-5	0,23	0,59
BSTR150-5-MM-1	0,33	0,86

III.3.2.1.4. Comparaison du vieillissement thermique au photo-vieillessement à sec de mélanges PLA/modifiant au choc

Les résultats obtenus lors des vieillissements thermiques des mélanges PLA/BSTR150 et BSTR150-5-MM-1 sont assez comparables à ceux obtenus en photo-vieillessement. La baisse de l'élongation à la rupture ainsi que l'augmentation du taux de cristallinité en fonction du temps de vieillissement sont très comparables et suggèrent que la température contrôle le recuit du PLA et que la cristallinité contrôle l'élongation à la rupture.

Les constantes de dégradation calculées suivent toutes des cinétiques d'ordre 1 et sont plus élevées dans le cas des photo-vieillessements à sec, montrant que l'effet des UV est supérieur à celui de la température (65 °C). L'effet des catalyseurs d'oxydation sur le mélange BSTR150-5, bien qu'effectif, n'est pas comparable en fonction du type de vieillissement. Alors qu'une augmentation de la constante de dégradation de 100 % est observée en vieillissement thermique, une augmentation de seulement 40 % est observée pour les photo-vieillessements à sec. Cette tendance peut être attribuée au fait que le BSTR150 puisse être sensible aux photo-vieillessements et que les cinétiques mesurées sous UV en l'absence de MM soient déjà élevées et en masque partiellement l'effet.

III.3.2.1.5. Conclusion sur le photo-vieillessement à sec de mélanges PLA/modifiant au choc

La dégradation sous UV d'un mélange à base de PLA contenant un modifiant à l'impact, peut être catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation. Les mélanges contenant le modifiant à l'impact sont légèrement plus sensibles au photo-vieillessement à sec que le PLA pur. Ceci peut être relié à une probable plus grande miscibilité du mélange maître

et du BSTR150. Des observations microscopiques seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

III.3.2.2. Photo-Vieillissement à sec du PLA additivé d'un agent de polycondensation

III.3.2.2.1. Evolution des propriétés mécaniques

Au cours du vieillissement, les élongations à la rupture des mélanges PMAH-3 et PMAH-3-MM-1 diminuent de façon monotone, contrairement au PLA vierge qui présente une rupture de pente vers 500 h de vieillissement (Figure V.19). La chute de l'élongation à la rupture est reliée à la coupure des chaînes lors du vieillissement. La présence de catalyseurs d'oxydation ne semble pas accélérer ce phénomène.

III.3.2.2.2. Evolution du taux de cristallinité

L'évolution des taux de cristallinité des échantillons en fonction des temps de vieillissement sont décrites dans la Figure V.20. Le taux de cristallinité initial du PLA est plus élevé que celui des mélanges contenant du PMAH et cette différence de cristallinité est moins importante après vieillissement. Les taux de cristallinité augmentent en fonction du temps de vieillissement ce qui peut justifier partiellement la baisse de l'élongation à la rupture des films. De plus, la baisse de masse molaire rapportée dans la Figure V.21, suggère qu'un phénomène de chimi-cristallisation des produits de dégradation, puisse se produire durant le vieillissement.

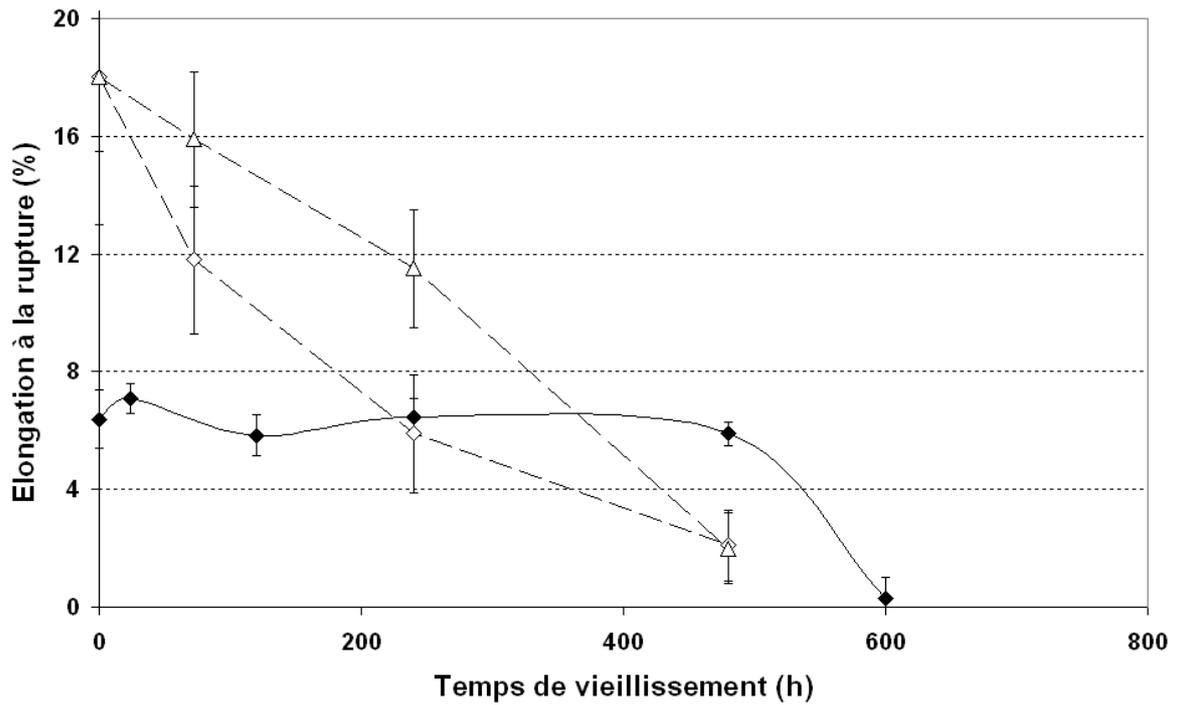


Figure V.19 : Evolution de l'élongation à la rupture en fonction du temps de photovieillissement à sec, (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1

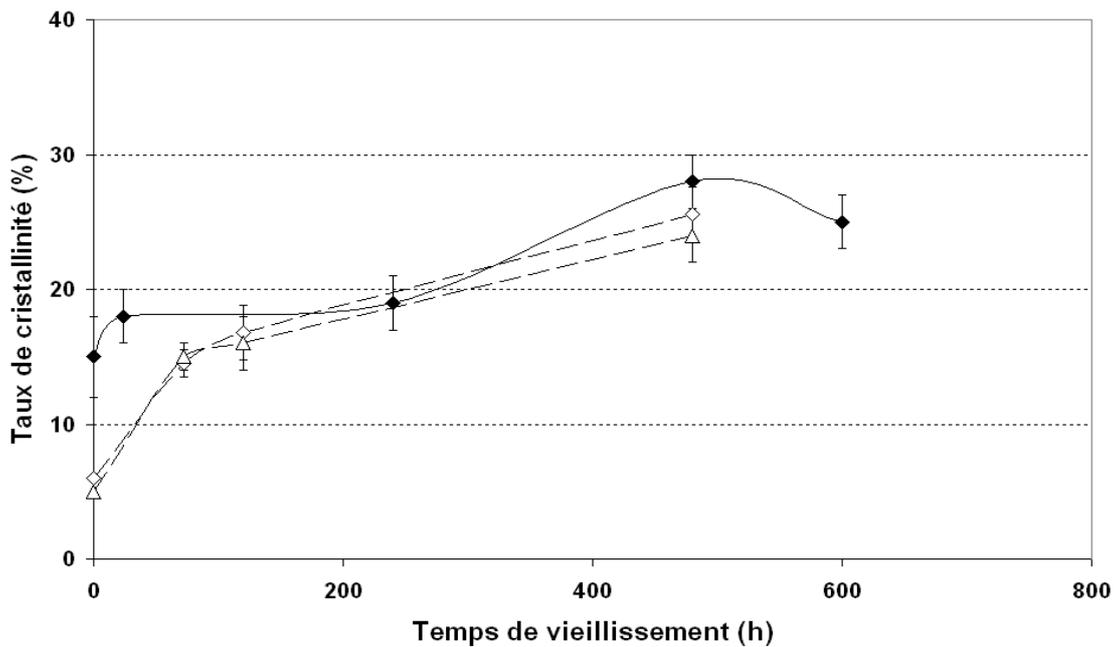


Figure V.20 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photovieillissement à sec, (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (Δ) PMAH-3-MM-1

III.3.2.2.3. Evolution des masses molaires moyennes

L'évolution des masses molaires moyennes des mélanges est donnée dans la Figure V.21 et le Tableau V.14. Les résultats montrent que les cinétiques d'ordre 1 en fonction du temps de vieillissement ont des coefficients de corrélation élevés (plus de 0,95). De plus, le mélange PMAH-3 a une cinétique d'oxydation du même ordre de grandeur que celle du PLA pur. En présence de catalyseur d'oxydation, la constante d'oxydation des mélanges contenant du PMAH passe de $0,21.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à $0,33.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ soit une augmentation de 60 %, contre une augmentation de seulement 4 % pour le PLA, ce qui suggère que le PMAH soit plus sensible aux catalyseurs d'oxydation que le PLA. Ce résultat peut trouver son origine dans une probable plus grande miscibilité du mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation avec le PMAH.

III.3.2.2.4. Comparaison du vieillissement thermique au photo-vieillissement à sec de mélanges PLA/agent de polycondensation

La comparaison des résultats à ceux obtenus lors des vieillissements thermiques des mélanges PMAH-3 et PMAH-3-MM-1 montre que la baisse d'élongation à la rupture est plus significative pour les photo-vieillissements à sec, ce qui peut être relié à de plus forts taux de coupure sous UV, ainsi qu'à de plus forts taux de cristallinité.

Les constantes de dégradation calculées suivent toutes des cinétiques d'ordre 1 et sont plus élevées dans le cas des photo-vieillissements, montrant que l'effet des UV est supérieur à celui de la température. L'effet des catalyseurs d'oxydation sur le mélange PMAH-3 n'est pas comparable en fonction du type de vieillissement. Une augmentation de la constante de dégradation de 200 % est observée en vieillissement thermique contre une augmentation de seulement 57 % pour les photo-vieillissements à sec. Cette tendance est également observée dans le cas des mélanges PLA/MM.

La comparaison des variations des constantes de dégradation en photo-vieillissement du PLA et du mélange PMAH-3 en fonction du taux d'incorporation de MM suggère pourtant que le PMAH est plus sensible que le PLA à la présence de catalyseurs oxydants (3,8 % d'augmentation pour le PLA contre 57 % dans le cas du mélange PMAH-3).

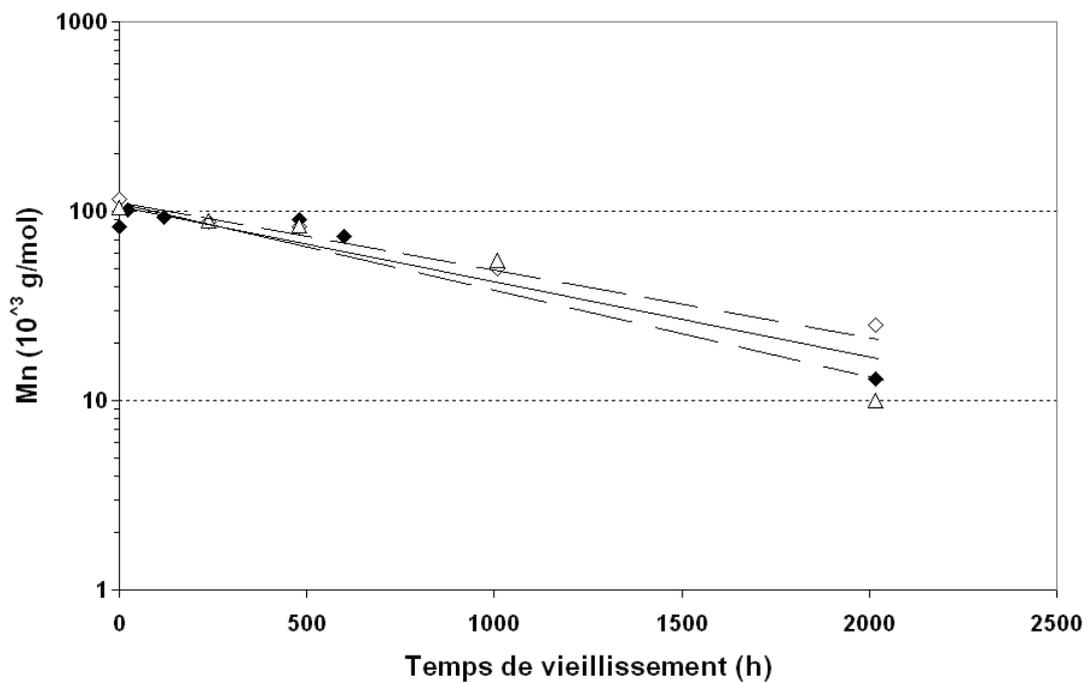


Figure V.21 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillessement à sec (♦) PLA; (◇) PMAH-3; (△) PMAH-3-MM-1

Tableau V.14 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillessement à sec pour PLLA, PMAH-3 et PMAH-3-MM-1

Matériaux	Constante (10^{-6} s^{-1})	Coefficient de corrélacion
PLA	0,26	0,92
PMAH-3	0,21	0,99
PMAH-3-MM-1	0,33	0,94

III.3.2.2.5. Conclusions sur le photo-vieillessement de mélanges PLA/agent de polycondensation

D'après le suivi des masses molaires en nombre, la dégradation sous UV à sec du mélange à base de PLA contenant un agent de polycondensation, peut être catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation.

Les mélanges contenant du PMAH sont tout aussi sensibles au photo-vieillessement à sec que le PLA pur. L'évolution de l'élongation à la rupture des films montre l'effet de l'augmentation du taux de cristallinité au cours du vieillessement ainsi que des coupures de chaînes.

III.3.2.3. Conclusion sur le photo-vieillessement à sec de mélanges PLA/modifiant au choc et PLA/agent de polycondensation, contenant des catalyseurs d'oxydation

Les vitesses de dégradation sous UV, en conditions sèches, sont comparées dans la Figure V.22 qui représente les constantes de vitesse, déterminées à partir des variations des masses molaires moyennes en nombre, en fonction du taux d'incorporation de MM, dans le PLA, le BSTR150-5 et le PMAH-3.

Dans la majorité des cas, des coefficients de corrélation élevés sont obtenus pour la modélisation de la dégradation du PLA selon un modèle cinétique d'ordre 1 (à l'exception d'un mélange à base de BSTR150 qui a un coefficient de corrélation de 0,59). Cependant, dans le cas des mélanges incorporant du BSTR150 et du PMAH, le PLA n'a pu être séparé des autres constituants par SEC, et les pics d'élution correspondent à des pics d'élution

globaux. Le calcul des constantes de vitesse de dégradation pour ces matériaux n'est donc pas rigoureux. Quoi qu'il en soit, on observe que les cinétiques de photo-dégradation des mélanges à base de BSTR150 et de PMAH sont très proches de celle du PLA, pour un même taux de catalyseur d'oxydation (1%). Pour le PLA, la constante de vitesse augmente significativement à partir de 3 % en masse de MM. En revanche dans le cas des mélanges à base de modifiant à l'impact et d'agent de polycondensation, l'effet du MM est significatif dès une incorporation de 1 % en masse de MM ce qui a été attribué à une probable bonne miscibilité du MM avec le BSTR150 et le PMAH. En conclusion, quels que soient les mélanges à base de PLA, l'effet du MM sur l'augmentation de la sensibilité au photo-vieillessement est démontrée.

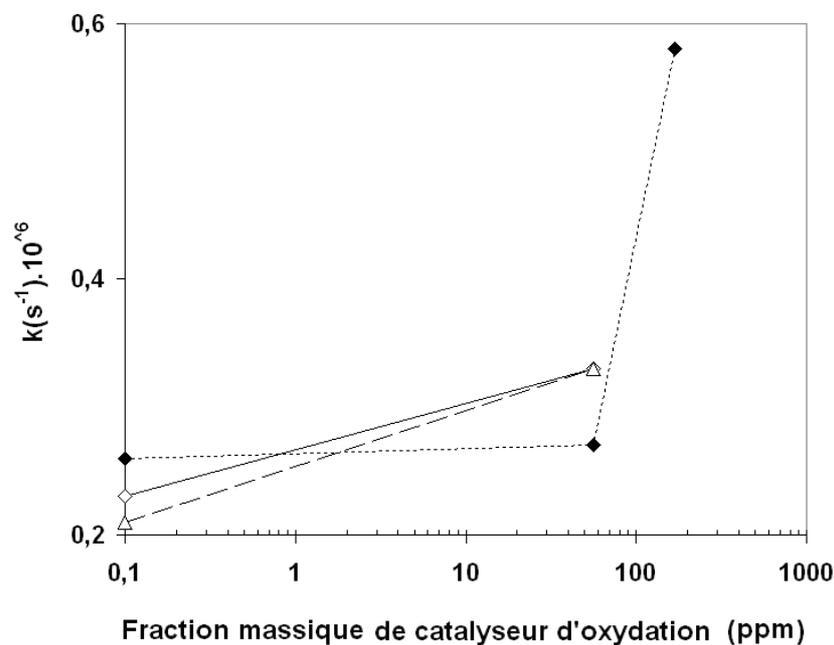


Figure V.22 : Variation de la constante de vitesse d'oxydation en fonction du taux de catalyseur d'oxydation en photo-vieillessement à sec (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) PMAH-3

III.4. Photo-vieillessement humide

Les photo-vieillessements accélérés en conditions humides, permettent de compléter ceux obtenus en conditions sèches ainsi que les vieillissements thermiques. De plus, ce vieillissement accéléré est représentatif d'un vieillissement climatique dans la mesure où trois types de contraintes sont appliqués (vieillessement thermique, photo-vieillessement et effet de l'eau).

III.4.1. Photo-vieillissement humide du PLA et du PLA contenant un mélange maître à base de catalyseurs d'oxydation

III.4.1.1. Evolution du taux de cristallinité

L'évolution des taux de cristallinité est décrite en Figure V.23. Les résultats montrent que les taux de cristallinité du PLA, du mélange MM-1 et du mélange MM-3, augmentent en fonction du temps de vieillissement, et qu'elles atteignent un plateau vers 750 h de vieillissement. De nouveau, cette tendance suggère un effet de chimi-cristallisation de la matrice par des produits oligomériques de dégradation.

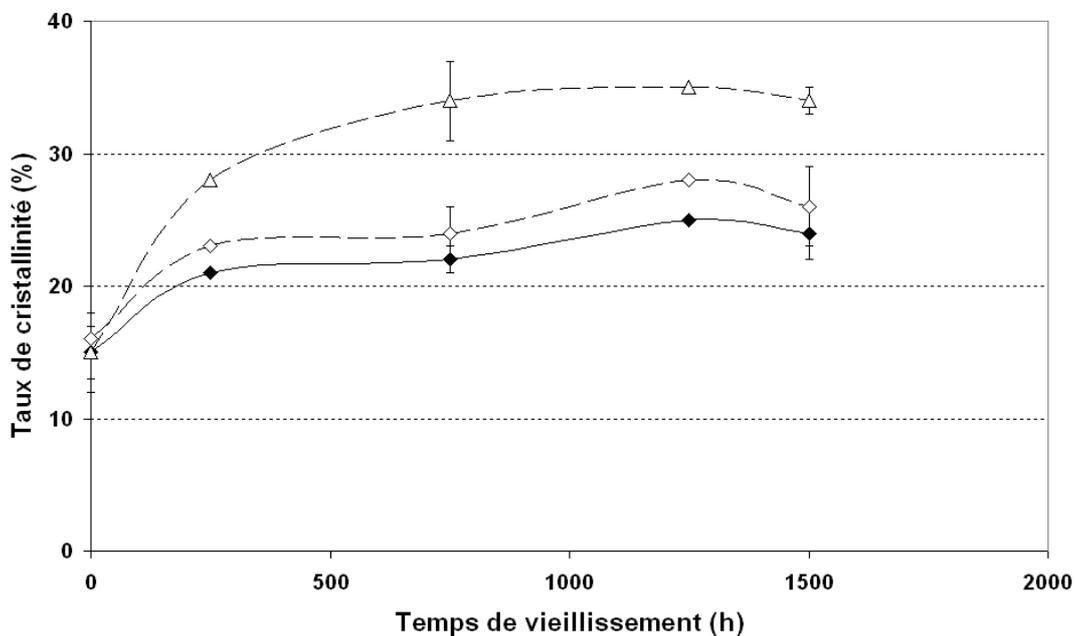


Figure V.23 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-vieillissement humide, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

III.4.1.2. Evolution des masses molaires moyennes en nombre

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre est donnée dans la Figure V.24 et dans le Tableau V.15. Les constantes de vitesse calculées à partir d'un modèle du premier ordre présentent des coefficients de corrélation élevés. La constante de dégradation du mélange MM-1 est identique à celle du PLA vierge, alors que celle du mélange MM-3 suggère un effet dégradant du MM. Bien qu'aucun suivi de la perte de masse sèche n'ait été réalisé, on peut supposer que les quantités d'oligomères potentiellement élués hors des films en conditions humides, sont négligeables sur l'évolution de la valeur de la masse molaire

moyenne en nombre par rapport à celle de la masse molaire moyenne en masse, même pour de longs temps de vieillissement. En outre, la cinétique, d'ordre dégénéré, d'augmentation du nombre de coupure de chaînes, en fonction du vieillissement climatique est accessible et est caractérisée par une constante de $1,06.10^{-10} \text{ s}^{-1}$ selon un coefficient de corrélation de seulement 0,85. Cette valeur est nettement plus faible que celle mesurée en conditions de vieillissement hygrothermique ($k = 5,85.10^{-10} \text{ s}^{-1}$).

III.4.1.3. Evolution des degrés d'oxydation linéiques

Les degrés d'oxydation linéiques ont été réalisés par IRTF en transmission directement sur les échantillons vieillis. L'observation de l'ensemble des spectres au cours du vieillissement a permis de mettre en évidence une seule nouvelle bande d'absorption à 1843 cm^{-1} . (Figure V.2(5)). Cette dernière peut-être reliée à l'apparition de nouveaux groupements carboxyles sur le PLA. La discussion de la nature chimique de ce groupement est donnée en conclusion, dans le cadre de la proposition d'un mécanisme de vieillissement (paragraphe 3.5.1).

L'indice d'oxydation linéique (noté IOL) est le rapport de la densité optique de la bande à 1843 cm^{-1} rapportée à l'épaisseur de l'échantillon (avec une ligne de base comprise en 1568 et 2202 cm^{-1}) et rapportée aux quantités molaires de PLA dans le mélange. L'avantage de l'utilisation des indices d'oxydation linéiques est de pouvoir comparer des échantillons d'épaisseurs différentes.

L'évolution de l'IOL est strictement identique pour le PLA et le mélange MM-1, alors que celui du mélange MM-3 augmente plus significativement en fonction du temps de vieillissement (Figure V.26). Ces résultats sont qualitativement en accord avec les résultats observés en CES. Cependant, il faut noter que l'augmentation de l'indice d'oxydation linéique n'est pas directement proportionnelle à celle des constantes cinétiques en fonction des masses molaires en nombre (600 % d'augmentation contre 300 % dans le cas des constantes de vitesse). L'évolution de l'IOL pour les différents mélanges n'est pas directement fonction de la masse molaire moyenne en nombre (Figure V.27).

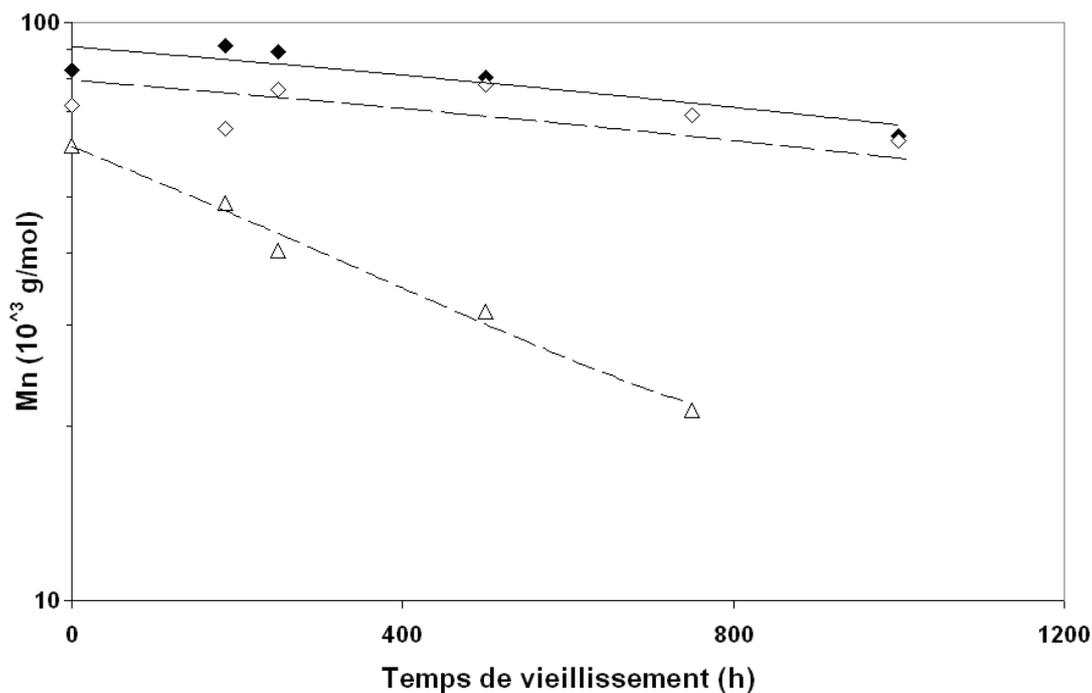


Figure V.24 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillessement humide (◆) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

Tableau V.15 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un vieillissement humide pour PLA, le MM-1 et le MM-3

Matériaux	Constante (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	Coefficient de corrélation
PLA	0,093	0,83
MM-1	0,094	0,88
MM-3	0,383	0,97

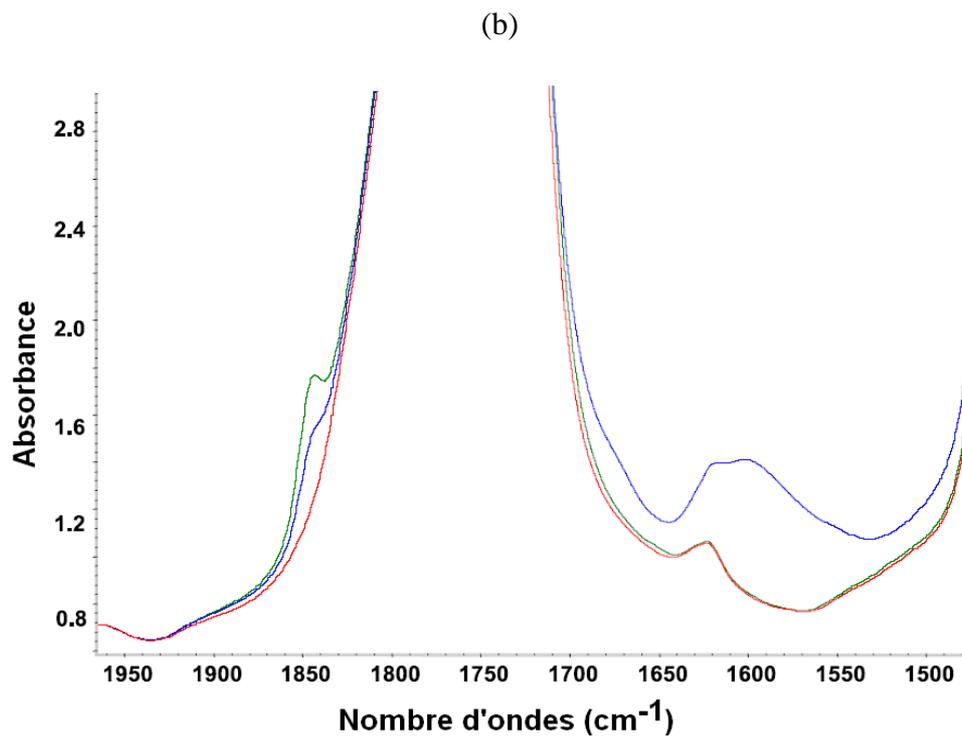
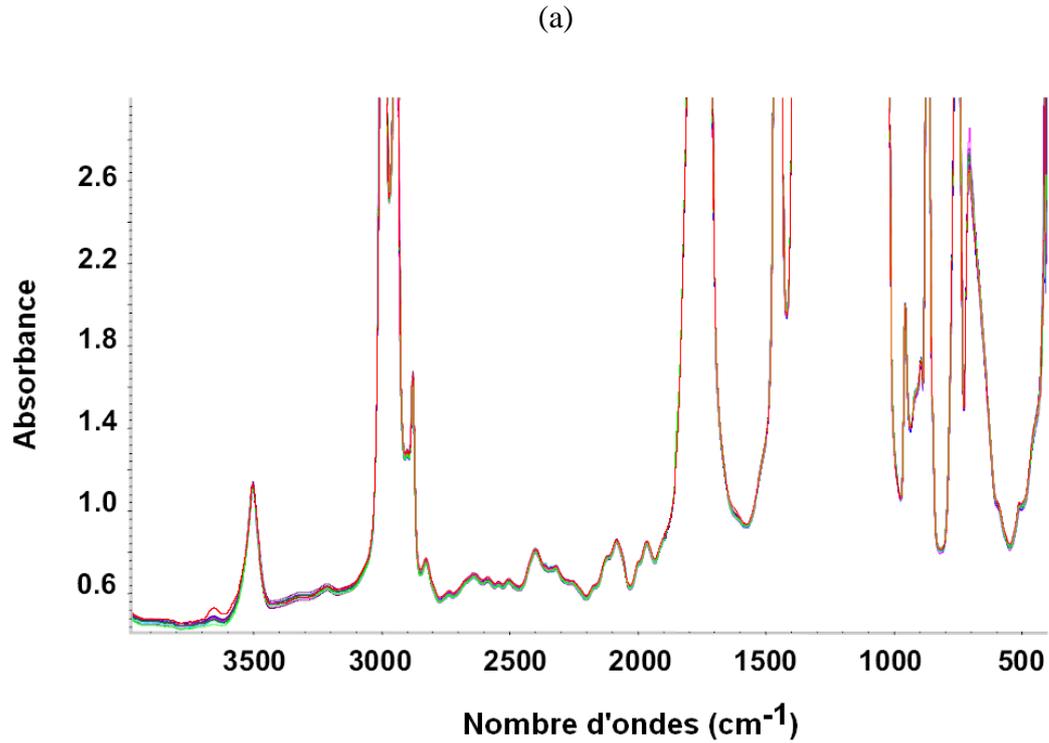


Figure V.25 : (a) Vue d'ensemble du spectre d'absorption du PLA ; (b) Evolution de la bande d'absorption des groupements carbonyles pour différents temps de vieillissement.

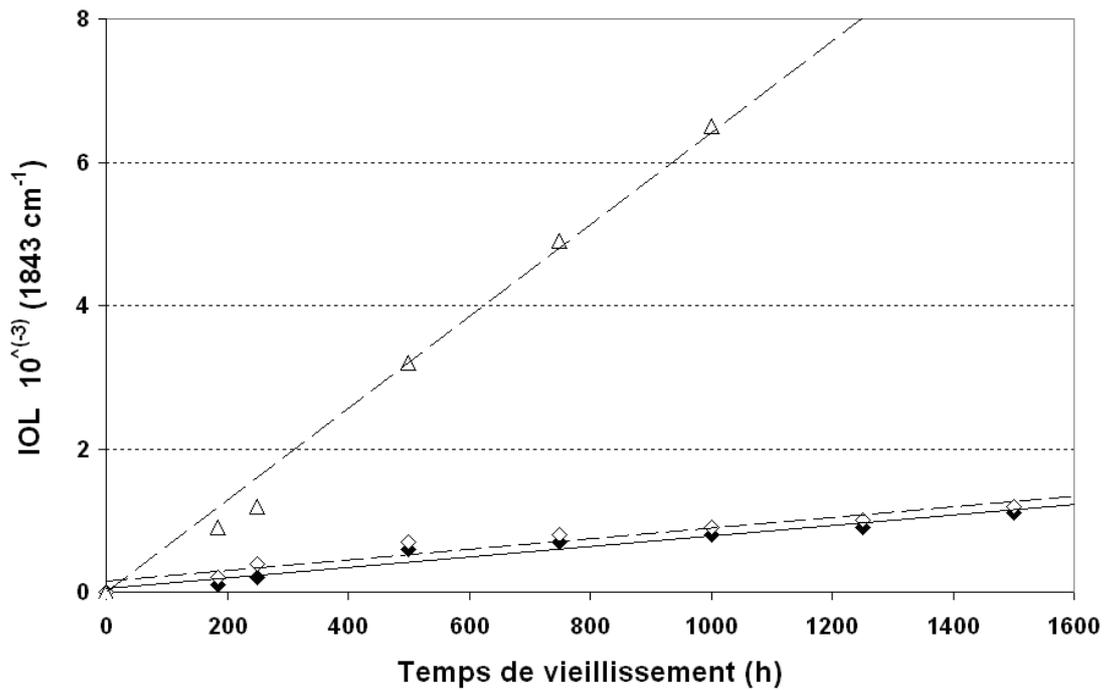


Figure V.26 : Evolution de l'indice d'oxydation linéique au cours d'un photo-vieillessement humide, (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

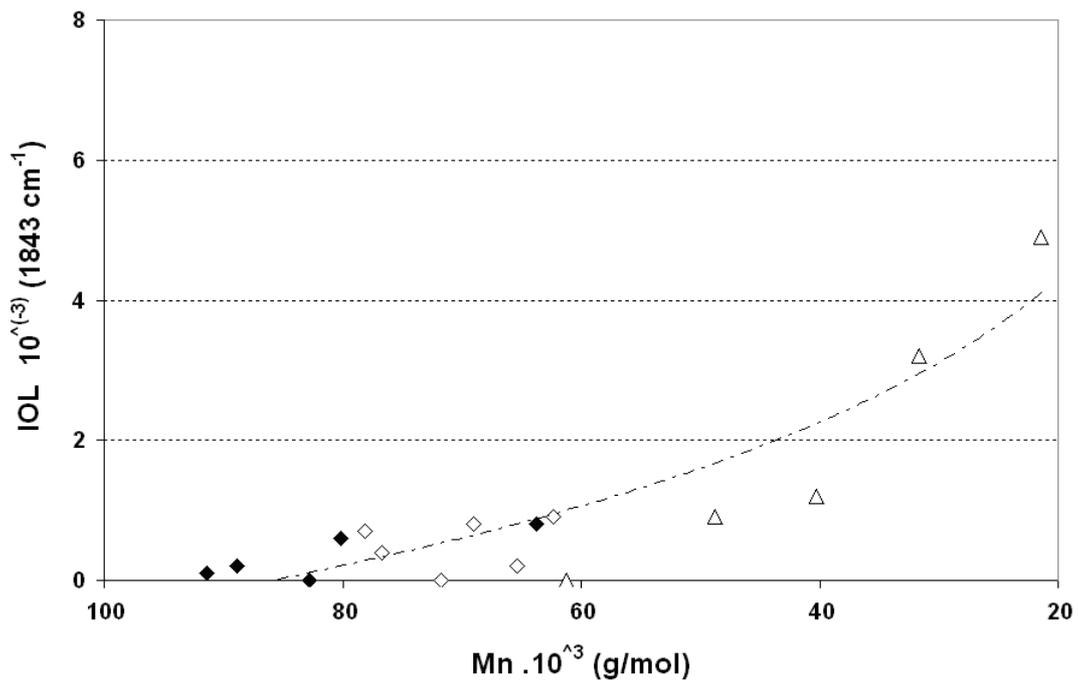


Figure V.27 : Evolution de l'indice d'oxydation linéique en fonction de la masse molaire moyenne en nombre au cours d'un photo-vieillessement humide (eq. PS, THF, 25 °C) (♦) PLA; (◇) MM-1; (Δ) MM-3

III.4.1.4. Comparaison du vieillissement thermique et du photo-vieillissement à sec au photo-vieillissement humide pour les mélanges PLA/mélange maître à base de catalyseur d'oxydation

Les forts taux de cristallinités obtenus dans le cas du photo-vieillissement humide suggèrent une possible chimi-cristallisation. Bien que l'effet du taux de MM, sur la variation du taux de cristallinité, soit observé pour les trois types de vieillissements, ce dernier est moins prononcé dans le cas du photo-vieillissement en conditions humides.

De plus, les cinétiques de dégradation des masses molaires sont très légèrement plus faibles en conditions de photo-vieillissement humide qu'en conditions sèches, contrairement à ce qui était anticipé (Verdu, 2005). La comparaison des résultats, en se basant sur les temps réels d'irradiation, montre des cinétiques très proches, suggérant que l'hydrolyse est négligeable dans ces conditions de vieillissement humide (Figure V.28). Ainsi la différence de dégradation entre les conditions sèches et les conditions humides pourrait être la plus faible durée d'irradiation dans les conditions de vieillissement humide (à durées égales, les échantillons en conditions humides ne sont irradiés que 2/3 du temps).

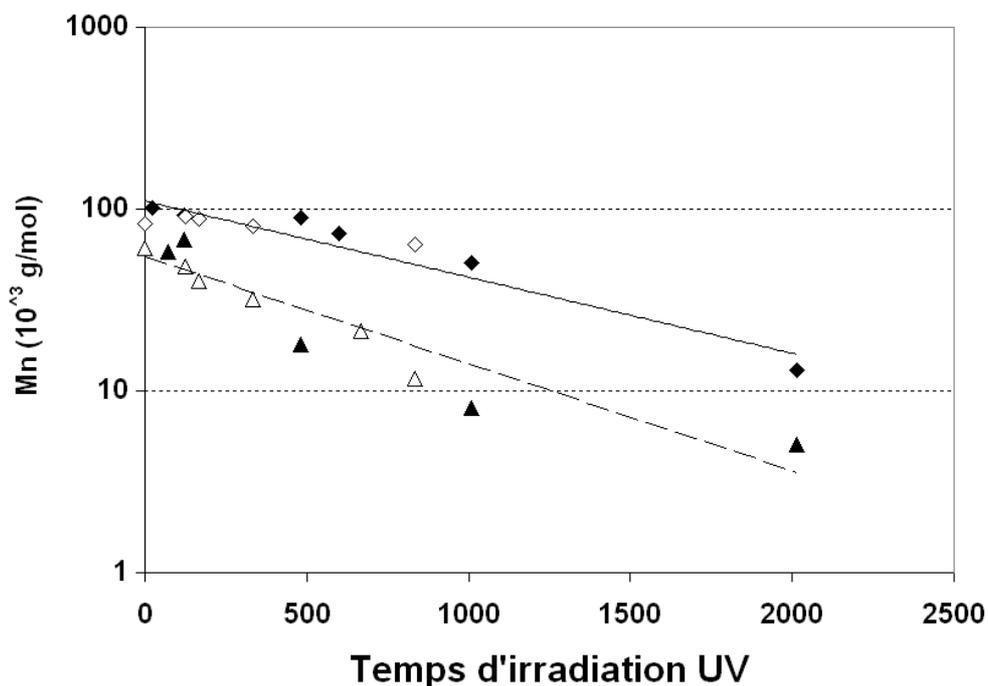


Figure V.28 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) en fonction du temps de photo-vieillissement (◆) PLA-condition sèche; (◇)PLA-condition humide; (△) MM-3-condition sèche; (▲)MM-3-condition humide

D'autres explications pourraient justifier les différences de dégradation observées, comme des écarts de température de vieillissement. Bien que les températures de consigne des deux vieillissements sont proches (60°C en conditions humides contre 65°C en conditions sèches), les modes de mesure des températures dans les chambres de vieillissement sont très différentes ce qui est susceptible d'engendrer des erreurs significatives. En effet, alors que les sondes de températures sont situées à l'arrière des films pour les conditions de photo-vieillissement sèches, une sonde est directement fixée sur un film de PVDF de faible épaisseur pour les conditions de photo-vieillissement humide. Ainsi, il est possible d'imaginer que les températures à la surface des échantillons en conditions humides puissent être nettement plus basses qu'en conditions sèches, justifiant ainsi des différences de cinétiques mesurées.

Par ailleurs, en conditions de photo-vieillissement humide, l'effet du MM sur la constante de dégradation est observé à partir de 3 % en masse, comme pour les photo-vieillissements secs.

III.4.1.5. Comparaison des résultats à ceux de la littérature

Les travaux de Copinet (*Copinet, 2004*) montrent que le photo-vieillissement du PLA est catalysé par la température (45 et 60 °C) et par l'humidité relative (30 et 100 %) et que, de plus, une synergie entre ces deux paramètres existe. Cependant, les cinétiques de photo-dégradation pure, extrapolées à partir de cette étude, sont assez faibles (*Copinet, 2004*). Les lampes UV-B utilisées ont une irradiance plus faible ($P = 0,7 \text{ W/m}^2$ à 340 nm, soit une irradiance globale de l'ordre de 70 à 80 W/m^2) que les conditions de vieillissement utilisées ici. Cette étude donne des cinétiques assez proches de celles observées pour nos photo-vieillissements à secs, mais 6,9 fois plus élevées que celles mesurées dans nos conditions humides, et ceux avec des coefficients de corrélation élevés (0,92) (Tableau V.16).

Tableau V.16 : Cinétiques d'oxydation, calculées à partir de (*Copinet, 2004*), par rapport aux masses molaires moyennes en masse (Eq. PS)

$k(M_w) (s^{-1}) \cdot 10^6$	T = 45 °C HR = 30 %	T = 45 °C HR = 100 %	T=60°C, HR=30 %	T=60°C, HR=100 %
sans traitement UV	0,029	0,082	0,027	0,17
avec traitement UV	0,033	0,112	0,031	0,33

III.4.1.6. Conclusion sur le photo-vieillissement humide du PLA et de mélanges PLA/mélange maître à base de catalyseur d'oxydation

Les élongations à la rupture des mélanges à base de PLA diminuent rapidement en fonction des durées de photo-vieillissement humide. Le taux de cristallinité augmente significativement en fonction du vieillissement, ce qui est attribué à un phénomène de chimi-cristallisation. La dégradation du PLA, en conditions de vieillissement humide, est catalysée par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation, à partir de 3 % en masse d'incorporation de MM. De plus, l'évolution de l'indice d'oxydation linéique des échantillons est en bonne corrélation avec les mesures des masses molaires moyennes.

III.4.2. Photo-vieillissement humide d'un mélange à base de PLA incorporant un modifiant au choc

III.4.2.1. Evolution du taux de cristallinité

Les mélanges à base de BSTR150 cristallisent au cours du vieillissement. Cependant au vu des écarts types, ces différences ne sont pas statistiquement significatives (Figure V.29). De plus, les plus hautes valeurs moyennes de cristallinité sont obtenues pour le mélange contenant le catalyseur d'oxydation. Cela peut être de nouveau expliqué en considérant un phénomène de chimi-cristallisation, ce qui est confirmé par les mesures en CES (Figure V.30).

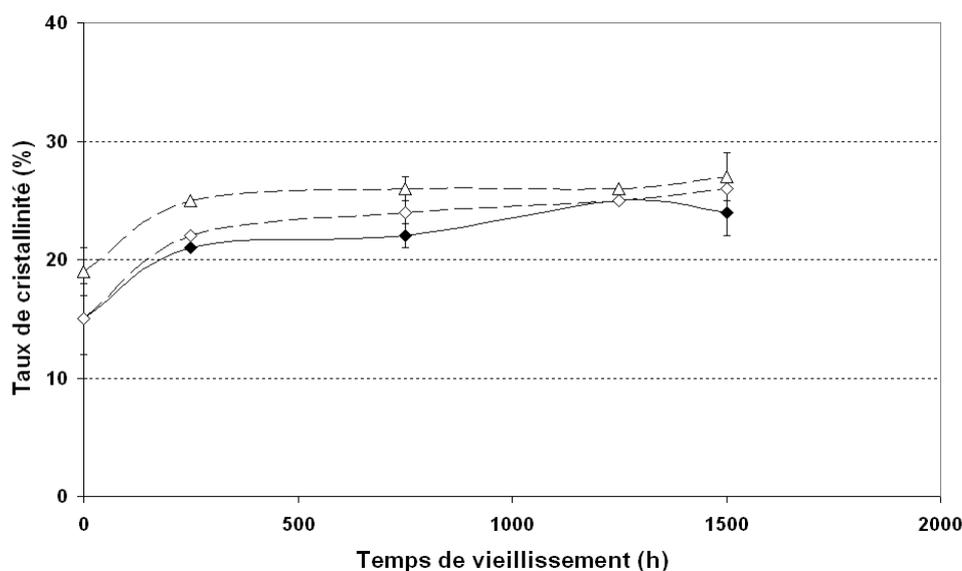


Figure V.29 : Evolution du taux de cristallinité en fonction du temps de photo-vieillissement humide, (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1

III.4.2.2. Evolution des masses molaires moyennes en nombre

Sachant qu'il n'a pas été possible de séparer le PLA du BSTR150 par des techniques de fractionnement, les résultats de CES sont donnés à titre indicatif seulement. La Figure V.30 et le Tableau V.17 donnent l'évolution des masses molaires moyennes en nombre en fonction du temps de vieillissement des mélanges BSTR150-5. Les cinétiques de dégradation mesurées suivent une dégradation d'ordre 1, et ce avec de très bons coefficients de corrélation.

La cinétique de dégradation en conditions humides des mélanges à base de BSTR150 est bien plus élevée que celle du PLA pur (respectivement $0,58.10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $0,093.10^{-6} \text{ s}^{-1}$) ce qui peut être dû à une rapide hydrolyse du mélange comme suggéré au chapitre 4 (chapitre 4, paragraphe 3.1). Par ailleurs, aucune différence significative n'est observée entre le mélange BSTR150-5 et le mélange BSTR150-5-MM-1. Ce résultat peut être dû au fait qu'il faille au moins incorporer 3 % en masse de MM pour observer un effet, comme suggéré pour les mélanges MM-1 et MM-3.

III.4.2.3. Evolution des degrés d'oxydation linéiques

La Figure V.31 décrit les cinétiques d'oxydation linéique des mélanges incorporant du BSTR150. La cinétique du mélange BSTR150-5 est supérieure à celle du PLA pur, ce qui est inattendu et suggère que le BSTR150 soit sensible au photo-vieillissement.

Les résultats montrent que le IOL du mélange BSTR150-5 évolue linéairement durant les premiers temps de vieillissement, puis au-delà de 1000 h de vieillissement la vitesse d'augmentation du IOL diminue. Cette tendance pourrait être expliquée par l'élution de produits de dégradation porteurs des groupements correspondant à la bande d'absorption à 1843 cm^{-1} , à partir de 1000 h de vieillissement bien que ce phénomène ne soit pas observé pour les mélanges MM-1, MM-3 et BSTR150-5-MM-1 (pour lesquels IOL croit linéairement).

Les indices d'oxydation linéiques du mélange BSTR150-5-MM-1 sont légèrement plus prononcés que ceux du mélange BSTR150-5 pour les longs temps de vieillissement. Ce résultat suggère que les catalyseurs d'oxydation sont efficaces avec seulement 1 % en masse de MM. L'évolution de l'IOL est linéaire pour ce mélange en fonction du temps de vieillissement, comme observé pour les mélanges MM-1 et MM-3 (Figure V.31).

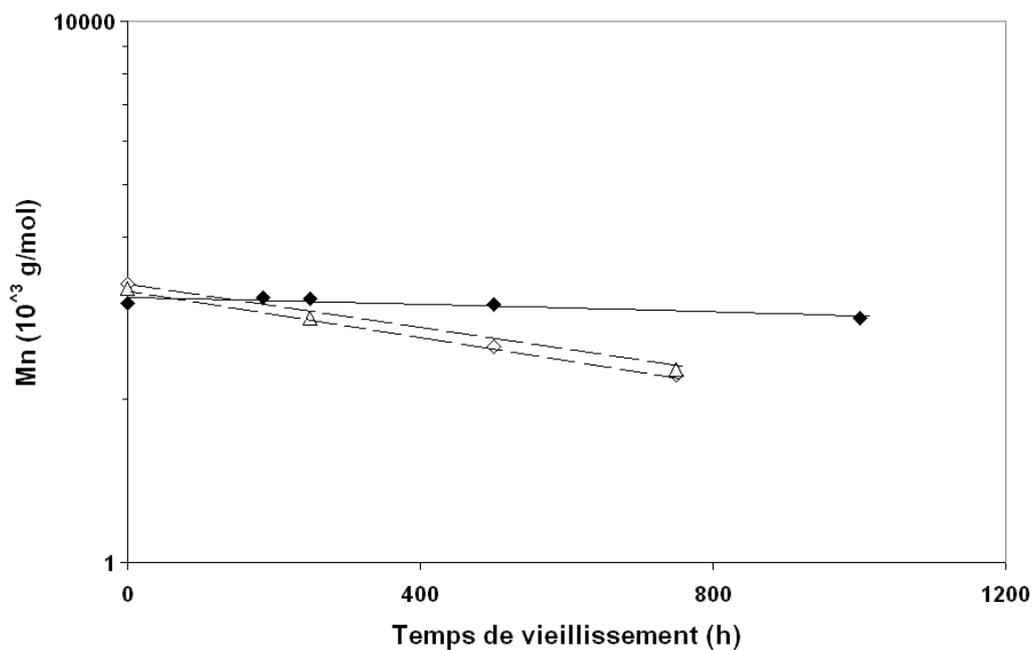


Figure V.30 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) au cours d'un photo-vieillissement humide (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (△) BSTR150-5-MM-1

Tableau V.17 : Constantes de vitesse d'oxydation à partir de la variation des masses molaires moyennes en nombre (eq. PS, THF, 25 °C) selon un modèle cinétique du premier ordre, au cours d'un photo-vieillissement humide pour PLLA, BSTR150-5 et BSTR150-5-MM-1

Matériaux	Constante (10^{-6} s^{-1})	Coefficient de corrélation
PLA	0,093	0,83
BSTR150-5	0,58	0,99
BSTR150-5-MM-1	0,57	0,99

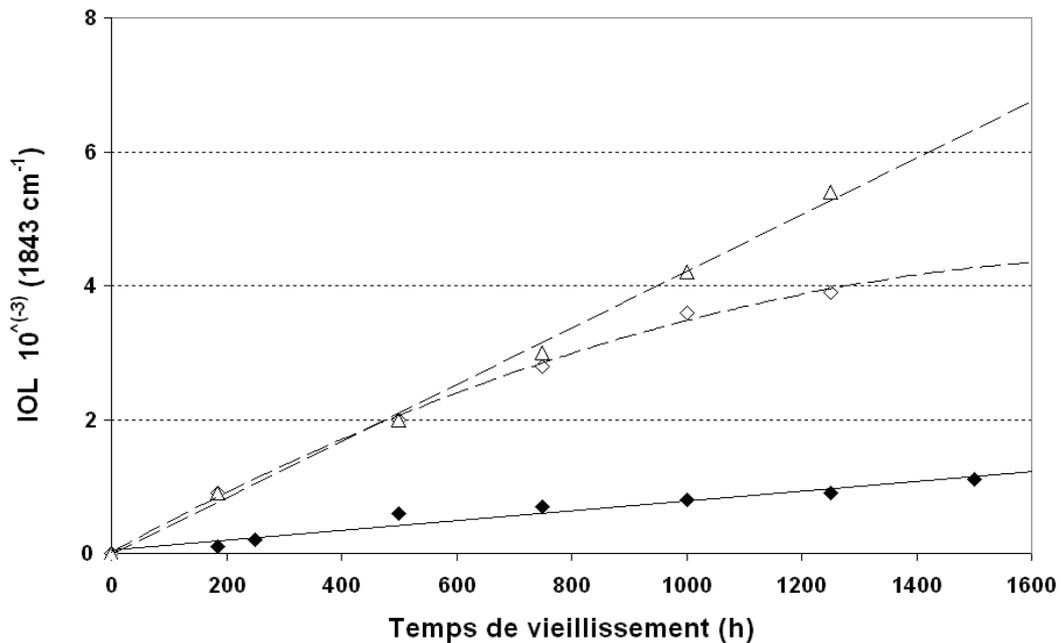


Figure V.31 : Evolution de L'indice d'oxydation linéique au cours d'un photo-vieillissement humide, (◆) PLA; (◇) BSTR150-5; (Δ) BSTR150-5-MM-1

III.4.2.4. Comparaison entre vieillissement thermique, photo-vieillissement à sec et photo-vieillissement humide pour les mélanges PLA/modifiant à l'impact en présence de catalyseur d'oxydation

Bien que des différences de températures de vieillissement soient possibles, lorsqu'on compare les photo-vieillissements accélérés secs et humides, l'évolution des taux de cristallinités obtenus pour les mélanges à base de BSTR150 est très similaire. La présence d'eau ou de MM n'aurait donc aucun effet significatif sur les taux de cristallinité.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'extraire le PLA du mélange, les cinétiques de variation des masses molaires moyennes des mélanges à base de BSTR150, en fonction du vieillissement, sont deux fois plus élevées en conditions humides qu'en conditions sèches ($0,58$ contre $0,23 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) tout en restant très supérieures à celles mesurées lors des vieillissements thermiques. Ce résultat, contradictoire à celui du vieillissement des mélanges MM-1 et MM-3 est attribué à l'effet de l'eau sur le mélange BSTR150-5.

En conditions de photo-vieillissement humide, la cinétique de dégradation des mélanges à base de BSTR150 est bien plus élevée que celle du PLA pur (respectivement $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $0,093 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$). Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans le chapitre 4

(chapitre 4, paragraphe 3.1) et suggère que l'effet de l'hydrolyse soit prépondérant dans le cas de ce mélange.

Par ailleurs, l'effet du MM sur la cinétique de vieillissement du mélange BSTR150-5 est très différent selon le type de vieillissement. Alors qu'une augmentation de la constante de dégradation de 100 % est observée en vieillissement thermique, une augmentation de seulement 40 % est observée pour les photo-vieillissements secs et une absence de variation de la constante de dégradation est mesurée en photo-vieillissement en conditions humides. L'effet de l'agent oxydant en conditions humides est uniquement détectable par la mesure de l'indice d'oxydation linéique, et ce, uniquement pour les plus longs temps de dégradation. Il se peut donc que le taux de MM soit trop faible pour que des différences significatives soient mesurées en présence de BSTR150.

III.4.2.5. Conclusion sur le photo-vieillissement humide des mélanges PLA/modifiant à l'impact en présence de catalyseur d'oxydation

Le photo-vieillissement accéléré humide de films de BSTR150-5 est plus rapide qu'en conditions sèches mais ne permet pas de démontrer d'effet des catalyseurs d'oxydations. Cette observation peut cependant être due à la prépondérance de l'hydrolyse par rapport à la photo-dégradation dans ces conditions de vieillissement. De plus, l'effet du MM sur le mélange BSTR150-5, est observé uniquement par la mesure du degré d'oxydation linéique, comme dans le cas du photo-vieillissement à sec de ce mélange. Ce résultat est en contradiction avec ceux des mélanges MM-1 et MM-3 pour lesquels aucun effet de MM n'est observé pour un taux d'incorporation de 1 % en masse. Cependant, cette contradiction peut être due à une plus grande miscibilité de MM avec le BSTR150.

En ouverture, il paraîtrait intéressant d'isoler l'effet des catalyseurs d'oxydation sur l'hydrolyse des matériaux, en effectuant des essais de vieillissement hydrolytiques (en l'absence de vieillissement UV).

III.4.3. Comparaison aux résultats de la littérature des photo-vieillissements humides de mélanges à base de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation

Tsuji et al. ont étudié la photo-dégradation du PLA en présence de TMPD. La constante de vitesse de dégradation de ces mélanges semble être directement fonction du taux d'incorporation de TMPD selon une équation du type (*Tsuji, 2005*):

$$k(M_n) = A.Ln(W_{(TPMD)}) + B \quad \text{Eq.2}$$

Avec : k la constante de vitesse de photodégradation en s⁻¹, A et B des constantes et W_(TPMD) la fraction massique de TMPD dans les mélanges.

Selon ce modèle, et malgré le faible nombre de points expérimentaux extrapolés, les résultats montrent une variation de la cinétique de dégradation vers 0,1% de TMPD où la dégradation en fonction du taux d'incorporation de TMPD devient plus prononcée. La constante de vitesse passe alors de 0,33.10⁻⁶ à 2,25.10⁻⁶ s⁻¹ (c'est-à-dire de 0,13.10⁻⁸ à 0,88.10⁻⁸ J/m² en fonction de l'énergie UV reçue), sans qu'un mécanisme réactionnel ne puisse être proposé pour justifier ces observations (Figure V.32).

Dans notre étude, les résultats obtenus en photo-vieillissement sec et photo-vieillissement humide en présence de MM, suggèrent également l'existence d'un seuil dans l'évolution des constantes cinétiques de dégradation en fonction du taux de MM (Figure V.32). Cette variation de vitesses en fonction des taux d'incorporation de MM ne peut être reliée à des mécanismes réactionnels. Cependant ce phénomène n'est pas observé pour les vieillissements thermiques dont la variation de la constante de vitesse en fonction de ln(W_(MM)) est quasi-linéaire, comme montré en Figure V.33.

Il serait intéressant de comparer les résultats obtenus sur les mélanges MM-1 et MM-3 à des résultats concernant les polyoléfines à l'aide de catalyseur d'oxydation. Cependant, cette comparaison est rendue difficile par une littérature très abondante et un grand nombre de catalyseurs d'oxydation, de taux d'incorporation et de types de vieillissements (*Jonhson, 1993*).

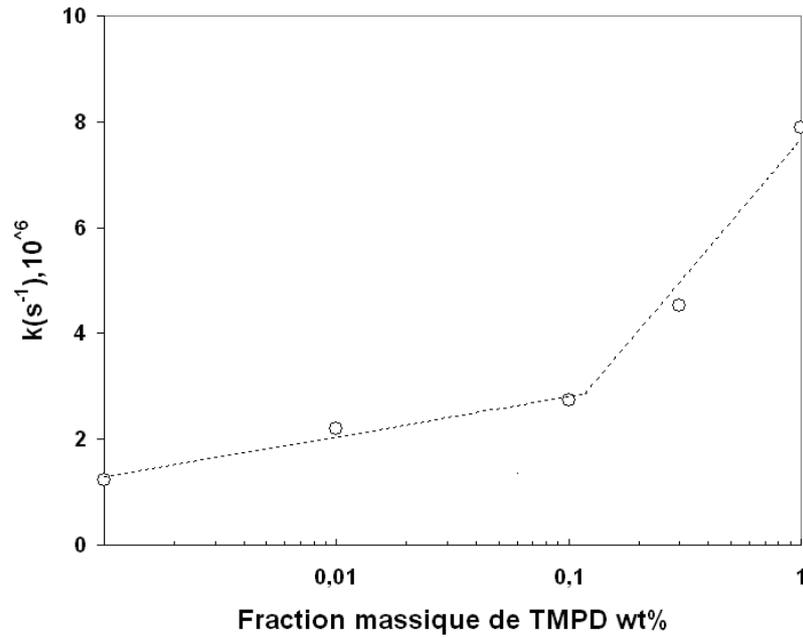


Figure V.32 : Cinétiques de dégradation, calculées à partir de (Tsuji, 2005; Tsuji, 2006-c; Tsuji, 2006-b) en fonction du taux d'incorporation de TMPD, en fonction du temps, par rapport aux masses molaires moyennes en nombre (eq. PS).

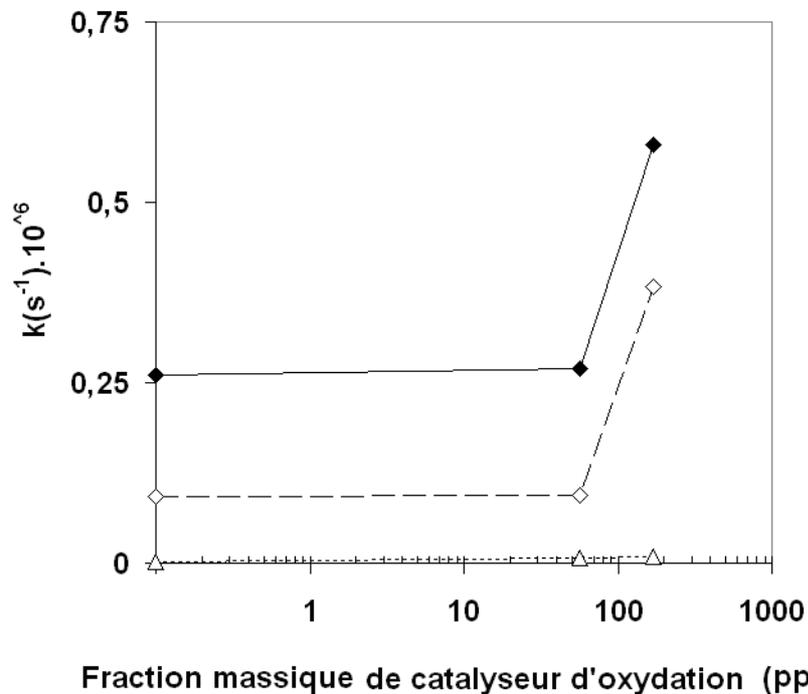


Figure V.33 : Variation de la constante de vitesse de dégradation du PLA par rapport aux masses molaires en nombre (Eq. PS) en fonction de la fraction massique de catalyseur d'oxydation (◆) en photo-vieillessement à sec; (◇) en photo-vieillessement humide; (△) en vieillissement thermique

III.4.4. Conclusion sur le photo-vieillissement humide de mélanges à base de PLA contenant des catalyseurs d'oxydation

Les résultats obtenus montrent que les dégradations du PLA en conditions de photo-vieillissement humide sont moins prononcées qu'en conditions de photo-vieillissement sec, ce qui est contradictoire avec la littérature et doit être relié à des différences de températures expérimentales. Cependant, l'effet de 3 % en masse de catalyseurs d'oxydation sur la constante de dégradation du PLA est plus prononcé en photo-vieillissement humide (+ 310 %) qu'en photo-vieillissement à sec (+ 123 %) ce qui suggère des interactions entre le taux d'additif et le vieillissement hydrolytique. Les différentes constantes cinétiques mesurées en conditions de vieillissement humide sont résumées dans la Figure V.34. Pour les mélanges PLA/BSTR150 il semble que la cinétique de vieillissement soit plus élevée que pour le PLA pur en raison du rôle joué par l'eau sur les mélanges (indépendamment du taux de MM). Par ailleurs, les suivis du degré d'oxydation linéique par IRTF, ne sont pas en totale cohérence avec les mesures des masses molaires moyennes. En effet, alors qu'aucune catalyse de la dégradation n'a pu être identifiée pour le mélange MM-1 le degré d'oxydation linéique du mélange BSTR150-5-MM-1 est significativement supérieur à celui du PLA pur suggérant que le BSTR-150 soit sensible aux UV et intervienne dans le processus de vieillissement du PLA. Ces contradictions pourraient être causées par l'élution de certains produits de dégradation hors des échantillons. A ce jour, aucune conclusion ne peut ainsi être tirée concernant le rôle des catalyseurs d'oxydation sur la dégradation des mélanges BSTR150-5.

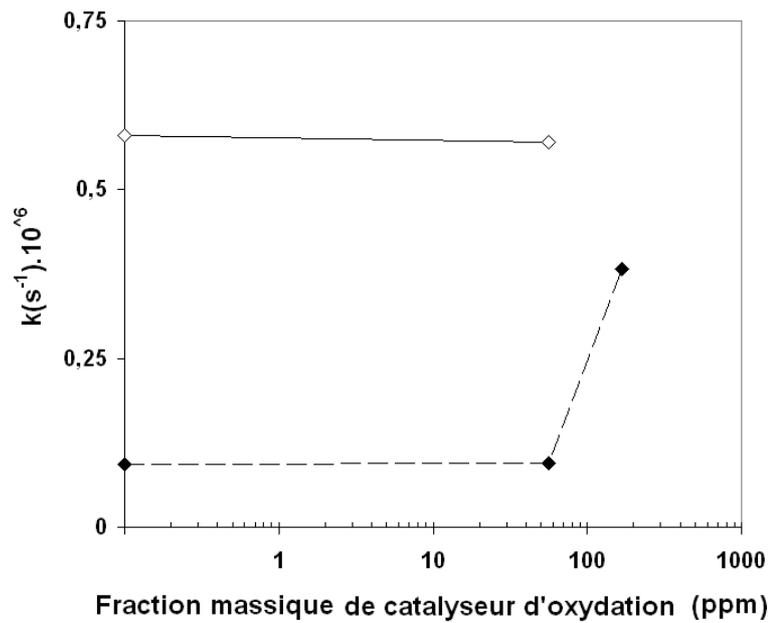


Figure V.34 : Variation de la constante de vitesse de dégradation en fonction du taux de catalyseur d'oxydation en photo-vieillessement humide (♦) PLA; (◇) BSTR150-5

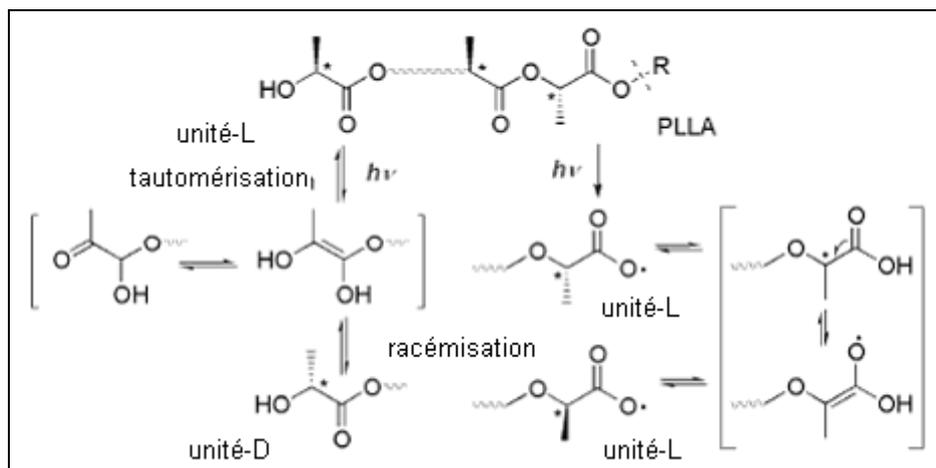


Figure V.35 : Différents mécanismes de racémisation envisagés sous irradiation UV-C (Yasuda, 2010)

III.5. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions d'oxydation du PLA

III.5.1. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions de photo-dégradation du PLA en l'absence de catalyseurs

Bien que plusieurs mécanismes de photo-dégradation du PLA aient été suggérés dans la littérature, aucune étude n'a pu pleinement caractériser des produits de dégradation pouvant conduire à des bandes d'absorption vers 1840 cm^{-1} à ce jour. De plus, à notre connaissance, trois études ont rapporté, à ce jour, l'observation d'une bande d'absorption vers 1840 cm^{-1} sur du PLA vieilli (Zaidi, 2010; Fukushima, 2010; Gardette 2011).

Yasuda et al. ont observé, sous rayonnement UV-C, une diminution de la pureté optique du PLA (Yasuda, 2010). Ce phénomène de racémisation étant observé à la fois aux extrémités carboxyliques et hydroxyles est proportionnelle aux ruptures de chaînes. Un mécanisme réactionnel a été proposé. En se basant sur le mécanisme proposé par Sakai et al. (Sakai, 2001) rapportant des ruptures de liaisons $\text{RCOO-R}'$, suivi d'une déprotonation sur un carbone asymétrique. Yasuda et al. proposent que les radicaux carboxyles et alkyles formés intermédiairement soient le lieu de réactions de racémisation (Figure V.35).

Les produits de dégradation issus de l'irradiation UV de polyesters aliphatiques n'ont pas été encore rapportés dans la littérature. En revanche, ceux issus de vieillissements par irradiation gamma ont été décrits (Babanalbandi, 1995 ; Babanalbandi, 1996). Ces résultats peuvent servir de support pour la suite de notre étude, bien que les énergies d'activations, mises en jeu dans le cas des rayonnements gamma, puissent être plus élevées que dans le cas de rayonnements UV (différences probables au niveau de l'amorçage radicalaire). Pour vieillissements sous rayons gamma, les modifications chimiques observées correspondent à des ruptures de liaisons $\text{R-COOR}'$, $\text{RCO-OR}'$ et/ou $\text{RCOO-R}'$ via une photo-oxydation directe du groupement carbonyle (Babanalbandi, 1995 ; Babanalbandi, 1996). Ces réactions sont susceptibles de conduire à sept radicaux résumés en Figure V.36. Bien que ces groupements radicalaires puissent à leur tour conduire à environ 25 produits différents par recombinaison (dont des anhydrides, par exemple dans le cas des produits 6 + 2 ou 6 + 5), seuls les espèces 1 à 5 (issus des réactions de Norrish I) sont véritablement considérées comme étant probables sous UV.

Dans le cas de la dégradation sous UV, plusieurs références soulignent que la dégradation du PLA se produit en masse et non en surface (*Tsuji, 2006-b*) et ce sans période d'induction (*Gardette 2011*). En effet, de par sa structure chimique, le PLA n'absorbe pas l'UV contrairement aux polyesters aromatiques, par exemple, ce qui explique que l'épaisseur n'influence pas la dégradation (*Gardette, 2011*). En fait, le vieillissement du PLA est uniquement relié à la présence d'impuretés chromophoriques. Plusieurs mécanismes ont été suggérés selon qu'ils soient réalisés sous UV-C ou sous UV.

Par ailleurs, pour les vieillissements sous UV-C ($\lambda = 230$ nm), un mécanisme de photo-coupeure de type Norrish II, qui correspond à une rupture de la liaison RCOO-R' (Figure 37 et Figure 38 mécanisme A) a été rapporté (*Ikada, 1992; Ikada, 1997*). Le mécanisme Norrish II conduit à la formation d'un acide et d'un groupement acrylique appuyé par des observations IRTF rendant compte de l'augmentation de l'absorption vers 3290 et 990 cm^{-1} (relatifs aux vibrations νOH et $\nu\text{C}=\text{C}$) (*Ikada, 1992*). D'autres références suggèrent même la possibilité que les groupements acryliques formés puissent participer à des réactions de réticulation (phénomène minoritaire par rapport aux ruptures de chaînes) (*Tsuji, 2005*).

Dans le cas du vieillissement du PLA sous UV, pour des irradiances comparables à celle du rayonnement solaire, d'autres mécanismes réactionnels ont été suggérés (sans qu'aucun n'ait été démontré à ce jour). Tous ces mécanismes correspondent, comme la réaction de Norrish II (Figure V.37 et Figure V.38, mécanisme A), à des ruptures de liaison RCOO-R'. Le mécanisme de coupeure radicalaire (Figure V.38, mécanisme B), proposé par Copinet et al. (*Copinet, 2004*) en s'inspirant de Babanalbandi (*Babanalbandi, 1996*) suggère la formation d'un bout de chaîne acide et d'une extrémité aliphatique (Figure V.38, produits 1 et 3). Le mécanisme de β coupeure (Figure V.38, mécanisme C), proposé par Janorkar et al. (*Janorkar, 2007*), en s'inspirant des travaux de Scheirs et al. (*Scheirs, 1997-a ; Scheirs, 1997-b*), correspond à la photo-oxydation du PLA impliquant la peroxydation du carbone méthylique adjacent au groupement ester suivi d'une β coupeure. Les produits de dégradation obtenus correspondent à un acide terminal et un bout de chaîne comportant une cétone en α d'un ester (thermodynamiquement instable) (Figure V.38, produit 4). Enfin, une étude beaucoup plus récente a suggéré la formation d'anhydride maléique dans le corps de la structure chimique du PLA lors du vieillissement sans rupture de chaîne selon une peroxydation suivie d'une coupeure β (Figure V.38, mécanisme C bis). Ce mécanisme a cependant deux défauts, d'une part il ne rend pas compte de la baisse de masse molaire des échantillons et d'autre part les anhydrides aliphatiques absorbent théoriquement plutôt vers

1825 cm^{-1} (*Fukushima, 2010*). Deux mécanismes complémentaires sont proposés dans la suite.

Nous proposons un premier mécanisme (Figure V.38, mécanisme D) qui correspond à des ruptures de chaînes $\text{RCOO-R}'$ (et qui peut donc rendre compte de la baisse de masse molaire lors du vieillissement) et qui conduit à un acide terminal et un bout de chaîne comportant un alcool en α d'un ester (thermodynamiquement instable) (Figure V.38, produit 5). Ce mécanisme radicalaire de β coupure peut être envisagé en s'inspirant des études de Janorkar et al. (*Janorkar, 2007*), ainsi que des travaux de Scheirs (*Scheirs, 1997-a ; Scheirs, 1997-b*). Les produits 4 et 5, bien qu'instables, devraient théoriquement conduire à des bandes d'absorption en IRTF vers 1840 cm^{-1} très proche des observations expérimentales.

Le second mécanisme que nous avons proposé (*Berthé, 2010*) est susceptible de conduire à des anhydrides via des scissions de chaînes. La rupture d'une liaison $\text{R-COOR}'$, selon une réaction de cage (Figure V.38, mécanisme E), également inspiré de (*Scheirs, 1997-a ; Scheirs, 1997-b*), pourrait conduire à des produits de dégradation ayant respectivement un anhydride et un aldéhyde terminaux (Figure V.38, produits 6 et 7). Bien que ce nouveau mécanisme paraisse satisfaisant, il est discutable à plusieurs niveaux. Le produit 6 décrit en Figure V.38, comportant un anhydride, est susceptible de donner une bande d'absorption théorique vers 1825 cm^{-1} , ce qui ne correspond pas tout à fait aux observations expérimentales à 1843 cm^{-1} (Tableau V.18). De plus, le mécanisme réactionnel pris comme référence ici, est issu d'études sur le PBN, dont les groupements aromatiques sont susceptibles de faciliter la formation d'anhydrides (par rapport au PLA qui est aliphatique). Quoiqu'il en soit, une publication récente a depuis également suggéré ce mécanisme (*Gardette, 2011*). Par ailleurs, un anhydride, bien que plus thermodynamiquement stable que les produits 4 et 5, n'est pas très stable en présence d'eau, et est très susceptible d'être clivé en deux acides. Ainsi, le produit de dégradation 6 (Figure V.38), en présence d'eau devrait rapidement conduire aux produits de dégradation 1 et 8 comme décrit dans la Figure V.39. En ouverture, il aurait été intéressant de pouvoir introduire des anhydrides aliphatiques dans des matrices de PLA afin de pouvoir suivre leurs bandes d'absorption en IRTF et pouvoir conclure sur la nature des signaux observés expérimentalement.

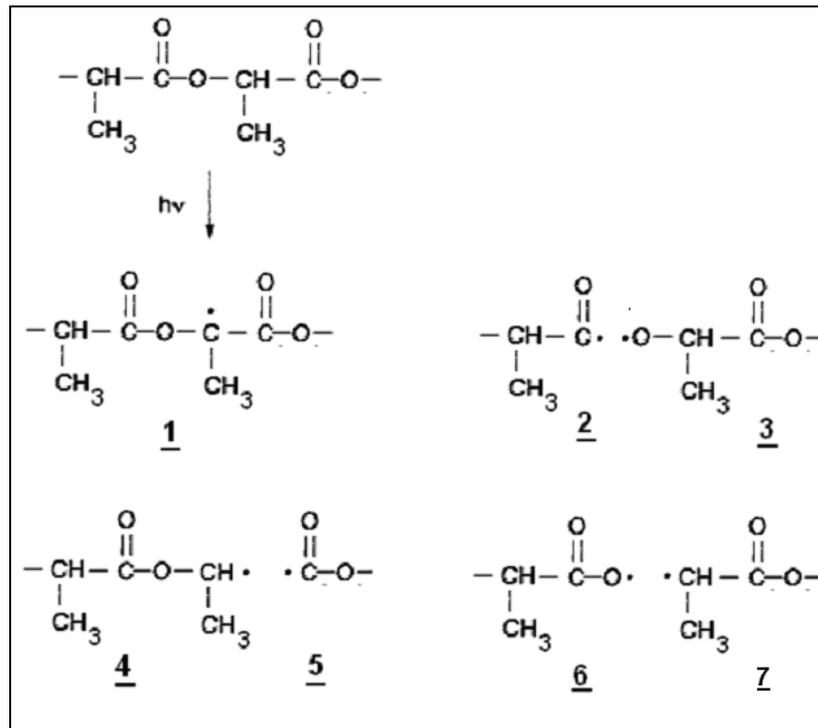


Figure V.36 : Différents radicaux susceptibles d'être formés lors d'une irradiation gamma du PLA (Babanalbandi,1996 ; Babanalbandi, 1995)

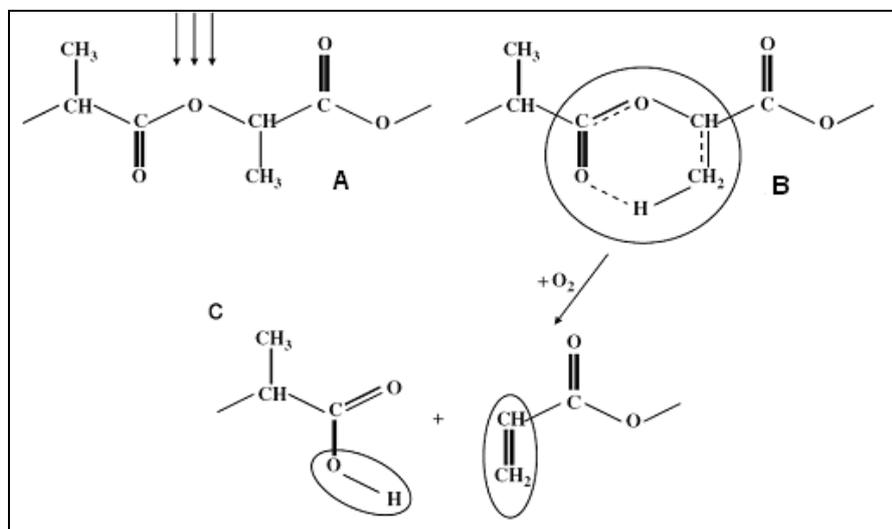


Figure V.37 : Photo-oxydation du PLA selon un mécanisme de Norrish II (Ikada, 1997) ($\lambda = 230 \text{ nm}$, donc beaucoup plus énergétique que dans nos conditions expérimentales).
 (A) irradiation d'une chaîne de PLA sous UV ; (B) excitation photo-physique ; (C) réactions d'oxydation et de coupure des chaînes de PLA.

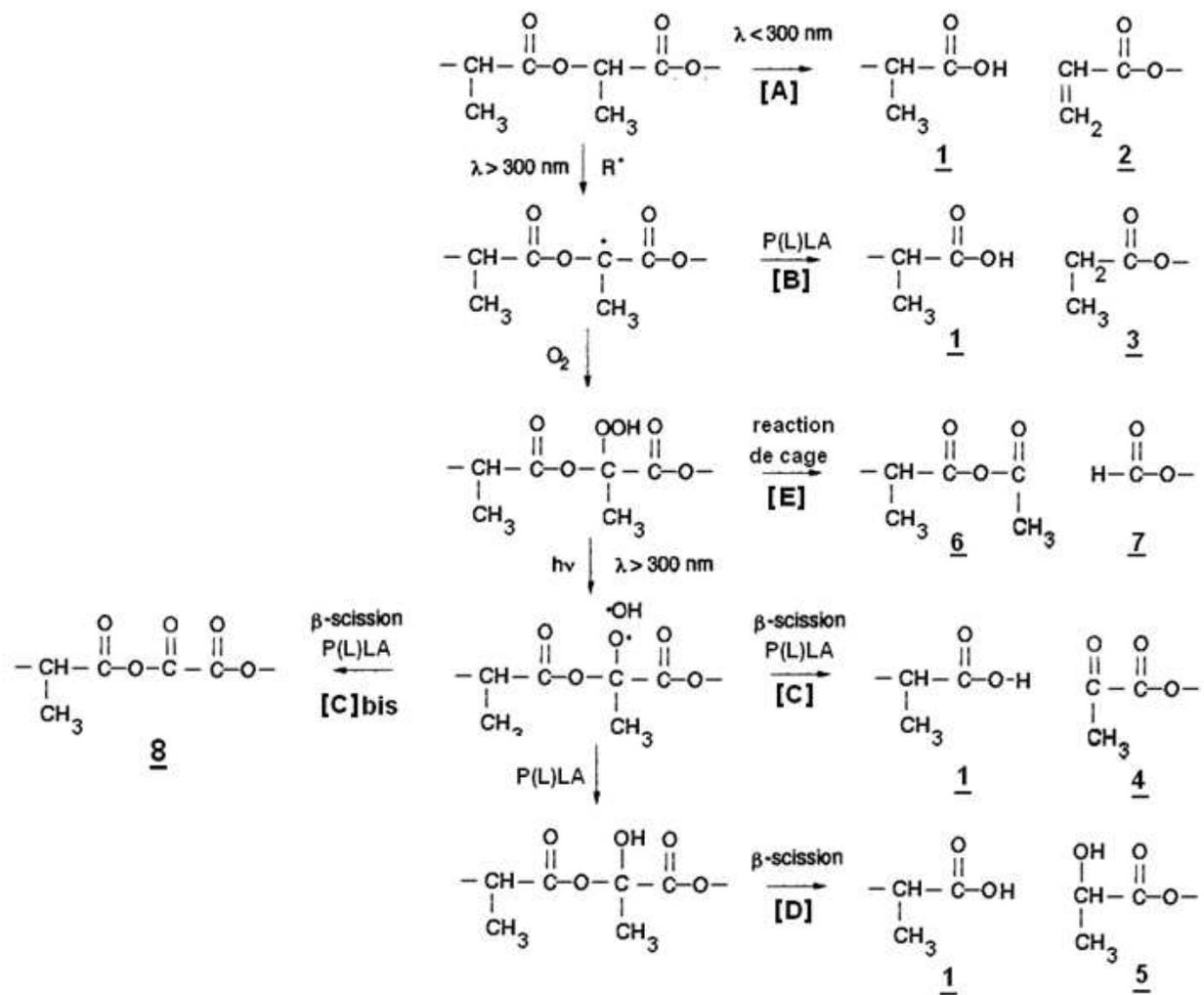


Figure V.38 : (A) Photo-oxydation sous UV-C du PLA selon un mécanisme de NorrishII (*Ikada, 1997*) (B) Mécanisme de rupture radicalaire homolytique (*Copinnet, 2004*), (C) Peroxydation suivie d'une coupure β (*Janorkar, 2007*), (Cbis) Peroxydation suivie d'une coupure β (*Fukushima, 2010*), (D) Peroxydation suivie d'une coupure β, (E) Peroxydation suivie d'une réaction en cage

III.5.2. Proposition de mécanismes réactionnels pour les réactions de photo-dégradation du PLA en présence de catalyseurs

A priori le mécanisme proposé pour le PLA vierge, conduisant à des anhydrides, devrait être valable en présence de catalyseurs d'oxydation, puisqu'aucun nouveau groupement n'est observé en IRTF. La littérature sur le vieillissement du PLA en présence d'agents oxydants a donné deux mécanismes de photo-dégradation. Cependant, aucune de ces études n'a observé de produit de dégradation pouvant conduire à des bandes d'absorption vers 1840 cm^{-1} .

III.6. Conclusion

Trois types de vieillissements ont été réalisés sur des mélanges à base de polyesters aliphatiques afin de reproduire, dans des conditions accélérées, diverses conditions réelles de vieillissement. Ces vieillissements correspondent à un vieillissement thermique, un vieillissement photochimique à sec et un vieillissement photochimique en conditions humides. Le but de ces vieillissements est d'évaluer le rôle de faibles quantités de catalyseur d'oxydation, un complexe à base de manganèse, dans le contrôle de la dégradation du PLA et de mélanges à base de PLA incorporant un modifiant au choc (BSTR150) ou un agent de polycondensation (PMAH). En outre, l'utilisation de catalyseurs d'oxydation dans le contrôle de la fragmentation du PLA n'a jamais été rapportée à notre connaissance.

Les résultats montrent que la présence de catalyseur d'oxydation n'induit pas de vieillissement à court terme des matrices lorsqu'elles sont stockées à 25 °C , en présence d'oxygène, pendant six mois. Par ailleurs, l'étape de mise en œuvre (extrusion + calandrage) induit une dégradation non négligeable des polymères. Cette dégradation est fonction du taux d'incorporation de catalyseur d'oxydation, ce qui a déjà été rapporté dans le cas de certaines polyoléfinés (*Scott, 2000*) et pourrait être palliée par l'incorporation de stabilisants adaptés aux polyesters.

Tableau V.18 : Estimation des bandes d'absorption en IRTF pour divers produits de dégradation théoriques issus du photo-vieillissement du PLA.

Produits issus de la Figure V.37	1	2	3	4	5	6	7
Fréquences moyennes d'absorption du carbonyle (<i>Knill, 1998</i>) (cm ⁻¹)	1735	1725	1730	1730	1737	1825	1720

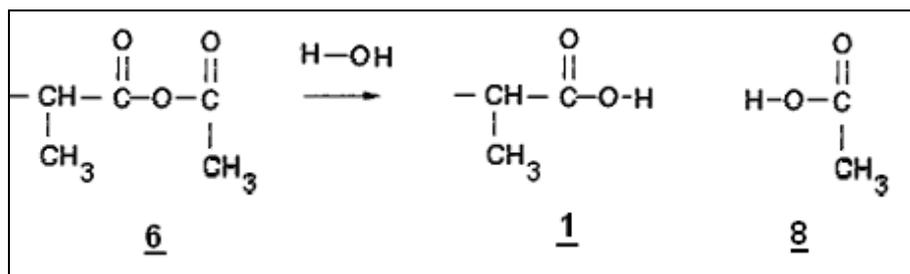


Figure V.39 : Réaction du composé 6 avec l'eau, rendant compte de la faible stabilité de ce composé dans les conditions de photo-vieillissement humide (*Vollhardt, 2004*)

Pour toutes les conditions de vieillissement, la dégradation est augmentée, par simple additivation de catalyseur d'oxydation et ce de façon significative à partir de 3 % en masse. L'effet du catalyseur sur l'augmentation de l'élongation à rupture peut être expliqué par le fait qu'il s'agisse d'un mélange maître à base de PEBD dont l'élongation à la rupture est nettement supérieure à celle du PLA.

En ce qui concerne les vieillissements thermiques, les résultats montrent que la cristallinité des mélanges MM-1, MM-3 et du PLA pur augmente rapidement. Par ailleurs, la dégradation des matériaux se produit dès 65 °C. Cependant ces dégradations restent faibles, et n'impliquent pas une diminution du domaine d'application de ces matériaux, dont le maintien des propriétés (mécaniques entre autres), au cours du temps, est recherché. En effet, en se référant à la littérature sur les polyoléfines, il devrait être possible de contrôler ce phénomène par l'utilisation de formulations de catalyseurs d'oxydation appropriées. La dégradation mesurée par la constante de vitesse globale des réactions de dégradation, (déterminée par mesure des masses molaires moyennes en nombre) est de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} pour un PLA additivé de 3% en masse de catalyseur d'oxydation, alors qu'elle est de 10^{-8} s^{-1} pour le PLA vierge, soit une augmentation d'un facteur 10 environ. Le BSTR150 n'a pas d'effet sur l'évolution de la cristallinité des mélanges au cours du temps de vieillissement, bien que la

diminution de l'élongation de ces mélanges soit plus prononcée que pour le PLA vierge. La cinétique de dégradation semble pourtant accélérée en présence de BSTR150 ce qui est contraire à ce qui est rapporté par la littérature. La présence de PMAH semble également accélérer la cinétique de dégradation des mélanges à base de PLA bien que la cristallinité de ces mélanges reste plus faible tout au long du vieillissement que celle du PLA vierge.

En ce qui concerne les vieillissements UV à sec du PLA, l'élongation à la rupture diminue en fonction du vieillissement, alors que la cristallinité n'est augmentée significativement qu'à partir de 3 % en masse de mélange maître. La constante de vitesse de dégradation augmente également significativement à partir de 3 % en masse de catalyseur d'oxydation. En revanche, dans le cas des mélanges à base de modifiant à l'impact et d'agent de polycondensation, l'effet est significatif dès une incorporation de 1 % en masse de catalyseur d'oxydation. Cela est assez contradictoire dans la mesure où les sensibilités au photo-vieillissement du BSTR150 et du PMAH sont anticipées comme étant plus élevées que celle du PLA. Cependant ce résultat pourrait être dû à une possible compatibilité du mélange maître, à base de catalyseur d'oxydation, avec le BSTR150 et le PMAH. Quoiqu'il en soit, l'impact de l'additivation de 1 % en masse de catalyseur d'oxydation reste faible. Pour ces mélanges, le taux de cristallinité augmente, et ce de façon plus significative pour les mélanges à base de BSTR150 que pour ceux à base de PMAH, ce qui peut être relié à la présence de branchements inter-chaînes pour le PMAH.

En ce qui concerne le photo-vieillissement humide, les résultats montrent que comme pour le photo-vieillissement à sec, la cristallinité augmente au cours du vieillissement et est également fortement augmentée par l'incorporation de 3 % en masse de catalyseur d'oxydation. Il est donc probable que des effets synergiques entre les produits de photo-vieillissement et les réactions d'hydrolyse se produisent.

Pour les mélanges à base de BSTR150 la cristallinité est fortement augmentée au cours du photo-vieillissement humide. Par ailleurs, les cinétiques de dégradation sont plus élevées que celles du PLA vierge comme observé pour les vieillissements hygrothermiques dans le chapitre 4. De plus, l'incorporation de 1 % en masse de MM n'altère pas les cinétiques de dégradation, bien que ce résultat soit partiellement contredit par la mesure des degrés d'oxydation linéiques.

En conclusion, l'effet du mélange maître sur le PLA est significatif mais faible lors des vieillissements thermiques et beaucoup plus prononcé lors des photo-vieillissements à partir de 3 % en masse de mélange maître à base de catalyseur d'oxydation. Le BSTR150 n'influence pas la résistance au vieillissement thermique, mais augmente la sensibilité au photo-vieillissement humide. Le PMAH semble amplifier l'effet du vieillissement thermique sans qu'un effet sur la résistance au photo-vieillissement ne soit observé pour les photo-vieillissements à secs.

Par ailleurs deux mécanismes ont été proposés afin d'expliquer la formation de produits de dégradation comportant une bande d'absorption vers 1840 cm^{-1} , sans qu'il soit possible de les valider. L'un de ces mécanismes correspond à un mécanisme radicalaire de β coupure et conduit à un composé thermodynamiquement instable. Le deuxième mécanisme conduit à un anhydride, par un mécanisme de réaction de cage. Bien que plus stable, la formation de cet anhydride semble pourtant peu probable, en particulier dans le cas du photo-vieillissement humide, dans la mesure où les anhydrides réagissent facilement avec l'eau.

III.7. Ouverture

Bien que ces résultats montrent le potentiel de l'utilisation de catalyseurs d'oxydation, il serait intéressant de tenter de fixer la durée de vie de mélanges à base de PLA en faisant varier la nature et le ratio initial anti-oxydants / catalyseurs d'oxydation. Par ailleurs, la référence à ces études devrait être du PLA non additivé (ou désadditivé de tout stabilisant) afin de pouvoir conclure de façon catégorique sur l'effet de chaque additif. La préparation de mélanges maîtres à base de PLA (et non de PEBD) devrait également améliorer l'effet du catalyseur d'oxydation. De plus, la réalisation de films en une seule étape (par exemple par extrusion bi-vis / calandrage) devrait permettre de limiter la dégradation initiale de ces matériaux.

Cette étude ainsi que la littérature laisse le champ libre à l'identification de mécanismes de photo-dégradation du PLA, la mesure des cinétiques de coupure de chaînes et à la caractérisation des produits de photo-dégradation formés.

Enfin, l'applicabilité de cette approche lors du compostage en fin de vie de ces matériaux devrait être vérifiée par des tests de compostage in-situ.