

N° d'ordre :12/2021_D/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENNE

FACULTE DE PHYSIQUE



THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée pour l'obtention du grade de **Docteur en Physique**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Par

Abdelouahab ABDALLAH

Thème :

**Etude de la dynamique moléculaire de biopolymères et modélisation
du vieillissement physique**

Soutenue le 09 juin 2021, devant le jury composé de :

M. D. BRADAI	Professeur à l'USTHB/FPH	Président
M. N. BENREKAA	Professeur à l'USTHB/FPH	Directeur de thèse
Mme. N. KHEMICI-DOULACHE	Professeur à l'USTHB/FPH	Examinatrice
Mme. A. SLIMANI	Maître de Conférences/A à l'U.M.B.B	Examinatrice
M. A.KEFFOUS	Directeur de Recherche au C.R.T.S.E	Examineur
Mme. N. SAOULA	Directrice de Recherche au C.D.T.A	Examinatrice

Remerciements

Tout d'abord, J'exprime ma sincère gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur N. BENREKAA, Professeur à l'USTHB, pour le soutien qu'il m'a apporté, ses précieux conseils, et la confiance qu'il a su me témoigner tout au long de ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur D. BRADAI, Professeur à l'USTHB, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

De même, je remercie chaleureusement Madame N. KHEMICI-DOULACHE, Professeur à l'USTHB, Madame A. SLIMANI, Maître de Conférence à l'UMBB, Monsieur A. KEFFOUS, Directeur de Recherche au C.R.T.S.E, et Madame N. SAOULA, Directrice de Recherche au C.D.T.A, pour avoir accepté d'être examinateurs de mes travaux de thèse.

Je tiens à remercier également Madame V. Bellenger, Maître de Conférences à l'Ecole Arts et Métiers ParisTech, pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire PIMM et pour son aide précieuse tout au long de mon séjour.

Mes remerciements vont également à tous mes amis et collègues à l'USTHB et à l'Université de Laghouat pour leur soutien aux diverses activités de recherche et d'enseignements.

Enfin, Je tiens à exprimer mes profonds remerciements à mes parents, ma femme et mes deux enfants, mes frères et sœurs et mes neveux, ainsi que toute ma famille, pour leur soutien tout au long de ce travail de thèse.

Liste des figures

Chapitre 2 :

Fig. 2.1 : Support d'échantillon pour la DMA. (NETZSCH)	20
Fig. 2.2 : Schéma de la cellule de mesure du dilatomètre (NETZSCH)	21
Fig 2.3 : Principe de la technique des courants thermostimulés	23
Fig. 2.4 : Principe de la technique des polarisations fractionnées	25
Fig. 2.5 : Exploitation d'un pic élémentaire T.S.C.	35
Fig. 2.6 : Méthode des demi-hauteurs	37
Fig. 2.7 : Coupe longitudinale de la cellule de mesure.	40
Fig. 2.8 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC	42
Fig. 2.9 : Thermogramme schématique $C_p(T)$; et différentes définitions de T_g	43
Fig.2.10 : Unité de répétition du PLA	44
Fig.2.11 : Suture chirurgicale tissée à l'état d'origine (micrographie (a)) et après quelques jours de service dans la cavité buccale (micrographie (b))	45

Chapitre 3 :

Fig. 3.1 : Evolution du module de stockage E' et du module de perte E'' des échantillons de PLA en fonction de la température.	50
Fig. 3.2 : Facteur de perte $\tan \delta$ obtenu par des mesures DMA à 0,33 Hz.	50
Fig. 3.3 : Evolution du module de stockage E' et du module de perte E'' pour un échantillon de PLA en fonction de la température pour différentes fréquences.	51
Fig. 3.4 : Évolution du facteur de perte d'un échantillon de PLA en fonction de la température pour différentes fréquences	52
Fig. 3.5 : Dépendance en fréquence de la température de transition	53
Fig. 3.6 : Diagramme de Cole – Cole à partir de l'isochrone (à 1 Hz)	53
Fig. 3.7 : Évaluation de l'énergie d'activation à la température de transition vitreuse..	54
Fig. 3.8 : Thermogrammes de dilatométrie du PLA (obtenus par refroidissement).....	56
Fig. 3.9 : Thermogrammes DSC thermiquement modulés de PLA	56
Fig. 3.10 : Diagramme WLF obtenu à partir de tests multifréquences par DMA	58

Fig. 3.11 : Diagramme Cole-Cole	60
Fig. 3.12 : Master Curve du PLA.....	60
Chapitre 4 :	
Fig. 4.1 : Thermogramme DSC du polylactide : (1) non-vieilli. (2) vieilli.	63
Fig. 4.2 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isochrone pendant une durée de 120 min à une température de : (1) 25 °C, (2) 37 °C.	65
Fig. 4.3 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isochrone pendant une durée de 1200 min à une température de : (1) 25 °C, (2) 37 °C.	65
Fig. 4.4 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isotherme à une température de 25 °C pendant une durée de : (1) 120 min, (2) 1200 min.	66
Fig. 4.5 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isotherme à une température de 37 °C pendant une durée de : (1) 120 min, (2) 1200 min.	67
Fig. 4.6 : Modulation de la température en fonction du temps dans un balayage MDSC.	68
Fig. 4.7 : Evolution du flux de chaleur modulé en fonction de la température pour un échantillon du PLA.	69
Fig. 4.8 : Thermogrammes MDSC du PLA le montrant le flux de chaleur ainsi que ses deux composantes : réversible et irréversible.	70
Fig. 4.9 (a) : Spectre global su PLA, obtenu pour une température de polarisation de 70°C avec une tension de $V_p=100V$. En insert, le pic basse température (β)	73
Fig. 4.9 (b) : Pic β du PLA, isolé du spectre global, l'allure globale montre une position à environ -70°C	73
Fig. 4.10 : Effet de la tension de la polarisation sur le spectre TSC aux moyennes températures.....	75
Fig. 4.11 : Courant maximum des pics α -TSC	75
Fig. 4.12 : diagramme d'Arrhénius du pic principal	76
Fig. 4.13 : Evolution de la polarisation en fonction de la tension de polarisation des pics α -TSC	76
Fig. 4.14 : connexion de la cellule capacitive avec le LCR pour la mesure de la résistivité	78
Fig. 4.15 : diagramme d'Arrhénius du pic principal	79

Fig. 4.16 : Pic principal vieilli à 60°C	80
Fig. 4.17 : variation de l'intensité du pic principal en fonction du temps de vieillissement isotherme.	80
Fig. 4.18 : Variation de l'enthalpie d'activation ΔH en fonction de la durée du vieillissement isotherme.....	81
Fig. 4.19 : Profileur de prévision de la modélisation par plans d'expériences....	86
Fig. 4.20 : Ajustement de la prévision de la modélisation pour le niveau bas (a), et le niveau haut (b) du facteur 1.	87
Fig. 4.21 : Profils d'interaction entre les deux facteurs.	88
Fig. 4.22 : Courbe d'isoréponses	88
Fig. 4.23 : La surface de réponse dans le domaine d'étude.	89
Fig. 4.24 : Capteur d'humidité résistif H25K5A et le circuit de conditionnement.	91
Fig. 4.25 : Variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées pour le vieillissement multifactoriel	94

Table des matières

Remerciements.....	i
Liste des figures	ii
Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	5
1.1. Généralités sur les biopolymères	6
1.1.1. Les biopolymères	6
1.1.2. Types de biopolymères	6
1.1.2. La biodégradabilité	7
1.2. Relaxations dans les biopolymères	8
1.2.1. Relaxations au dessous de la température de transition vitreuse	8
1.2.2. Relaxations au dessus de la température de transition vitreuse	9
1.3. Transitions dans les biopolymères	9
1.3.1. La transition vitreuse	9
1.3.2. Transition vitreuse dans les biopolymères semi-cristallins	10
1.4. Les différents mécanismes de Vieillissement dans les biopolymères.....	11
1.4.1. Vieillissement physique	12
1.4.1.1. Vieillissement physique avec transfert de masse	12
1.4.1.2. Vieillissement physique sans transfert de masse	12
1.4.2. Autres types du vieillissement	12
1.4.2.1. Vieillissement thermochimique (non oxydatif)	13
1.4.2.2. Thermo-oxydation.....	13
1.4.2.3. Vieillissement photochimique, Photo-oxydation et photodégradation	13
1.4.2.4. Vieillissement hydrolytique.....	13

1.4.2.5. Vieillissement biochimique-biodégradation	14
1.4.2.6. Vieillissement radiochimique	14
1.4.2.7. Vieillissement mécanochimique	14
1.4.3. Relaxation structurale dans les biopolymères.....	14
1.4.4. Effet sur les propriétés thermodynamiques.....	16
Chapitre 2 : Techniques expérimentales et Matériau	18
2.1. Analyse mécanique dynamique (DMA)	19
2.1.1. Principe	19
2.1.2. Appareillage	19
2.2. Dilatométrie.....	20
2.2.1. Principe	20
2.2.2. Dispositif	21
2.3. Les courants thermiquement stimulés (T.S.C.)	22
2.3.1. Mise au point et évolution de la technique.....	22
2.3.2. Protocole expérimental	22
2.3.3. Décomposition expérimentale des spectres par la technique des polarisations fractionnées	24
2.3.4. Modèles d'expression du temps de relaxation	26
2.3.4.1. Modèle d'Arrhenius	26
2.3.4.2. Modèle de Williams - Landel - Ferry (WLF).....	31
2.3.4.3. Théorie du volume libre de Cohen et Turnbull	32
2.3.5. Exploitation	33
2.3.5.1. La méthode d'intégration partielle (MIP)	34
2.3.5.2. Méthode de la pente initiale.....	35
2.3.5.3. Méthode des demi-hauteurs	37

2.3.6. Dispositif expérimental.....	38
2.4. L'analyse enthalpique différentielle (DSC) :	41
2.5. Matériau étudié.....	44
2.5.1. Le polylactide (PLA).....	44
2.5.2. Structure chimique et synthèse du polylactide	44
2.5.3. Applications biomédicales du PLA	45
2.5.4. Préparation des échantillons du PLA.....	46
Chapitre 3 : Etude de la fraction du volume libre dans le PLA par analyse thermique	47
3.1. Analyse mécanique dynamique en température :	48
3.1.1. Evaluation à 0,33 Hz.....	49
3.1.2. Mode multifréquences	51
3.2. Détermination de l'énergie d'activation	54
3.3. Dilatométrie élongationnelle et courbes DSC.....	55
3.4. Mesure de la fraction du volume libre	57
3.5. Diagrammes Cole-Cole et Master Curves.....	59
3.6. Conclusion	61
Chapitre 4 : Etude et modélisation du vieillissement physique.....	62
4.1. Etude expérimentale du vieillissement du PLA.....	63
4.1.1. Etude de la relaxation structurale par la calorimétrie différentielle.....	63
4.1.1.1. Vieillissement isochrone	64
4.1.1.2. Vieillissement isotherme.....	66
4.1.3 Analyse enthalpique modulé en température.....	67
4.1.2. Résultats obtenus par la technique des courants thermostimulés (TSC)	72
4.1.2.1. Spectre complexe du PLA.....	72
4.1.2.2. Effet de la contrainte de polarisation	74

4.1.2.3. Vieillissement isotherme.....	79
4.2. Modélisation du vieillissement du PLA.....	82
4.2.1. Modélisation par la méthode des plans d'expériences.....	82
4.2.1.1. Domaines des facteurs.....	82
4.2.1.2. Variables codées	83
4.2.1.3. Modélisation mathématique	83
4.2.2. Modélisation de la cinétique du vieillissement	90
Conclusion	95
Annexe.....	99
Références bibliographiques	102

Introduction

Introduction

Le polylactic acid (PLA), aussi nommé polylactide, est un biopolymère semi-cristallin avec des temps de dégradation significativement longs, de l'ordre de 12 à 24 mois. Pour les applications d'emballage et biomédicales, le PLA montre une utilisation potentielle la plus élevée parmi tous les biopolymères actuels.

C'est également une alternative durable aux produits dérivés de la pétrochimie, car les lactides à partir desquels il est synthétisé peuvent être produits à grande échelle par la fermentation microbienne des substances de sous-produits agricoles riches en glucides. Avec sa polyvalence d'être fait sur mesure dans un large éventail de produits. Il peut être dégradé dans les milieux naturels par hydrolyse enzymatique ou non enzymatique. En 1997, The Dow Chemical Company et Cargill Inc. ont créé une entreprise qui produit la plus grande partie du polylactide disponible sur le marché sous le nom de NatureWork LLC ¹. Une partie du polylactide utilisée dans notre étude a été fournie par cette société.

Ces travaux de thèse s'articulent autour de l'étude du phénomène du vieillissement dans le polylactic acid. D'une part, on note que toute étude du vieillissement physique dans les polymères en termes de la dynamique moléculaire ne peut pas se passer de la notion fondamentale du volume libre. Il est intéressant de constater la complexité du vieillissement des polymère et l'absence d'une théorie globale qui explique les différents aspects de ce phénomène. Ce constat explique en partie le nombre réduit d'études, rencontrées dans la littérature, qui associent les résultats expérimentaux à la théorie. Notre étude expérimentale de la fraction du volume libre s'inscrit dans le cadre des études qui tentent de combler ce vide.

D'autre part, l'utilisation la plus intéressante du PLA est celle dans les applications biomédicales, allant des sutures aux systèmes de délivrance de médicaments, en raison de sa faible toxicité, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. Cependant, différentes études ont montré que le vieillissement physique du PLA a des effets importants sur les propriétés

macroscopiques et surtout mécaniques du biopolymère ^{2,3}. Il est alors nécessaire d'approfondir les connaissances sur le comportement du polylactide dans des conditions proches de son utilisation dans les applications biomédicales. Nous avons ainsi entamé une série d'essais du vieillissement physique à une température proche de celle in vivo. Les résultats ainsi obtenus sont, en premier lieu, comparés avec ceux retrouvés à température ambiante, et par la suite serviront de base pour une modélisation mathématique de la relaxation enthalpique.

Le présent manuscrit est constitué de quatre chapitres comme suit :

Le **chapitre 1** présente une étude bibliographique. Il est consacré dans un premier temps à une présentation générale des biopolymères. On s'intéresse ensuite à la notion de biodégradabilité, et on enchaîne sur une présentation des différentes relaxations et transitions au sein du matériau, ainsi que le vieillissement des biopolymère et de ses différents types et mécanismes.

Le **chapitre 2** présente les matériels et méthodes utilisés dans ce travail afin de caractériser les échantillons PLA et de déterminer leurs propriétés physiques, thermiques et mécaniques. On présentera aussi le matériau étudié, en l'occurrence le PLA, ainsi que ses applications, surtout dans le domaine biomédical.

Le **chapitre 3** représente une étude expérimentale thermique et mécanique. Il résulte de cette étude une estimation quantitative de la fraction du volume libre et la mise en évidence de son lien avec la mobilité moléculaire.

Dans le **chapitre 4** est d'abord représentée une étude enthalpique du vieillissement physique. L'étude de ce phénomène consiste en l'observation d'un changement d'une propriété du polymère en fonction du temps de stockage, à une température constante, dans un état de contrainte nul et sans aucune autre influence extérieure. Dans un second temps, on présentera les résultats obtenus par TSC, ainsi que l'influence du vieillissement isotherme sur le spectre du courant thermostimulé du PLA.

Par la suite on procède à la modélisation de la relaxation enthalpique dans les thermogrammes DSC par la méthode de plans d'expériences, ce qui a pour but la réduction

du temps et du coût des essais du vieillissement. Et enfin, on s'intéresse à la modélisation du vieillissement en termes de durée de vie du matériau. En effet, la dégradation d'un biopolymère est souvent le résultat de son vieillissement multifactoriel. Il importe alors de connaître la durabilité du matériau.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale qui présentera l'essentiel des résultats de cette étude ainsi que les perspectives pour les études futures.

Chapitre 1 :
Etude Bibliographique

Dans ce chapitre, nous allons voir quelques généralités sur les biopolymères, certains de leurs types, ainsi que la notion de biodégradabilité. On expose par la suite les différentes relaxations et transitions dans les biopolymères et on insiste sur la notion de transition vitreuse. Un grand intérêt est porté au phénomène du vieillissement dans les polymère, où on présente ses différents types tout en insistant sur la relaxation structurale.

1.1. Généralités sur les biopolymères

1.1.1. Les biopolymères

L'expression biopolymère est utilisée pour décrire deux termes différents à la fois, ce qui prête souvent à confusion. Cela peut signifier que le polymère est biodégradable ou que la matière première utilisée est renouvelable ou biosourcée. Selon la première définition, un polymère biodégradable dérivé de ressources de combustibles fossiles est considéré comme un biopolymère. Il en est de même pour un polymère biosourcé non dégradable.

La principale propriété qui distingue les biopolymères des polymères dérivés de combustibles fossiles est leur durabilité, en particulier lorsqu'ils sont combinés avec la biodégradabilité.

Des biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables ont été synthétisés pour fournir des alternatives aux polymères à base de combustibles fossiles.

1.1.2. Types de biopolymères

Les biopolymères sont classés de plusieurs manières et à différentes échelles. Ils peuvent être divisés en deux grands groupes, à savoir biodégradables et non biodégradables, et alternativement, en biopolymères biosourcés et non biosourcés. Sur la base de leur squelette polymère, les biopolymères peuvent être classés grossièrement

dans plusieurs groupes, chacun d'eux étant subdivisé en plusieurs sous-groupes. On cite par exemple :

Les Polyesters

Le Poly(hydroxy acid)s en tête de liste, et ils incluent des biopolymères tels que :

Poly(α -hydroxyalkanoic acid)s

- Polylactide (PLA, PLLA, PDLA)
- Polyglycolide (PGA)
- Poly(lactide-co-glycolide) (PLGA)
- Poly(tetramethyl glycolide) (PTMG)
- Poly(glycolide-co-trimethylene carbonate) (PGA/PTMC)
- Poly(2-hydroxybutyrate) (P2HB)
- α -type polymalic acid (α -PMA)

1.1.2. La biodégradabilité

La biodégradation est un processus naturel par lequel les produits chimiques organiques sont convertis en composés plus simples à travers des cycles élémentaires tels que les cycles du carbone, de l'azote et du soufre. Les micro-organismes jouent un rôle central dans le processus de biodégradation.

Parmi les définitions des plastiques biodégradables établies par un certain nombre d'autorités de normalisation : ⁴

- Un plastique conçu pour subir une modification significative de sa structure chimique dans des conditions environnementales spécifiques, entraînant une perte de certaines propriétés qui peuvent varier tel que mesuré par des méthodes d'essai normalisées adaptées aux plastiques et à l'application dans une période de temps qui détermine sa classification.
Le changement de structure chimique résulte de l'action de micro-organismes naturels.
- Définition générale de la biodégradation - C'est un processus par lequel des bactéries, des champignons, les levures et leurs enzymes consomment une

substance comme source de nourriture afin que sa forme originale disparaisse. Dans des conditions appropriées d'humidité, de température et de disponibilité d'oxygène, la biodégradation est un processus relativement rapide. La biodégradation pendant des périodes limitées est une cible raisonnable pour l'assimilation complète et la disparition d'un article ne laissant aucun résidu toxique ou nocif pour l'environnement.

1.2. Relaxations dans les biopolymères

Les spectres d'absorption obtenus lors des mesures diélectriques et mécaniques présentent un ou plusieurs pics. Ces pics correspondent à des mécanismes de relaxations dans les biopolymères. La relaxation principale, désignée par α est associée à la transition vitreuse ^{5,6}. Les relaxations secondaires qui se manifestent au dessous de la température de transition vitreuse T_g sont notées β , γ , ...dans l'ordre décroissant de la température. Au dessus de T_g apparaît parfois un pic qui correspond à la transition liquide – liquide désignée par T_{LL} mis en évidence par Boyer ; ce même auteur désigne aussi par T_{gg1} et T_{gg2} les relaxations situées en dessous de T_g respectivement.

1.2.1. Relaxations au dessous de la température de transition vitreuse

Aux très basses températures se manifeste la relaxation γ qui se traduit par la libération d'entités lors de l'élévation de la température depuis l'état gelé, et est régie par des mouvements simples de petits groupements d'atomes sans contribution de la chaîne principale.

A une température plus élevée apparait la relaxation β apparaît qui est associée à une combinaison des rotations de groupements latéraux autour de la chaîne principale et des mouvements de petits segments de celle-ci. Dans le modèle de Schatzki ⁷, les rotations ressemblent à un mouvement de manivelle mettant en jeu trois à quatre atomes de carbone et tournant autour d'un axe colinéaire à partir de la chaîne principale.

1.2.2. Relaxations au dessus de la température de transition vitreuse

Dans le cas d'un biopolymère amorphe, on observe une manifestation associée à des mouvements importants mettant en jeu un nombre élevé d'atomes de carbone de la chaîne principale, de l'ordre de 40 à 50 atomes. Elle est caractérisée par un pic de thermocourant de grande amplitude.

1.3. Transitions dans les biopolymères

On observe une transition de phases lorsqu'un système est amené dans les conditions de température et de pression telles qu'il a la possibilité d'adopter une structure plus stable d'où une enthalpie libre plus faible que dans sa structure initiale⁸. Une transition caractéristique des polymères, en général, est la transition vitreuse qui se produit lors de passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique.

1.3.1. La transition vitreuse

L'étude de l'évolution des propriétés physico-thermiques des polymères fait apparaître un domaine de température où les caractéristiques physiques du matériau subissent une variation brusque, distincte de celle observée pour les transitions de phase classiques. Ceci est associé à la manifestation de la transition vitreuse qui est considérée comme l'une des principales caractéristiques du matériau. Au passage par celle-ci, la variation de la mobilité moléculaire de part et d'autre de la transition vitreuse n'est pas la même. La gamme de température dans laquelle se produit la transition vitreuse est souvent représentée par un point convenablement défini : la température de la transition vitreuse⁹.

Toutes les propriétés physiques et mécaniques changent de façon dramatique à la température de transition vitreuse T_g ¹⁰ ; on remarque une variation de pente dans les diagrammes des grandeurs thermodynamiques primaires : l'enthalpie et le volume spécifique du matériau, tandis que les grandeurs telles que la chaleur spécifique, le coefficient de dilatation volumique, et le coefficient de compressibilité, subissent une

discontinuité. Comme noté par Ehrenfest, ces discontinuités dans ces dernières, sont la caractéristique d'une transition du second ordre. Cependant, la transition vitreuse ne peut pas être considérée comme une transition du second ordre, car la ressemblance entre la transition vitreuse et une transition thermodynamique du second ordre n'est qu'apparente ¹¹. Si on considère l'évolution de l'énergie libre G en fonction de la température, il est évident que la phase stable de part et d'autre de T_g est la phase liquide métastable, ce qui est naturellement en contradiction avec la définition même d'une transition thermodynamique du deuxième ordre.

Au voisinage de la température de transition vitreuse, le comportement de la chaleur spécifique est particulier, au lieu de la discontinuité des transitions de second ordre, on observe une sigmoïde.

La cinétique de montée en température, ou du refroidissement influe sur la position en température de la sigmoïde associée à la transition vitreuse. La transition vitreuse a donc un caractère cinétique et n'est pas une vraie transition thermodynamique. Sa mesure est donc associée à la vitesse de montée en température.

1.3.2. Transition vitreuse dans les biopolymères semi-cristallins

Les biopolymères semi-cristallins, comme le polylactide, contiennent une partie amorphe qui représente en général entre 30 et 60% de la masse globale du polymère. C'est pour cette raison qu'un matériau polymère a à la fois une température de transition vitreuse et une température de fusion T_f . La partie amorphe subit uniquement la transition vitreuse et la partie cristalline la fusion.

La température de la transition vitreuse peut être influencée par plusieurs facteurs liés à la composition et à la structure chimique des chaînes macromoléculaires.

- ✓ La structure moléculaire des polymères influe énormément sur la température de transition vitreuse.
- ✓ La mobilité des chaînes est liée à la facilité de rotation des segments les uns autour des autres. Cela est déterminé par la barrière aux rotations internes et par l'obstacle stérique introduit par la présence de substituant dans les segments d'atomes, ce qui

entraîne l'augmentation de la température de transition à cause de l'augmentation des forces intermoléculaires.

- ✓ La température de la transition vitreuse augmente avec l'encombrement stérique, car il gêne la flexibilité des chaînes qui est elle-même inversement proportionnelle à T_g .
- ✓ L'augmentation de la température de transition vitreuse est proportionnelle à la présence de dipôles qui entraînent des interactions polaires fortes entre segments.
- ✓ La diminution de la masse moléculaire M_n entraîne une diminution de la température de transition vitreuse selon l'expression empirique :

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M_n} \quad (1.1)$$

Où :

M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre

$T_{g\infty}$: Température de transition vitreuse d'un polymère de masse moléculaire infinie

K : Constante caractéristique du polymère

Ce phénomène peut trouver une explication dans la forte mobilité au niveau des extrémités de chaînes.

1.4. Les différents mécanismes de Vieillissement dans les biopolymères

Le vieillissement, en général, peut être défini comme étant toute évolution lente et irréversible d'une propriété (ou plusieurs) du matériau considéré. Il peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assure sa cohésion mécanique, de sa composition, ou de sa morphologie. Nous allons résumer les différents mécanismes du vieillissement des biopolymères dans les paragraphes suivant ¹².

1.4.1. Vieillissement physique

Le vieillissement physique, au sens large, se rapporte à tous les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules n'est pas modifiée. Il existe deux types de phénomènes selon qu'ils impliquent ou non un transfert de masse. Cette dernière englobe les petites molécules qui passe du matériau vers l'extérieur (perte d'adjuvants) ou de l'extérieur vers le matériau (absorption de solvants).

1.4.1.1. Vieillissement physique avec transfert de masse

Dans certains cas, il y a rupture de liaisons entre macromolécules, d'où la cohésion mécanique tend à disparaître. On parle alors de plastification et le matériau devient plus déformable. Ceci est utilisé si on veut transformer un matériau rigide en un matériau souple.^{13 14}

La plastification est associée à un gonflement qui s'explique dans le cadre de la théorie du volume libre.

1.4.1.2. Vieillissement physique sans transfert de masse

On distingue trois phénomènes qui se présentent comme étant un vieillissement physique sans transfert de masse ; la fissuration sous contrainte¹⁵, le choc thermique et le vieillissement physique interne¹⁶. Ce dernier est en général appelé simplement vieillissement physique. Il est lié à des causes internes au matériau relatives à un état thermodynamique instable. Le matériau entame alors un processus plus ou moins lent vers un état thermodynamique plus stable. On revoit en détail ce type du vieillissement dans le paragraphe 1.6.

1.4.2. Autres types du vieillissement

Tout phénomène qui engendre une modification chimique du matériau sous l'influence de l'environnement est appelé vieillissement chimique. Ces phénomènes en général se superpose à un vieillissement physique et tous ces processus le plus souvent interfèrent.

1.4.2.1. Vieillissement thermochimique (non oxydatif)

La stabilité thermique de matériau organique est considérablement inférieure à celle des matériaux minéraux. Déjà pour des températures situées entre 100 °C et 500 °C environ on constate que la structure chimique évolue irréversiblement. La première raison de l'évolution de la structure dans ce type de vieillissement est la stabilité propre des liaisons chimiques du matériau, elle est dans ce cas interne. Dans ces conditions, le matériau est soit hors du contact avec l'oxygène : vide, milieu confiné, atmosphère neutre, soit en contact avec l'oxygène mais dans des conditions telles que l'oxydation est fortement limitée.

1.4.2.2. Thermo-oxydation

L'oxygène est en général la cause d'une réduction importante du seuil de température au-delà duquel démarre la dégradation. Ceci est associé à une prédominance des coupures du squelette de la macromolécule par rapport aux réticulations ¹⁷.

1.4.2.3. Vieillissement photochimique, Photo-oxydation et photodégradation

Le vieillissement photochimique est généralement la composante la plus importante du vieillissement climatique (engendré par l'exposition directe au rayonnement solaire et aux intempéries). Ce phénomène fait intervenir, en plus des processus d'interaction du matériau avec la lumière, des actes physiques et chimiques considérablement influencés par la température et la présence de l'oxygène.

1.4.2.4. Vieillissement hydrolytique

L'hydrolyse se superpose toujours aux effets de l'interaction physique entre le polymère et l'eau. Il y a dans le cas le plus fréquent une coupure de chaîne et donc une chute de la masse moléculaire et fragilisation du matériau. Les effets de physique de cette interaction sont réversibles alors que les effets de l'hydrolyse sont irréversibles ¹⁸.

1.4.2.5. Vieillissement biochimique-biodégradation

Les polymères, en général, (comme déjà vu dans le paragraphe 1.1.3) peuvent être dégradés ou détériorés par certains micro-organismes, moisissures, champignons ou insectes. Dans ces conditions, la masse moléculaire est un élément clé dans le processus de biodégradation. En effet, les organismes vivants entament les chaînes par leur extrémité.¹⁹

1.4.2.6. Vieillissement radiochimique

On appelle phénomènes radiochimiques les processus induits par l'exposition du matériau à des radiations de forte énergie, appelées radiations ionisantes.

Il peut y avoir, lors de ce type de vieillissement, coupures de chaînes, réticulations, radio-oxydation ou diffusion de l'oxygène²⁰.

1.4.2.7. Vieillissement mécanochimique

Un vieillissement chimique résultant d'une contrainte mécanique est appelé vieillissement mécanochimique. Il se caractérise par des coupures du squelette macromoléculaire. Parmi les exemples de vieillissement mécanochimique on trouve : la sollicitation en traction²¹, le fluage²², le broyage²³ et les gonflements différentiels par l'eau²⁴.

1.4.3. Relaxation structurale dans les biopolymères

Les biopolymères amorphes sont des polymères dont les chaînes ne peuvent s'ordonner en réseaux cristallins pour des raisons stériques et conformationnelles, et restent en désordre à l'état solide.

L'énergie thermique à l'état fondu est telle que toutes les conformations sont équiprobables. Les chaînes étant extrêmement mobiles, elles peuvent diffuser librement sur de grandes distances.

On observe un passage à l'état caoutchoutique au refroidissement. Dans cet état, les conformations ne sont plus équiprobables, et les chaînes adoptent plus souvent des

configurations " repliées ", appelées " pelotes statistiques ". De ce fait, elles s'enchevêtrent, et la mobilité moléculaire devient très réduite aux points d'enchevêtrements. Entre deux points d'enchevêtrements, le caractère liquide demeure.

L'agitation thermique dans les états fondus et caoutchoutique est forte et le volume libre est important. Les barrières de potentiel entre configurations sont faibles, comparées à l'énergie thermique. Les relaxations sont très rapides, le matériau est à l'équilibre thermodynamique stable ²⁵ et se caractérise par une redistribution du volume libre sans dépense d'énergie ²⁶.

Si on continue le refroidissant, on atteint une température à partir de laquelle la viscosité devient très élevée : c'est la transition vitreuse. Les barrières de potentiel sont fortes par rapport à l'énergie thermique, et le volume libre ne se redistribue que lentement. Aux temps courts, le matériau est figé : c'est l'état vitreux. L'énergie thermique est plus faible, le volume libre diminué. Le matériau peut être vu comme un quasi-réseau, caractérisé par un ordre à courte distance, doté d'une certaine densité de lacunes qui confèrent au matériau une entropie de configuration non nulle.

L'agitation thermique pour de longues durées fait vibrer le quasi-réseau, et des sauts, peu fréquents, s'opèrent : le matériau évolue vers un état plus stable. Son volume, son enthalpie, et son entropie de configuration diminuent.

Le volume libre se réorganise lorsque le nombre de lacunes diminue jusqu'à un état d'équilibre caractérisé par une distribution homogène du volume libre. C'est l'état d'équilibre du liquide surfondu. Pendant ce temps, la mobilité moléculaire a encore chuté, et elle n'est plus mesurable si la température est suffisamment basse (notion de stabilité asymptotique). Ce phénomène d'évolution lente vers un état plus stable est appelé vieillissement, ou relaxation structurale.

Kovacs ²⁷ a étudié la cinétique des variations de volume au-dessous de T_g et a fait apparaître que cette cinétique dépend du degré de vieillissement préalable et de la température à laquelle ce vieillissement a été effectué. Cette cinétique est complexe, et exhibe certaines caractéristiques :

Elle n'est pas exponentielle et elle dépend de l'histoire du vieillissement préalable (c'est l'effet " mémoire " qui a rendu Kovacs célèbre).

L'interprétation de l'effet mémoire est qu'au cours de la relaxation, la portée de l'ordre à courte distance varie avec la température et la durée du vieillissement. Pour une température juste au-dessous de T_g , et pour une durée de vieillissement infinie, le volume libre et l'entropie de configuration ont totalement disparu, comme dans l'état cristallin : l'ordre à longue distance s'est totalement établi. Un tel état, d'énergie supérieure à celle du cristal, peut être vu comme un équilibre thermodynamique vrai différent de celui du liquide surfondu, et caractérisé par une entropie de configuration nulle.

Lorsque leurs propriétés physiques changent avec le temps, tous les polymères amorphes présentent un phénomène de vieillissement physique. Ce phénomène est étroitement lié à l'instabilité de l'état vitreux au sein du polymère amorphe.

Il conviendra d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier ¹².

Ce type de vieillissement est étroitement lié aux variations de volume et d'enthalpie, qui sont en fait deux aspects différents mais parallèles d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux.

1.4.4. Effet sur les propriétés thermodynamiques

On a vu précédemment, que le refroidissement d'un polymère depuis l'état liquide à une température au-dessous de la température de transition vitreuse T_g , entraîne des changements dans les propriétés thermodynamiques des polymères : l'enthalpie H , et le volume spécifique V , et dans leurs dérivées premières respectives : la chaleur spécifique C_p , et le coefficient de dilatation thermique de volume α_v . De nombreuses études ont mis en évidence la diminution de V et H pendant le vieillissement physique. Dans le cas des polymères amorphes, deux faits expérimentaux remarquables sont observés :

- La durée de cette évolution est d'autant plus grande que la température de vieillissement physique est basse.
- L'amplitude de variation de V et H augmente lorsque la température de vieillissement diminue.

Chapitre 2 :

Techniques expérimentales et Matériau

2.1. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Cette technique permet d'étudier l'évolution du module dynamique du matériau en fonction de la température (mesures isochrones) ou de la fréquence (mesures isothermes)²⁸. La mise en évidence des transformations de phases et des phénomènes relaxationnels sont à l'origine de l'importance qu'a la DMA dans l'étude de la mobilité moléculaire²⁹.

2.1.1. Principe

Dans les limites du domaine linéaire, l'application à un solide d'une sollicitation harmonique en contrainte σ engendre une déformation une sinusoïde de même pulsation mais déphasée d'un angle δ . Le module complexe est donc défini par le rapport de la contrainte σ à la déformation ϵ . L'expression du module s'écrit :

$$E^* = E' + i E''$$

avec

E' : module élastique ;

E'' : module de perte ;

$E''/E' = \tan \delta$: coefficient d'amortissement ou frottement intérieur.

2.1.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre DMA 242 (de la marque NETZSCH). Sur la figure 2.1 est représenté le support d'échantillon qui permet d'appliquer une déformation en flexion. Le refroidissement s'effectue par une circulation d'azote liquide autour de la cellule de mesure. La mesure de la température est effectuée par l'intermédiaire d'un thermocouple en contact avec l'échantillon.

Les échantillons sont des éprouvettes parallélépipédiques d'environ 1.7 mm d'épaisseur et 6.7 mm de largeur.

En plus des paramètres mécaniques qui sont directement mesurable, Il est intéressant de noter que la DMA constitue une technique précise pour la détermination de T_α qui correspond au pic de $\tan \delta$.

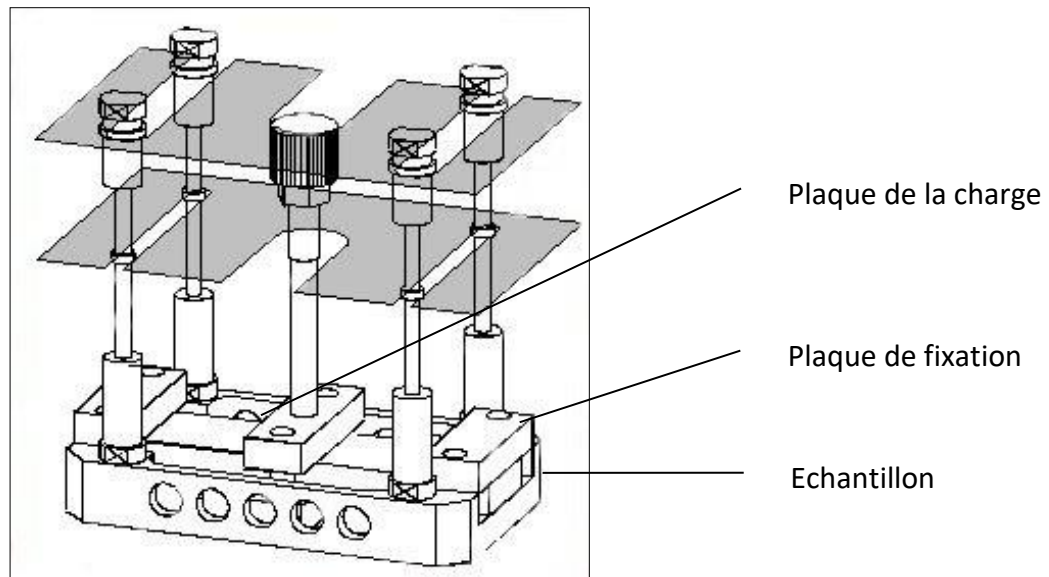


Fig. 2.1 : Support d'échantillon pour la DMA (NETZSCH)

2.2. Dilatométrie

2.2.1. Principe

Les changements du pourcentage de l'élongation ($\Delta L/L$) sont mesurés en fonction de la variation de la température (chauffage ou refroidissement). L'évolution de la structure du matériau est directement liée à l'évolution de ce pourcentage³⁰.

2.2.2. Dispositif

Un schéma de la cellule de mesure du dilatomètre (NETZSCH TMA 202) est représenté sur la figure 2.2. L'échantillon est placé dans une enceinte où il est maintenu sur un support par une tige, la contrainte appliquée doit être aussi faible pour pouvoir être considérée comme négligeable.

Le dispositif mesurant la variation de longueur de l'échantillon est constitué d'un transducteur très sensible, ce qui permet de convertir tout changement à un signal numérique.

Le refroidissement s'effectue par une circulation d'azote liquide autour du cryostat sous hélium, et le chauffage par une résistance chauffante. Pour éliminer tout gradient de température sur la longueur de l'échantillon, la vitesse de montée en température est limitée à 2°C/min.

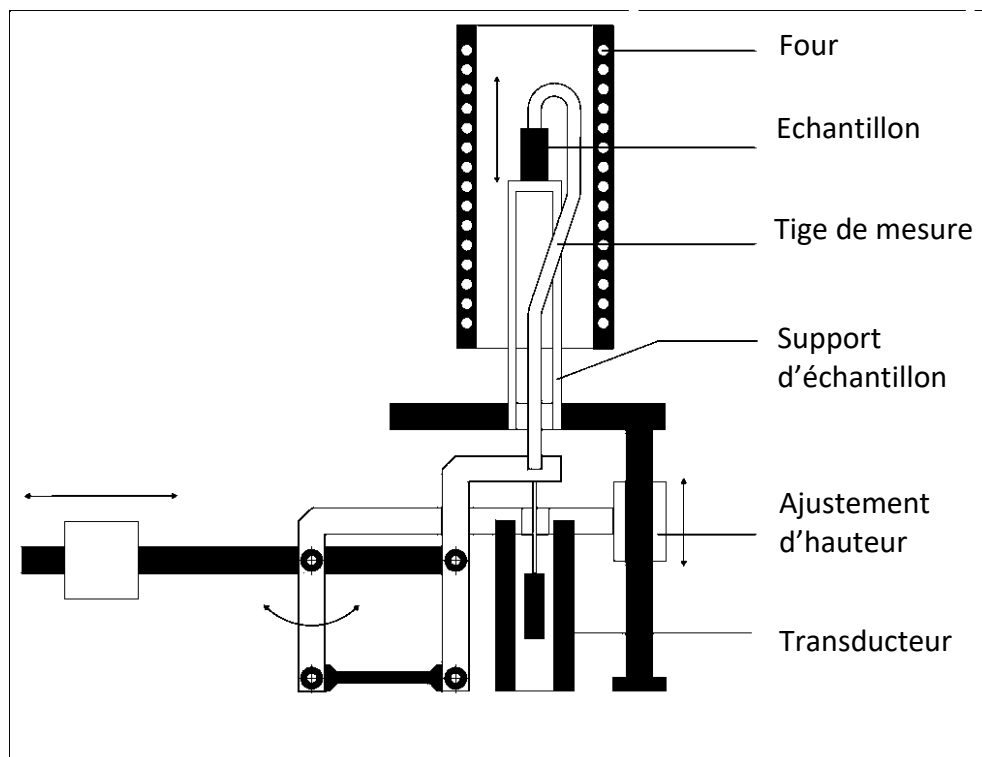


Fig. 2.2 : Schéma de la cellule de mesure du dilatomètre (NETZSCH)

2.3. Les courants thermiquement stimulés (T.S.C.)

2.3.1. Mise au point et évolution de la technique

Bucci et Fieschi sont les premiers à avoir enregistré des spectres thermostimulés en 1964³¹, la technique des courants thermostimulés a été initialement utilisée pour caractériser les défauts ponctuels dans les cristaux simples, tels que les halogénures alcalins³. Elle a été étendue, par la suite, à l'étude des propriétés de matériaux très divers : liquides polaires³², la glace³³, polymères amorphes ou semicristallins...

La technique TSC permet de caractériser la structure d'un polymère par l'analyse de sa mobilité dipolaire. La mesure de la relaxation dipolaire est effectuée en l'absence de tout phénomène de conduction puisque les manipulations sont réalisées en « dépolérisation » en l'absence de champ électrique extérieur. D'autre part, la TSC possède un haut pouvoir de résolution grâce à la décomposition expérimentale des spectres complexes en spectres élémentaires³⁴.

2.3.2. Protocole expérimental

On place l'échantillon entre deux électrodes métalliques et on polarise à une température T_p , sous un champ électrique statique E_p pendant un intervalle de temps suffisamment long pour d'orienter les entités mobiles que l'on souhaite étudier.

Ainsi, la polarisation de l'échantillon augmente jusqu'à une valeur de saturation. A ce moment, une trempe rapide dans de l'azote liquide, toujours sous champs, permet de figer et conserver cette polarisation.

Par la suite, on supprime le champ, et on court-circuite pour l'élimination des charges surfaciques résiduelles. On branche alors le condensateur à l'entrée d'un électromètre sensible. Au cours d'une remontée de la température contrôlée, on provoque, grâce à l'énergie thermique fournie à l'échantillon, le retour à l'équilibre des entités précédemment polarisées. Lors de la dépolérisation, l'électromètre mesure le thermocourant qui sera enregistré en fonction de la température. Le spectre présentera un ou plusieurs pics caractéristiques du nombre de processus de relaxation. Les spectres

de courants thermostimulés enregistrés sont, en général, complexes. Ceci traduit l'existence d'une distribution de temps de relaxation. La technique des polarisations fractionnées permet alors leur décomposition expérimentale en une série de spectres élémentaires qui, en faisant l'hypothèse d'un temps de relaxation unique, peuvent être décrit séparément ³⁵.

Sur la figure 2.3 est représenté le protocole de mesure de la technique des courants thermostimulés.

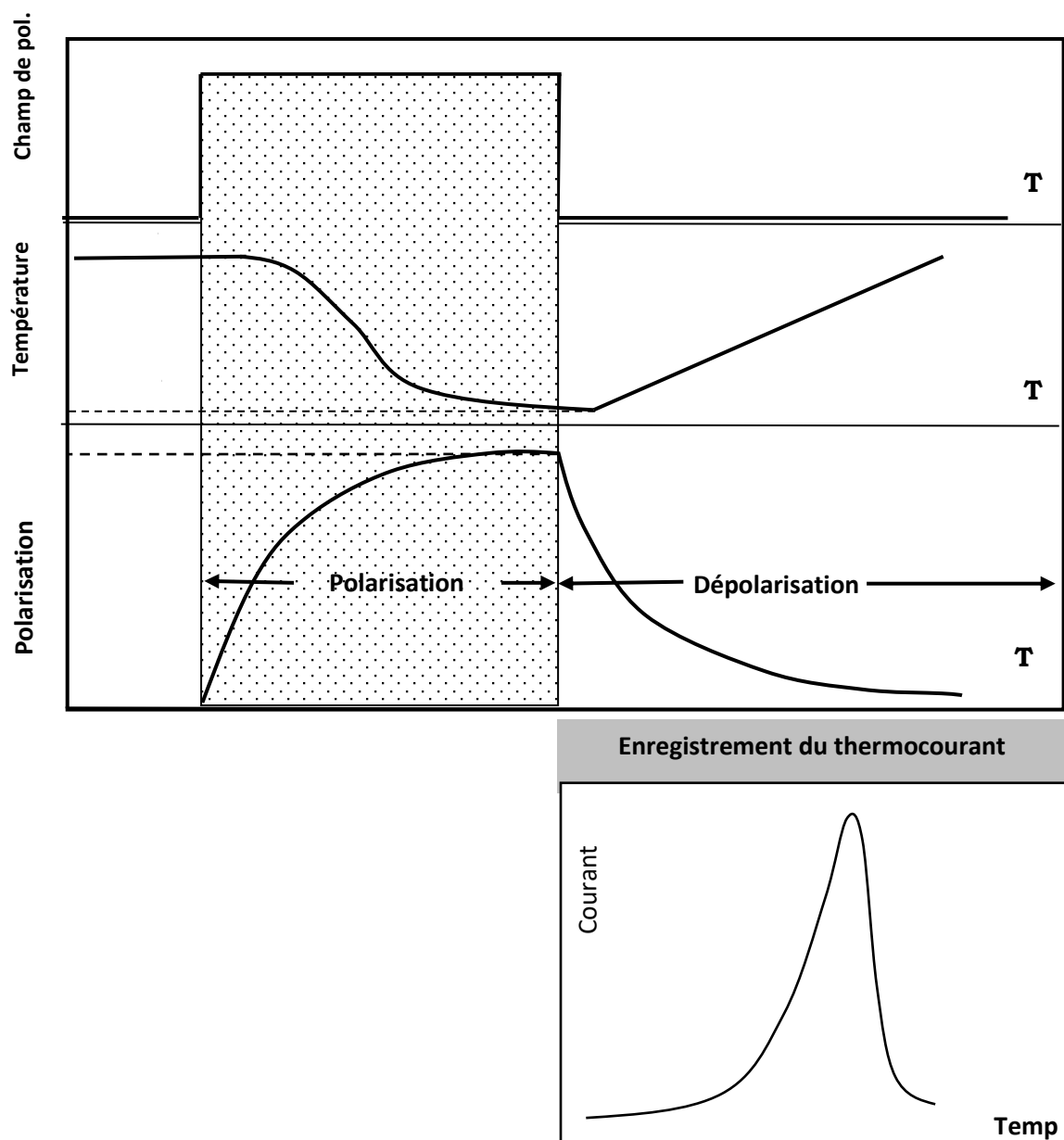


Fig 2.3 : Principe de la technique des courants thermostimulés

2.3.3. Décomposition expérimentale des spectres par la technique des polarisations fractionnées

Le spectre complexe de thermo-courants enregistré par TSC traduit l'existence d'une distribution de temps de relaxation. La résolution en spectres élémentaires à temps de relaxation considéré unique est possible grâce à la technique des polarisations fractionnées ^{36- 38}, dont le principe est le suivant :

On polarise l'échantillon par un champ électrique statique E_p , à une température T_p , pendant un intervalle de temps de deux minutes pour que seules les entités dipolaires qui ont un temps de relaxation $\tau(T) < \tau(T_p)$ soient orientées. On refroidit ensuite l'échantillon sous champs avec une variation de température $\Delta T = T_p - T_d$ appelée « fenêtre » de dépolarisation. Le champ étant supprimé, on court-circuite l'échantillon pendant un intervalle de temps de 2 minutes. Ainsi les entités dipolaires ayant un temps de relaxation $\tau > \tau(T_d)$ conservent leur orientation. La polarisation ainsi obtenue est figée en baissant la température jusqu'à une valeur T_0 . Ainsi, l'échantillon conserve seulement la polarisation des entités dipolaires dont le temps de relaxation τ est compris entre $\tau(T_p)$ et $\tau(T_d)$. Au cours d'une remontée contrôlée de la température, on provoque, grâce à l'énergie thermique fournie à l'échantillon, le retour à l'équilibre des entités polarisées. L'électromètre mesure le thermocourant qui sera enregistré en fonction de la température.

La reproduction de ce protocole pour différentes températures de polarisation T_p permet la décomposition en pics élémentaires du spectre complexe.

la figure 2.4 représente le principe de la technique des polarisations fractionnées.

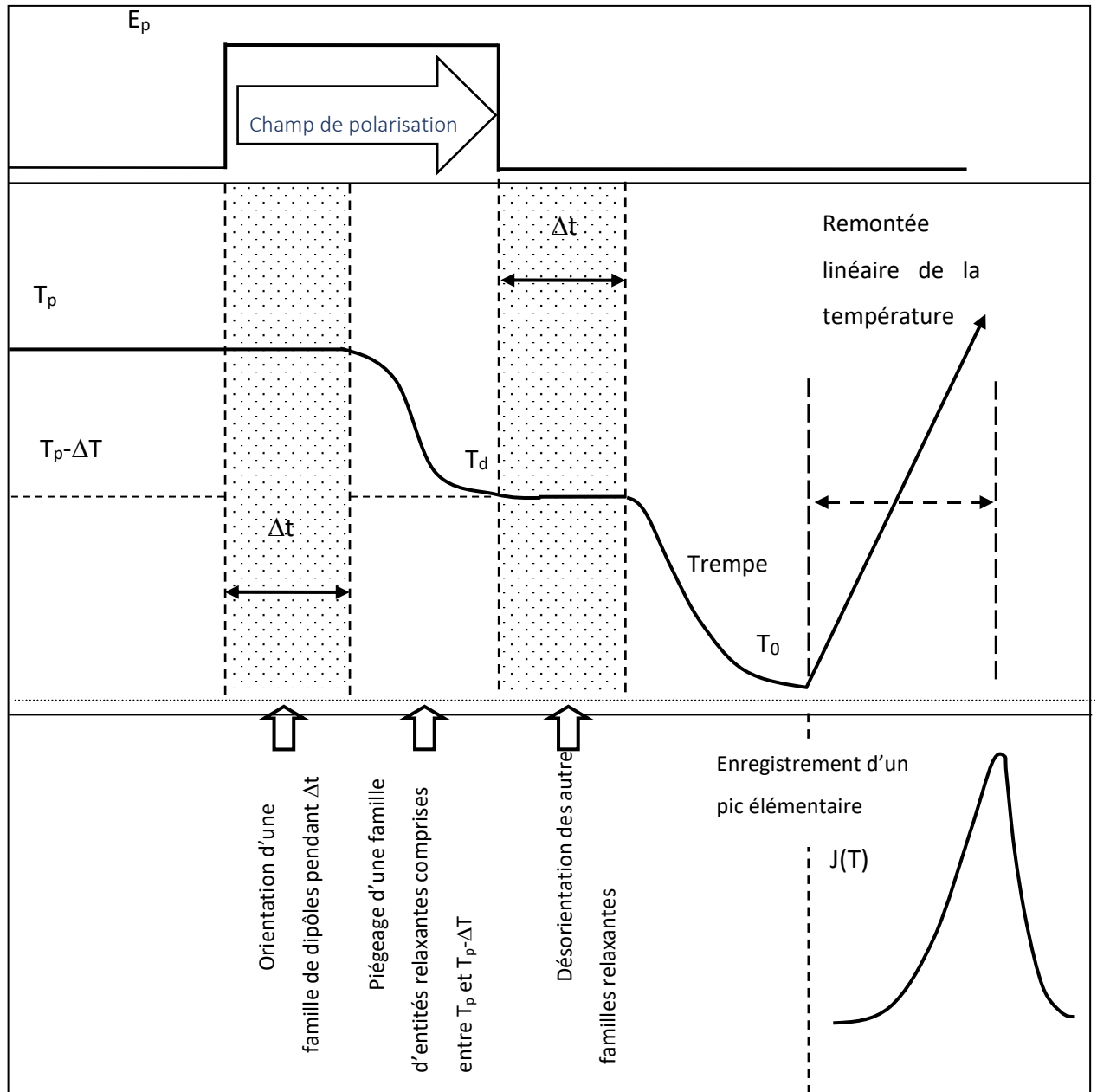


Fig. 2.4 : Principe de la technique des polarisations fractionnées

2.3.4. Modèles d'expression du temps de relaxation

Etant donné l'importance des changements qui atteignent un polymère au passage par la transition vitreuse, il n'est pas possible de donner une formule générale qui exprime l'évolution du temps de relaxation en fonction de la température. Les expressions du temps de relaxation diffèrent selon que le matériau se trouve à l'état vitreux ou à l'état liquide super-refroidi. Dans le premier cas, c.-à-d. pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse, on applique le modèle d'Arrhenius ; et au delà de T_g on applique le modèle W.L.F. (Williams, Landel et Ferry) ³⁹.

2.3.4.1. Modèle d'Arrhenius

Les pics de courants thermostimulés dus à la réorientation de dipôles sans interactions, sont décrits par le modèle d'Arrhenius qui exprime la variation du temps de relaxation en fonction de la température par la loi :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Avec :

τ_0 : temps de relaxation à enthalpie d'activation nulle.

ΔH : enthalpie d'activation.

k : constante de Boltzman.

Le tracé de l'évolution du logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température montre une allure linéaire pour les températures inférieure à la température de transition vitreuse.

L'évolution de la polarisation en fonction du temps obéit à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = \frac{\epsilon_0 \chi(T)}{\tau(T)} \cdot E(t) \quad (2.2)$$

Où $\chi(T)$ est la susceptibilité électrique, et τ représente le temps de relaxation de l'unité polarisable.

Dans l'hypothèse d'un matériau polarisé sans qu'il y'ait apparition de charges d'espace, le champ électrique reste uniforme. La polarisation permanente qui s'ensuit est uniforme et par conséquent, le champ électrique est nul dans l'échantillon lorsque les électrodes sont court-circuitées. L'équation 2.2 devient alors :

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau(T)} = 0 \quad (2.3)$$

Une intégration de l'équation précédente entre la condition initiale, $P=P_0$ la polarisation à saturation lorsque $t=0s$ et une condition finale quelconque définie par $P(t)=P(t')$ à l'instant $t=t'$, on obtient :

$$P(t) = P_0 \exp \left[- \int_0^t \frac{dt'}{\tau(T(t'))} \right] \quad (2.4)$$

La polarisation à saturation P_0 , que l'échantillon atteint lors de sa polarisation, est donnée par :

$$P_0 = \frac{N \mu^2}{3 k T_p} \cdot E_p \quad (2.5)$$

Avec :

N : nombre de dipôles par unité de volume.

μ : moment dipolaire électrique de l'unité polarisable.

k : constante de Boltzmann.

T_p : température de polarisation.

E_p : champ de polarisation.

Lors d'une remontée linéaire en température :

$$T(t) = T_0 + b \cdot t \quad (2.6)$$

L'expression (2.4) devient :

$$P(T) = P_0 \exp \left\{ \frac{-1}{b} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')} \right\} \quad (2.7)$$

La densité de courant de dépolarisation des dipôles à temps de relaxation unique, pour une température T , définie comme étant la dérivée par rapport au temps de la polarisation ($J(t) = -\frac{dP}{dt}$), s'écrit alors:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left[-\frac{\Delta H}{kT} \right] \exp \left\{ -\frac{1}{b\tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{\Delta H}{kT'} \right) dT' \right\} \quad (2.8)$$

a) Théorie des états activés d'Eyring

Par analogie avec le processus d'activation chimique, Eyring a traité la rotation des dipôles en se basant sur la théorie des barrières ⁴⁰. En commençant par considérer une réaction chimique du type : $A + B \rightarrow C$. Eyring suppose que A et B doivent d'abord former un complexe activé (AB^*) pour que cette réaction ait lieu. Ils doivent par exemple, avoir à

s'approcher à une distance minimum l'un de l'autre. Pour former ce complexe activé, ils doivent acquérir une certaine énergie puis, ils doivent réagir pour donner C.

Dans le cas de la rotation d'un dipôle, il faut interpréter la coordonnée de réaction comme une coordonnée angulaire, les deux états A+B et C comme deux orientations différentes à l'équilibre du dipôle et l'état activé AB* comme l'état dans lequel le dipôle a l'énergie suffisante pour passer d'une position d'équilibre à une autre, à travers une barrière de potentiel.

Le temps de relaxation est alors donné par l'expression suivante :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Où : h représente la constante de Planck.

Sachant que $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, l'expression précédente devient :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.10)$$

En appliquant le théorie Eyring, il est possible de déterminer l'entropie d'activation évaluant le nombre d'états activés possibles lors de la transition. Il est intéressant de signaler la linéarité de l'évolution du logarithme népérien du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température.

b) Théorie d'Hoffman-Williams-Passaglia – Loi de compensation

En étudiant la relaxation mécanique sur des paraffines, Hoffman, Williams et Passaglia ont proposé un modèle qui permet l'interprétation des résultats obtenus ⁴¹. Les

entités mobiles sont divisées en n sous unités d'enthalpie et d'entropie d'activation ΔH^* et ΔS^* , d'où l'écriture :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H - \Delta H_0 = n\Delta H^* \\ \Delta S = n \Delta S^* \end{array} \right. \quad (2.11)$$

Avec ΔH_0 : constante relatif au matériau.

La température de compensation est définie par le rapport :

$$\frac{\Delta H^*}{\Delta S^*} = T_c \quad (2.12)$$

En considérant l'équation (2.11), celle-ci devient :

$$\Delta H = \Delta H_0 + T_c \Delta S \quad (2.13)$$

D'où l'équation d'Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_c \exp \frac{\Delta H}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (2.14)$$

Avec :

$$\tau_c = \tau_0 \exp \left(\frac{\Delta H}{kT_c} \right) \quad (2.15)$$

Lors du tracer des différents temps de relaxation obtenues du diagramme d'Arrhenius, $\ln(\tau(T))$ en fonction de $(1/T)$, on constate la convergence vers un point de coordonnées (T_c^{-1}, τ_c) de toutes les droites correspondantes.

De même, le tracé de $\ln(\tau_0)$ en fonction de ΔH représente une droite dont la pente est (kT_c^{-1}) , ce qui permis la détermination de τ_c et T_c , respectivement, temps et température de compensation.

2.3.4.2. Modèle de Williams - Landel - Ferry (WLF)

Les mouvements locaux dans les polymères en dessous de la température de transition vitreuse sont très bien décrits par le modèle d'Arrhenius déjà exposé. Au delà de cette température, les mouvements moléculaires ne sont plus localisés. Il s'agit plutôt de mouvements coopératifs de la chaîne mettant en jeu de nombreux atomes. Williams, Landel et Ferry ont proposé un modèle qui a donné des résultats satisfaisants sur de nombreux polymères. Le temps de relaxation, dans cette théorie, est donné par l'équation empirique :

$$\tau(T) = \tau_g \exp \left(\frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right) \quad (2.16)$$

Avec : $T > T_g$

τ_g : temps de relaxation à la transition vitreuse.

T_g : température de transition vitreuse.

C_1 et C_2 : constantes empiriques universelles de W.L.F.

$C_1=17.4$ et $C_2=51.6^\circ\text{K}$.

VÖGEL a apporté une modification à cette équation, ce qui permet de la réécrire sous la forme :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp \left(\frac{1}{\alpha_v (T - T_\infty)} \right) \quad (2.17)$$

Où : α_v : coefficient de dilatation de la fraction de volume libre.

τ_0 : facteur préexponentiel.

T_∞ : température critique pour laquelle ce mécanisme est figé.

2.3.4.3. Théorie du volume libre de Cohen et Turnbull

La considération du modèle des sphères rigides permet une simplification de la notion du volume libre. Cohen et Turnbull définissent par le volume en excès, la quantité : $\Delta V = V - V_0$, où V est le volume moyen par molécule, et V_0 est le volume de Van Der Waals de la molécule. Soit R_0 le rayon d'une molécule et R le rayon de la cage formée par ses plus proches voisins. Cohen et Turnbull supposent que, pour $R \ll R_0$, il faut une grande énergie pour redistribuer le volume libre en excès, alors que si $R \gg R_0$, le volume en excès peut être redistribué sans modification énergétique. Cette partie du volume en excès qui peut être redistribué sans apport d'énergie est appelée volume libre ⁴².

Ce qui revient à écrire :

$$V_f = V - V_0 \quad (2.18)$$

On définit par f , la fraction du volume libre donnée par :

$$f = V_f / V \quad (2.19)$$

La redistribution peut avoir lieu au dessus d'une température comparable à T_∞ à laquelle la cage atteint une taille critique.

On écrit alors :

$$f = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_{\infty} \\ \alpha_f (T - T_{\infty}) & \text{si } T > T_{\infty} \end{cases} \quad (2.20)$$

Avec α_f un coefficient proportionnel à la dilatation thermique.

Le temps de relaxation est donné par une équation de type Vögel :

$$\tau(T) = \tau_{0v} \exp \left(\frac{1}{\alpha_f (T - T_{\infty})} \right) \quad (2.21)$$

On note que l'expression 2.21 se ramener à une équation de W.L.F en prenant :

$$C_1 = \frac{1}{2.303 \alpha_f (T_g - T_{\infty})}$$

$$C_2 = T_g - T_{\infty}$$

2.3.5. Exploitation

Une fois la décomposition du spectre complexe en spectres élémentaires est effectuée par la méthode des polarisations fractionnées, il est possible de calculer les énergies mises en jeu et les temps de relaxation, pour chaque processus à temps de

relaxation unique. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes ; Nous en citerons dans ce qui suit, celles les plus couramment utilisées.

2.3.5.1. La méthode d'intégration partielle (MIP)

Cette méthode permet de donner des résultats aussi précis que le pic soit bien isolé. Elle a été proposée par Bucci-Fieshi et Guidi⁴³.

On a vu précédemment (équation 2.3), que l'évolution de la polarisation au cours du temps est régie par une équation différentielle, à partir de laquelle on peut tirer le temps de relaxation $\tau(T)$:

$$\tau(T) = \left(- \frac{dP(t)}{dt} \cdot \frac{1}{P(t)} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

D'autre part, la densité de courant est liée à la polarisation par la relation :

$$J(t) = - \frac{dP(t)}{dt} \quad (2.23)$$

D'où :

$$\tau(t) = \frac{P(t)}{J(T)} \quad (2.24)$$

L'aire hachurée sous le pic du spectre élémentaire étudié représente la polarisation $P(t)$ (figure 2.5).

$$P(T) = \int_T^{\infty} J(T) dT \quad (2.25)$$

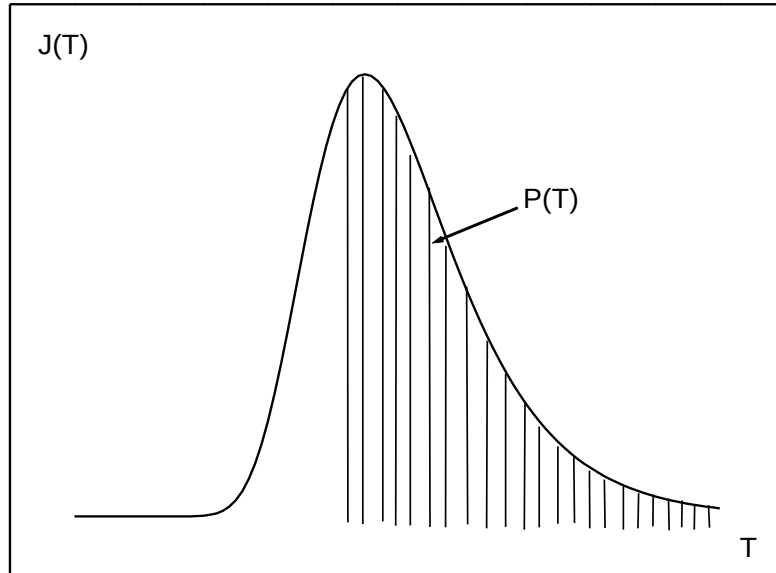


Fig. 2.5 : Exploitation d'un pic élémentaire T.S .C.

Le tracé semi-logarithmique τ en fonction de l'inverse de la température présente une linéarité, si le temps de relaxation suit une loi d'Arrhénius. Les paramètres d'activation ΔH et τ_0 sont déterminés à partir du calcul de la pente de la droite obtenue $\Delta H/k$ et de l'ordonnée à l'origine $\ln \tau_0$, respectivement.

2.3.5.2. Méthode de la pente initiale

Cette méthode est moins précise que la méthode précédente, cependant elle est couramment utilisée. Elle a été proposée par Garlin et Gibson.

La densité de courant $J(T)$, est le produit de deux exponentielles comme le montre l'équation (2.8). Si on considère qu'à basses températures, le facteur $\exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)$ prédomine, et le reste de l'expression constant, on peut écrire dans ce cas:

$$J(T) = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (2.26)$$

Où A est un facteur pré-exponentiel Il apparaît d'après cette dernière expression que la détermination de l'énergie d'activation ΔH peut se faire directement en traçant la fonction $\ln(J(T)) = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Cependant, le temps de relaxation n'est pas calculable par cette méthode.

Si on veut éviter de faire des remontées élevées de la température, il est possible d'utiliser la méthode des pentes initiales successives, qui est une variante de la méthode précédente. Son principe proposé par Gobrecht et Hoffman est le suivant :

L'échantillon soumis à une polarisation à température T_p , est ensuite refroidi jusqu'à une température T_0 à laquelle on le court-circuite. On chauffe alors le système jusqu'à une température $T_x = T_0 + x$, où x est une fenêtre de température choisie expérimentale et doit être la plus petite possible.

On refroidit de nouveau le système jusqu'à T_0 , puis on refait le même protocole avec les autres fenêtres de températures : $2x, 3x, \dots$, jusqu'à balayer tout le spectre complexe.

L'utilisation de la méthode de la pente initiale permet d'évaluer les ΔH relatives à chaque plage de température, qui traduisent la manifestation des entités relaxantes au cours de chaque remontée.

2.3.5.3. Méthode des demi-hauteurs

L'évaluation de l'énergie d'activation est obtenue rapidement par cette méthode si le pic de thermocourant est bien isolé ; notamment si on peut avoir les températures du maximum T_M et à mi-hauteur T_1 avec précision (figure 2.6).

Grossweiner, qui a introduit cette méthode, a proposé la formule empirique suivante :

$$\Delta H = 1.51 k \frac{T_M T_1}{T_M - T_1} \quad (2.27)$$

Avec k est la constante de Boltzmann.

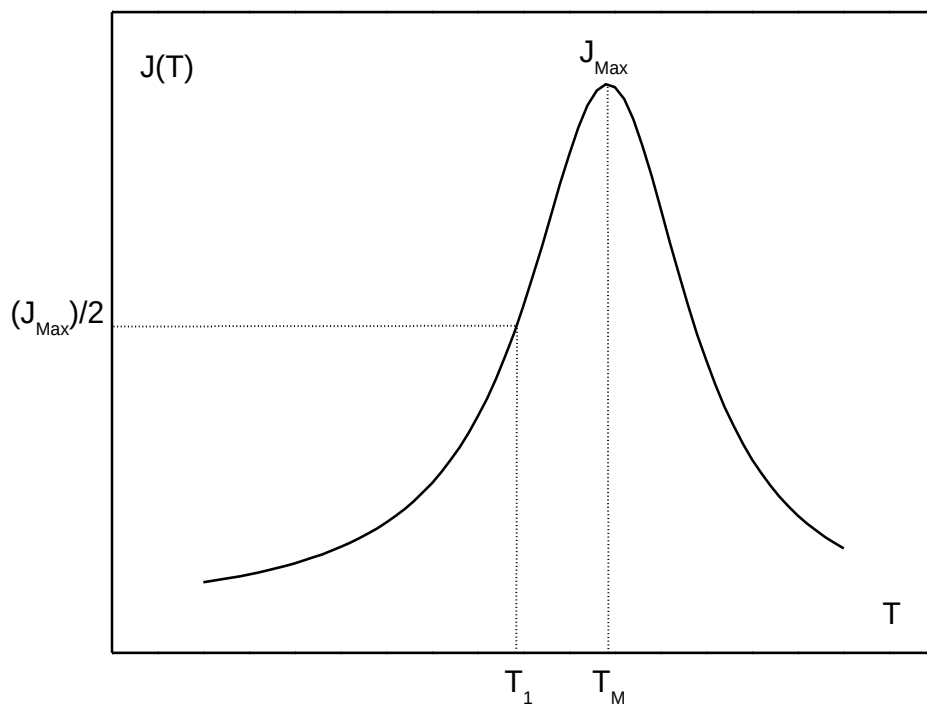


Fig. 2.6 : Méthode des demi-hauteurs

2.3.6. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental qui nous a permis d'effectuer les mesures par TSC se présente comme suit :

La figure 2.7 représente une coupe longitudinale de la cellule de mesure. Elle est constituée d'un cylindre creux, qui contient à l'intérieur deux électrodes circulaires horizontales, en acier inoxydable, de diamètre $d=14\text{mm}$, qui forment un condensateur plan, entre lesquelles on place l'échantillon à étudier. Elles sont fixées par des tiges rigides qui servent comme conducteur de courant et sont isolées à l'aide d'une plaque de téflon qui sert à réduire les effets parasites pouvant se présenter lors du chauffage.

L'électrode de masse, porte une sonde en platine (PT100) placée dans un orifice, permettant de mesurer la température de l'échantillon avec une grande précision. Quant à l'électrode de mesure, elle permet d'effectuer les différentes opérations de polarisation et de dépolarisation, selon sa connexion suivant les positions suivantes :

La position (a) : assure une polarisation de l'échantillon par un champ électrique.

La position (b) : permet de mesurer le courant de dépolarisation à travers un électromètre sensible.

La position (c) : sert à court-circuiter l'échantillon.

Le chauffage est assuré au moyen d'une résistance enroulée en spirale sur un cylindre métallique, entourant le système (électrodes-échantillon), afin d'avoir un flux uniforme de chaleur autour de l'échantillon. L'alimentation du système de chauffage est assurée par une source de tension alternative, qui permet d'avoir des remontées contrôlées en température. Le refroidissement de l'échantillon est obtenu en plongeant la cellule dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide.

Un groupe de pompage est relié à la cellule de mesure, et sert à effectuer un dégazage. Ce groupe est constitué d'une pompe primaire à palettes type Alcatel couplée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Un jeu de vannes permet d'effectuer les différentes opérations. Des manomètres à sorties analogiques permettent de mesurer la

pression à l'intérieur de la cellule de mesure, et l'ensemble est relié à celle-ci à l'aide de tuyaux métalliques flexibles pour éviter les transmissions de vibrations mécaniques.

Le refroidissement du corps de la pompe à diffusion d'huile est assuré par une circulation d'eau froide pour éviter toute remontée d'huile vers la cellule.

La polarisation de l'échantillon est effectuée au moyen d'une source de tension HP712C, couvrant la gamme (0 – 600) Volts. La lecture de la température se fait par un lecteur digital AOIP à sortie analogique, qui est relié à la sonde en platine PT100.

Les thermocourants sont mesurés à l'aide d'électromètre KEITHLEY 610 C de sensibilité limite de 10^{-16} Ampères.

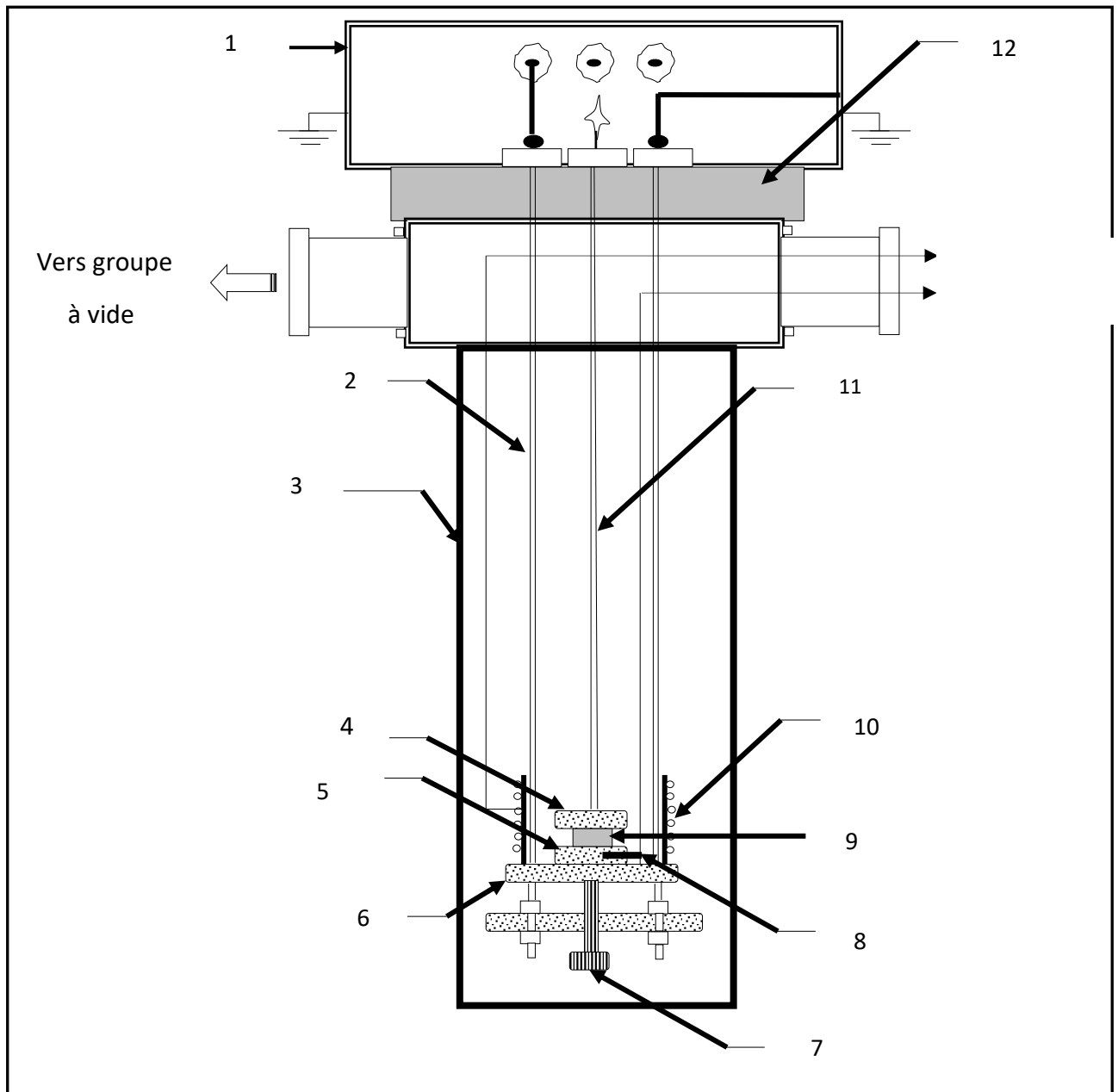


Fig. 2.7 : Coupe longitudinale de la cellule de mesure⁴⁴.

1) Blindage électrostatique ; 2) Tige en acier reliée à la masse ; 3) Enceinte de mesure ; 4) Electrode de mesure ; 5) Electrode de masse ; 6) Support mobile ; 7) Vis de serrage ; 8) Sonde de température PT100 ; 9) Echantillon ; 10) Résistance thermoaxe ; 11) Tige rigide de mesure ; 12) Isolation en téflon

2.4. L'analyse enthalpique différentielle (DSC) :

Cette technique d'analyse consiste à soumettre l'échantillon à un cycle thermique contrôlé (en général un balayage en température dans une atmosphère spécifiée) et à comparer, en continu, le flux de chaleur différentiel nécessaire pour maintenir l'échantillon d'essai et une référence inerte à la même température. Appliquée aux polymères (thermoplastiques, élastomères, thermodurcissables), la DSC permet d'avoir accès aux caractéristiques thermiques liées au changement d'état physique (fusion/cristallisation, transition vitreuse) ou chimique (réticulation, oxydation) ⁴⁵.

Résultats :

- . Température de transition vitreuse
- . Température et enthalpie de fusion, taux de cristallinité
- . Capacité calorifique
- . Températures de réticulation, d'évaporation, d'expansion de mousse.

Lors d'une analyse calorimétrique, le thermogramme enregistré correspond à la variation de dH/dT , c-à-d. celle de C_p (chaleur spécifique), avec la température.

La figure 2.8 montre le schéma de principe de cette technique. Le système est constitué de deux boucles de contrôle de chauffe. La boucle « intégrale » permet d'assurer une montée linéaire de la température de la référence (T_R) et de l'échantillon (T_E) en fonction du temps.

La boucle « différentielle » permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de telle sorte qu'à chaque instant la température T_E soit égale à la température T_R en compensant les effets endothermiques ou exothermiques mis en jeu lors des transitions de phases. La compensation de puissance calorifique dQ/dt est mesurée en fonction de la température T .

Dans les conditions « normales » d'utilisation (pression constante, $P=1 \text{ atm}$), les échanges calorifiques correspondent aussi à des variations de la fonction enthalpie ⁴⁶ ($dQ=dH$).

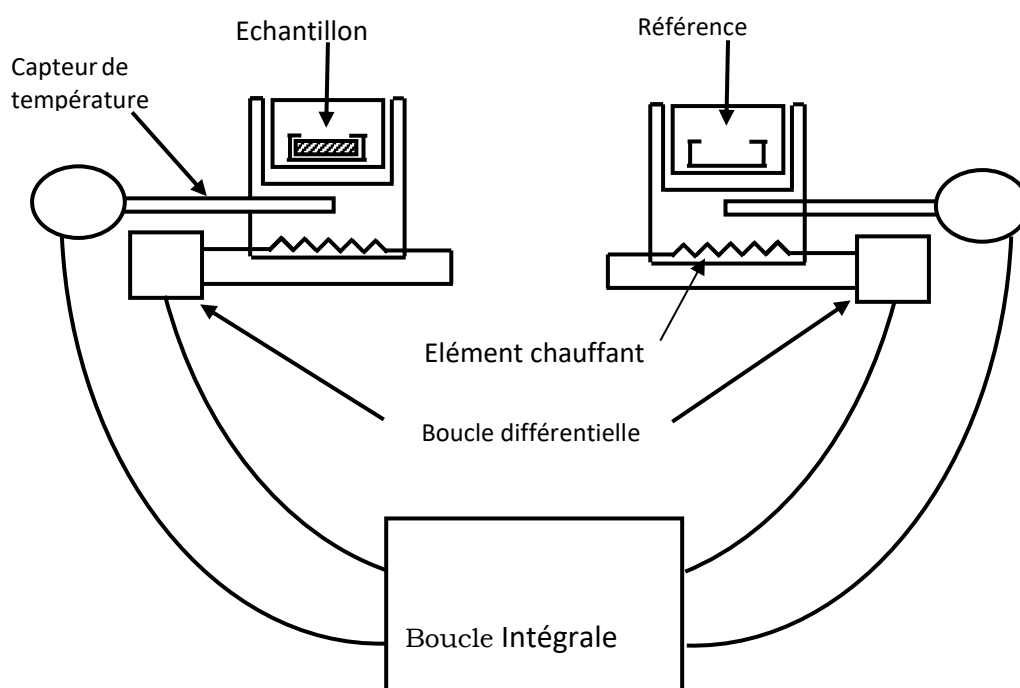


Fig. 2.8 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC

L'appareil utilisé est un microcalorimètre DSC Q10 de TA Instruments. Le système est initialement étalonné en température et en puissance calorifique à l'aide d'échantillons d'Indium et de Zinc de grande pureté. La ligne de base est déterminée avec la capsule sans échantillon à la même vitesse de chauffe que pour les échantillons analysés.

Dans le cas des polymères amorphes, la DSC est couramment utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse, laquelle s'accompagne d'une forte variation de la chaleur spécifique $C_p = \left. \frac{dH}{dT} \right|_p$. La figure 2.9 montre une courbe typique de

$C_p(T)$ d'un polymère amorphe dans le domaine de transition vitreuse. Il apparaît sur cette courbe que l'on peut repérer, T_g , de quatre manières différentes

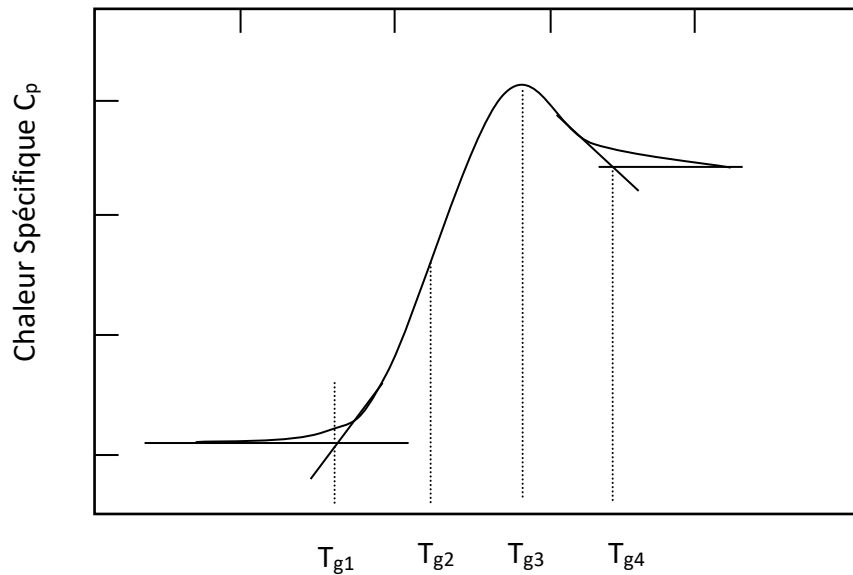


Fig. 2.9 : Thermogramme schématique de la chaleur spécifique et définitions de T_g

- T_{g1} est la température où l'on détecte, au chauffage, le début de l'évolution structurale du système pour aller de l'état isoconfigurationnel figé vers l'état d'équilibre métastable.
- T_{g2} est la température où la courbe $C_p(T)$ présente un point d'inflexion ou bien celle où C_p est égale à la moyenne arithmétique de $C_p(\text{verre})$ et de $C_p(\text{liquide})$.
- T_{g3} est la température où la vitesse de modification structurale du système est maximale.
- T_{g4} est la température pour laquelle on peut considérer que cet état d'équilibre métastable est atteint.

2.5. Matériau étudié

2.5.1. Le polylactide (PLA)

Le PLA appartient aux biopolymères qui sont à la fois fabriqués à partir de matières premières renouvelables (biosourcées) et sont biodégradables. Bien que le PLA soit en grande partie produit par fermentation à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon et la canne à sucre, il peut également être synthétisé à partir de combustibles fossiles.

2.5.2. Structure chimique et synthèse du polylactide

Le polylactide ou poly(acide lactique) est un polyester aliphatique ⁴⁷. L'unité de répétition de ce biopolymère est représentée sur la figure 2.10. Il est synthétisé soit par polymérisation par ouverture de cycle, à partir d'un monomère cyclique : le lactide, soit par condensation à partir d'un α -hydroxy acide (l'acide lactique) ⁴⁸.

L'avantage major du PLA vient du fait qu'on peut le préparer par de grande quantité à partir de n'importe quel polysaccharide suivant des ressources renouvelables ^{49, 50}.

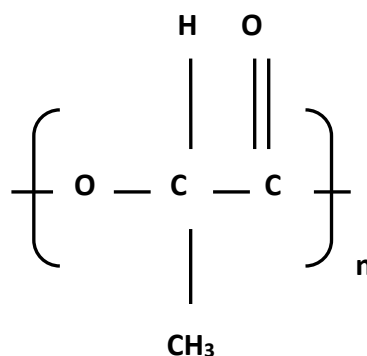


Fig.2.10 : Unité de répétition du PLA

2.5.3. Applications biomédicales du PLA

Récemment, les matériaux biodégradables ont remplacé les matériaux métalliques pour la fixation des os fracturés sous la forme de plaques, broches, vis et fils. Les fixations métalliques présentent plusieurs inconvénients : une chirurgie secondaire est nécessaire pour retirer ces matériaux après la réunion des os fracturés ; le retrait de l'implant dans ce cas peut conduire à une deuxième fracture en raison de l'affaiblissement temporaire de l'os ; La corrosion des implants métalliques est également un problème ; Les implants métalliques interfèrent ou déforment la radiographie postopératoire. Par conséquent, l'utilisation d'un matériau biodégradable à cette fin est idéale. Étant donné que les matériaux de fixation osseuse nécessitent une résistance élevée, similaire à celle de l'os, le PLA a une large application dans ce domaine. De plus, les propriétés physiques (notamment mécaniques) du polylactide peuvent être contrôlées facilement.

En raison de sa biodégradabilité ⁵¹, le PLA trouve des applications dans le domaine biomédical. Il est utilisé dans la réparation des fractures osseuses, ainsi que dans les prothèses et la suture chirurgicale (fig. 2.11).

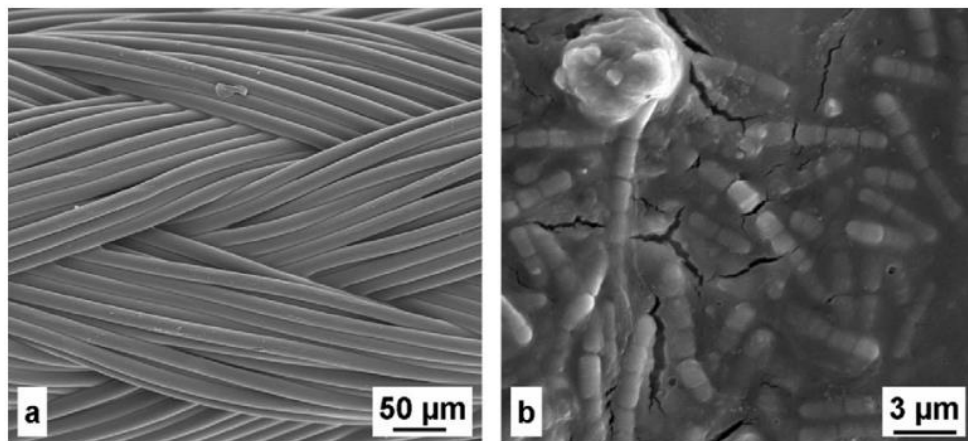


Fig.2.11 : Suture chirurgicale tissée à l'état d'origine (micrographie (a)) et après quelques jours de service dans la cavité buccale (micrographie (b)) ⁵².

2.5.4. Préparation des échantillons du PLA

Le PLA utilisé au cours de ces travaux de recherche était initialement sous forme granulée. Pour réaliser les différents essais et tests d'analyse, les granulés du PLA ont été pressés à l'aide d'une presse de laboratoire programmable (de marque Gibrite) suivant le protocole suivant :

- Un contact à la température de fusion de 180 °C pendant 5 min, avec une compression de 40 bars.
- Une augmentation de la compression à 150 bars pendant 3 min, à la même température de 180 °C.
- Le refroidissement s'effectue pendant 3 min à la même pression de 150 bars.

Nous avons ainsi réalisé des films d'une épaisseur inférieure à 0,5 mm pour les tests d'analyse thermique, et des éprouvettes d'une épaisseur d'environ 3,5 mm pour les essais de l'analyse dynamique mécanique et la dilatométrie.

Chapitre 3 :
Etude de la fraction du volume libre dans le PLA par
analyse thermique

Le polylactide (PLA) est un polymère biodégradable avec un module élastique et des propriétés thermoplastiques élevés. Dans ce travail, l'évolution de diverses propriétés du PLA est étudiée, comme la température de transition vitreuse, les modules mécaniques et le pourcentage d'élongation dans le but d'étudier la fraction du volume libre.

Pour se faire, deux techniques thermiques ont été utilisées : l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la dilatométrie. Les résultats obtenus par ces techniques sont combinés pour remonter aux propriétés structurales du matériau étudié.

Une presse de laboratoire équipée de plateaux chauffés thermostatés a été utilisée. Les granules de PLA ont été placés dans un moule en acier inoxydable et chauffés à 10 ° C au-dessus de la température de fusion. Une charge a été appliquée pendant 5 min. Le moule était alors rapidement refroidi. Des échantillons d'une épaisseur d'environ 3,5 mm ont été découpés pour les analyses dynamiques mécaniques (DMA) et les mesures de dilatométrie.

L'évolution des paramètres mécaniques est étudiée par DMA. Des tests multifréquences sont menés pour établir le lien entre la transition vitreuse et la fréquence.

Le même matériau est soumis à des tests de dilatométrie pour déterminer la dépendance en température du pourcentage d'élongation. Les résultats ainsi trouvés permettront de faire une estimation de la fraction du volume libre qui est reliée à T_g et les variables physiques qui l'affectent.

Par la suite, un traitement thermique ou recuit à partir du vitreux a été testé sur le PLA pour une étude de la cristallisation.

3.1. Analyse mécanique dynamique en température :

L'une des manifestations les plus spectaculaires de la transition vitreuse est le changement des propriétés mécaniques qui se produit aux environs de T_g . En effet, lorsque le matériau est soumis à une contrainte cyclique (sinusoïdale), dans les limites de la

réponse linéaire, le module d'Young complexe est défini ($E = E' + jE''$), où E' (module de stockage) représente la composante d'élasticité, et E'' (module de perte) est lié à la composante visqueuse, et le rapport des deux modules est la tangente de perte $\tan \delta$.⁵³.

Une technique de mesure largement utilisée consiste à tester la réponse du matériau à une déformation périodique à une fréquence constante lors du chauffage ou du refroidissement (scans isochrones). Ainsi pour un polymère complètement amorphe, on observe un pic de $\tan \delta$ au voisinage de T_g avec une diminution brutale du module de stockage.

Un spectromètre NETZSCH DMA 242 est utilisé pour appliquer une contrainte oscillatoire à l'échantillon et la déformation résultante déterminée en fonction à la fois de la fréquence et de la température. Les fréquences utilisées dans cette étude vont de 0,33 Hz à 50 Hz. Le balayage est effectué entre 20 ° C et 130 ° C à une vitesse de chauffage de 0,5 ° C / min, avec une force statique de 0 N et une force dynamique de 4 N.

3.1.1. Evaluation à 0,33 Hz

Un échantillon de PLA est scanné à une vitesse de chauffage de 0,5 ° C / min, de 20 ° C à 130 ° C. Les paramètres mécaniques sont: force dynamique $N = 4$, $N = 0$ force statique, amplitude = 60 microns. L'évolution du module de stockage E' et du module de perte E'' est représentée sur la figure 3.1.

La figure 3.2 permet de visualiser les changements du facteur de perte en fonction de la température. Le graphique montre un pic correspondant à la transition vitreuse du polymère en question. Cette zone correspond à une forte baisse des propriétés de rigidité.

L'évolution de ces trois variables (la chute des modules élastique et de perte, et le pics de l'angle de perte) est représentative de la zone de transition principale⁵⁴ ; il est lié à des mouvements moléculaires à grande échelle⁵⁵.

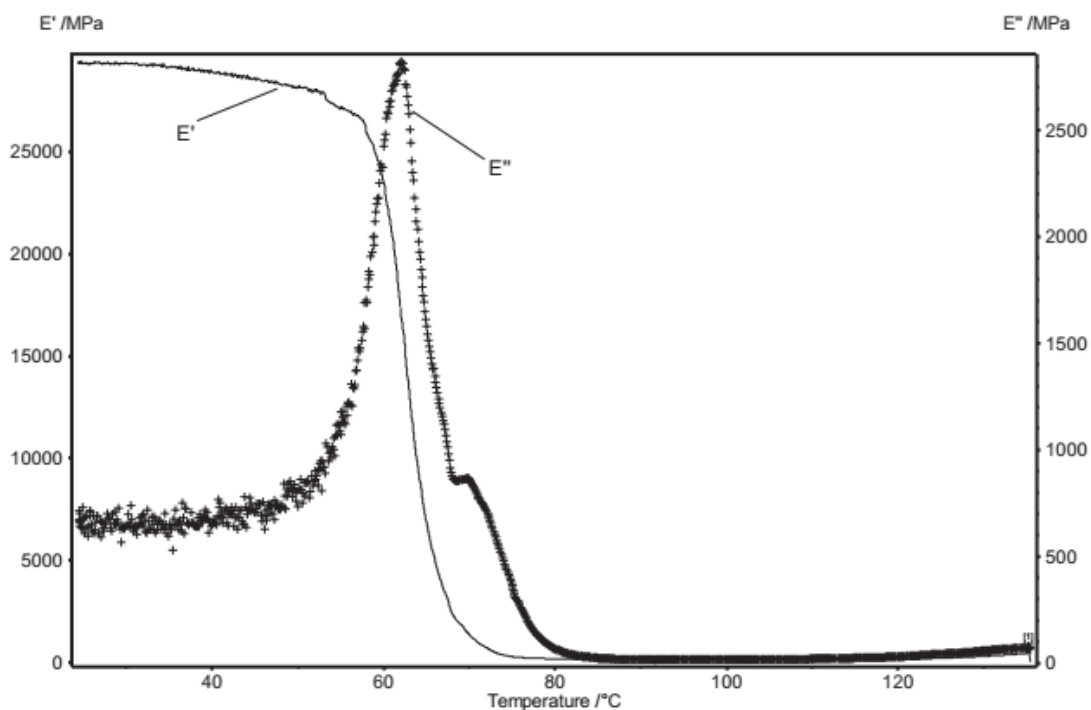


Fig. 3.1 : Evolution du module de stockage E' et du module de perte E'' des échantillons de PLA en fonction de la température.

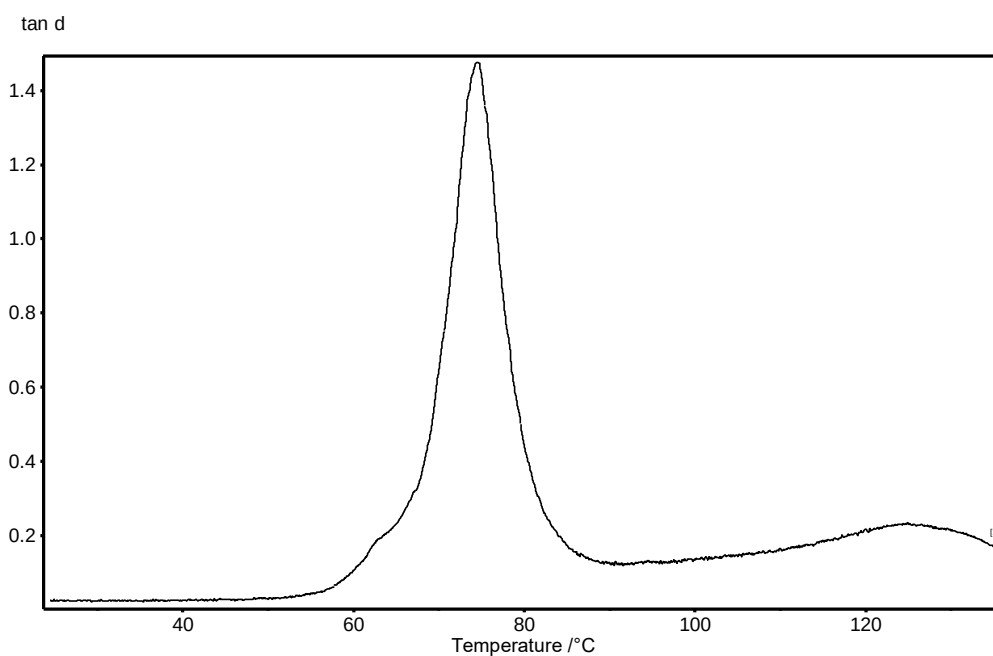


Fig. 3.2 : Facteur de perte $\tan \delta$ obtenu par des mesures DMA à 0,33 Hz.

3.1.2. Mode multifréquences

Un échantillon de PLA est soumis à un test multifréquence. Le balayage est effectué à une vitesse de chauffage de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les paramètres mécaniques sont: force dynamique $N = 4$, $N = 0$ force statique et amplitude = 60 microns. L'évolution du module de stockage E' et du module de perte E'' est représentée sur la Figure 3.3.

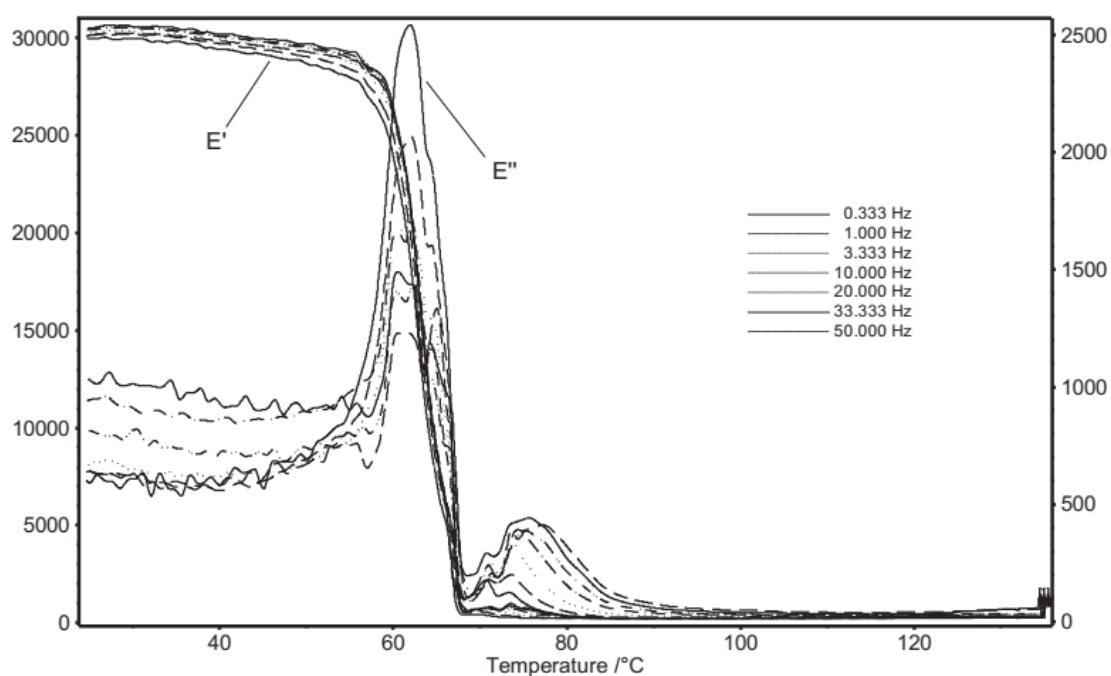


Fig. 3.3 : Evolution du module de stockage E' et du module de perte E'' pour un échantillon de PLA en fonction de la température pour différentes fréquences.

Une façon de déterminer la température de transition consiste à considérer les maxima du facteur de perte sur la figure 3.4. Par conséquent, les valeurs déduites de T_α en fonction de la fréquence sont représentées sur la figure 3.5.

La forme de la courbe de Cole – Cole donnant la variation $E'' = f(E')$ est similaire à celle trouvée par d'autres auteurs (Figure 3.6). L'écart par rapport au demi-cercle conventionnel est lié à une distribution des temps de relaxation ⁴⁴.

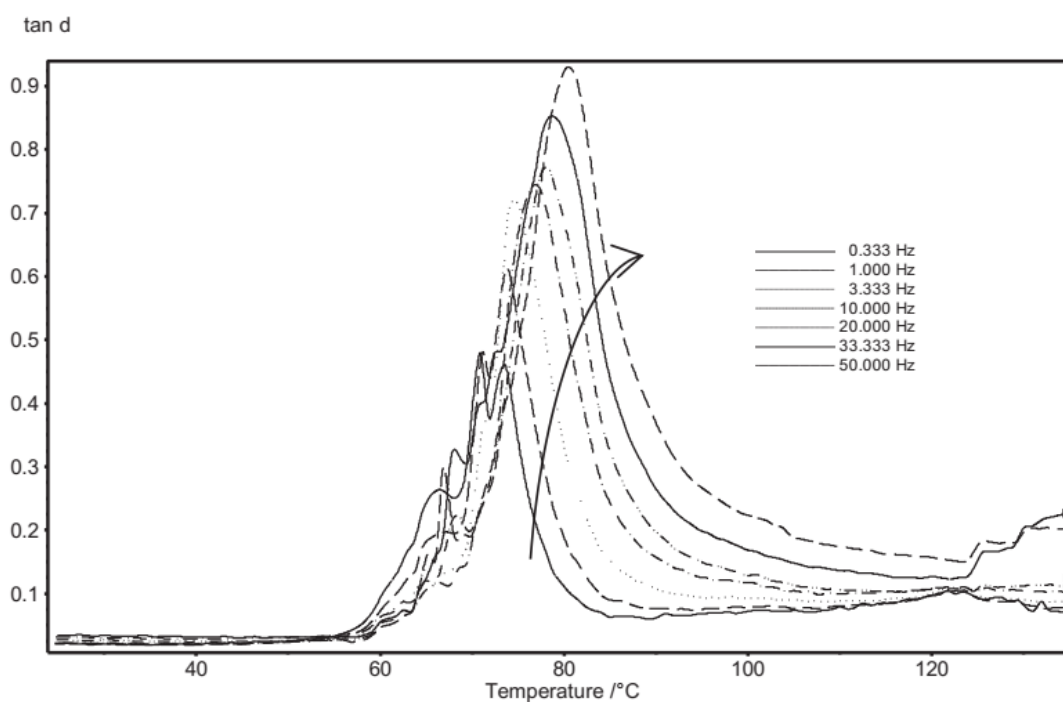


Fig. 3.4 : Évolution du facteur de perte d'un échantillon de PLA en fonction de la température pour différentes fréquences

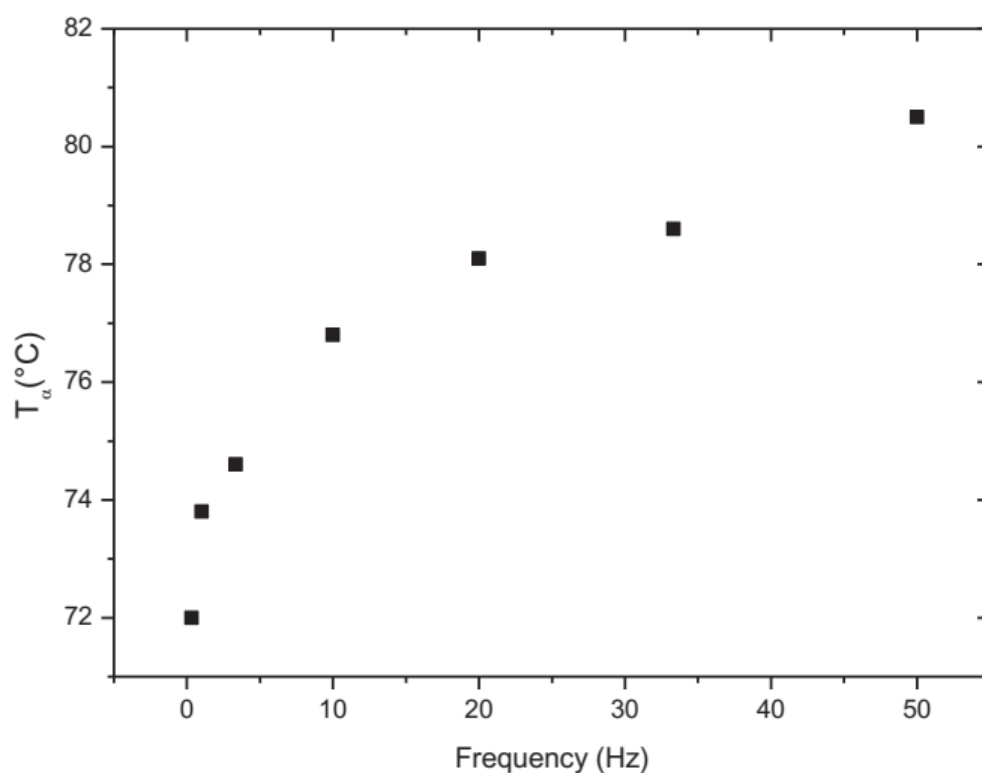


Fig. 3.5 : Dépendance en fréquence de la température de la transition vitreuse

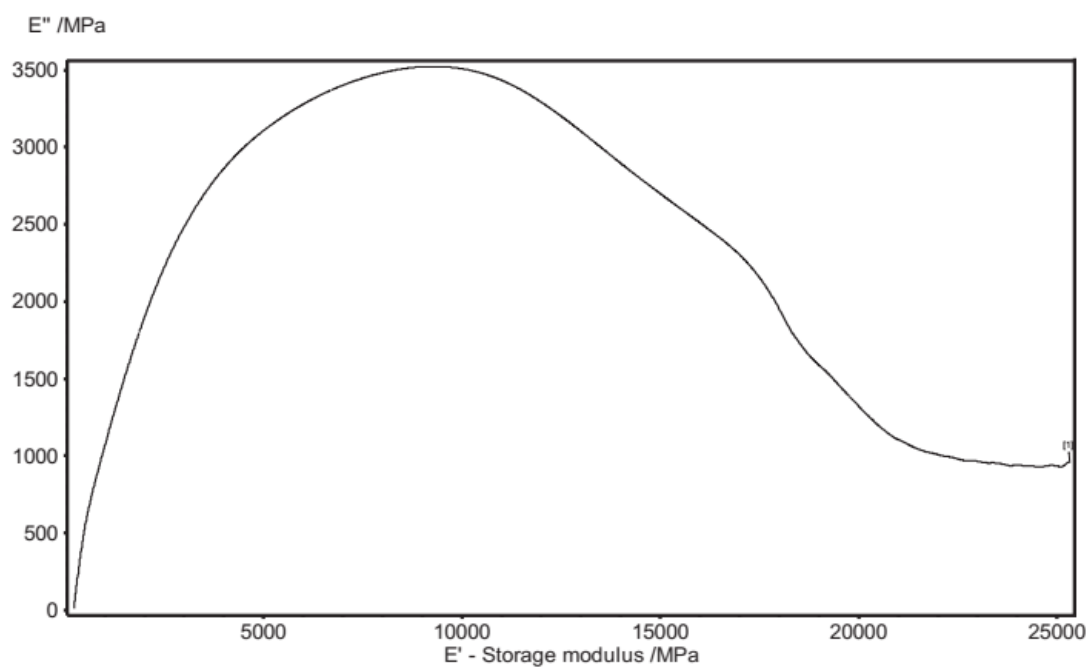


Fig. 3.6 : Diagramme de Cole – Cole à partir de l'isochrone (à 1 Hz)

3.2. Détermination de l'énergie d'activation

La figure 3.7 montre l'évolution du logarithme naturel de la fréquence en fonction de la température inverse. Certains auteurs ont modélisé l'influence de la fréquence sur la transition vitreuse à partir de la loi d'activation d'Arrhenius ⁵⁶:

$$f = f_0 \exp(-E_a/RT) \quad (3.1)$$

Où R est la constante des gaz parfait.

L'énergie d'activation apparente, E_a , est calculée directement à partir de la formule $\ln f = \ln f_0 - (E_a / RT)$; elle est égale à 570 kJ / mol (c-à-d, 5.9 eV). Cette valeur est cohérente avec celles trouvées dans la littérature ⁵⁷, et permet de décider de la nature du PLA dans les échantillons qui se révèle être plutôt de faible poids moléculaire

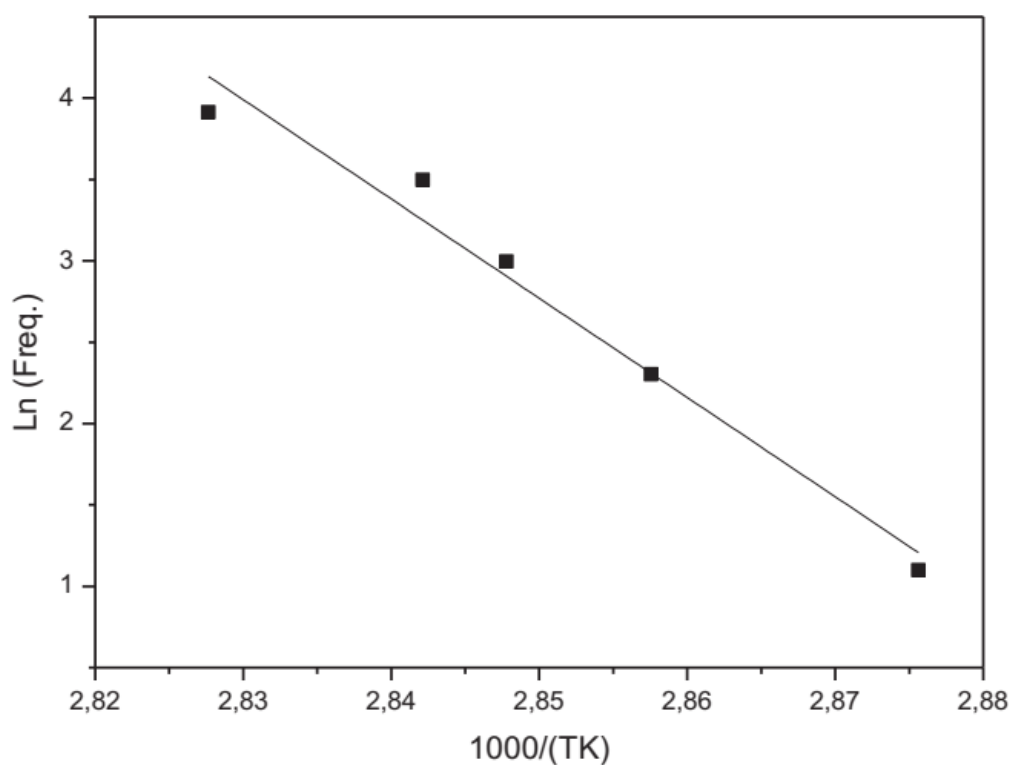


Fig. 3.7 : Évaluation de l'énergie d'activation à la température de transition vitreuse

3.3. Dilatométrie élongationnelle et courbes DSC

Le NETZSCH TMA 202 a été utilisé pour les mesures de dilatométrie. Les échantillons de PLA, d'environ 3,4 mm d'épaisseur, ont été placés dans la cellule et maintenus sur un support par une tige. La contrainte appliquée doit être suffisamment faible pour être considérée comme négligeable. Le balayage est effectué avec une vitesse de refroidissement de 2 ° C / min entre 100 ° C et -100 ° C. Le taux d'élongation dL / L_0 est indiqué sur la figure 3.8.

La dilatométrie élongationnelle permet d'identifier les changements de dimensions des échantillons en fonction de la température. La contrainte appliquée étant négligeable, la variation du pourcentage d'élongationnelle dL / L_0 au cours d'un cycle de chauffage ou de refroidissement est directement liée aux modifications de la structure du matériau.

Ces thermogrammes de dilatométrie permettent de déterminer la quantité $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$, où α_l est la pente de la portion de droite au-dessus de la transition vitreuse (l'état vitreux), et α_g est la pente de la partie de ligne de fuite sous la transition vitreuse (l'état liquide); α_l et α_g sont les coefficients d'expansion correspondants ⁵⁸.

Le thermogramme de la figure 3.9 a été obtenu par calorimétrie différentielle à balayage (DSC Q1000 de TA instruments). La transition vitreuse déterminée par le thermogramme réversible est d'environ 57 ° C. Cette valeur est inférieure à celles observées par analyse mécanique dynamique (DMA). Il est intéressant de noter que la diminution de la vitesse de balayage en DMA (de 0,5°C / min dans cette étude) augmente le maximum du $\tan \delta$ de la relaxation α .

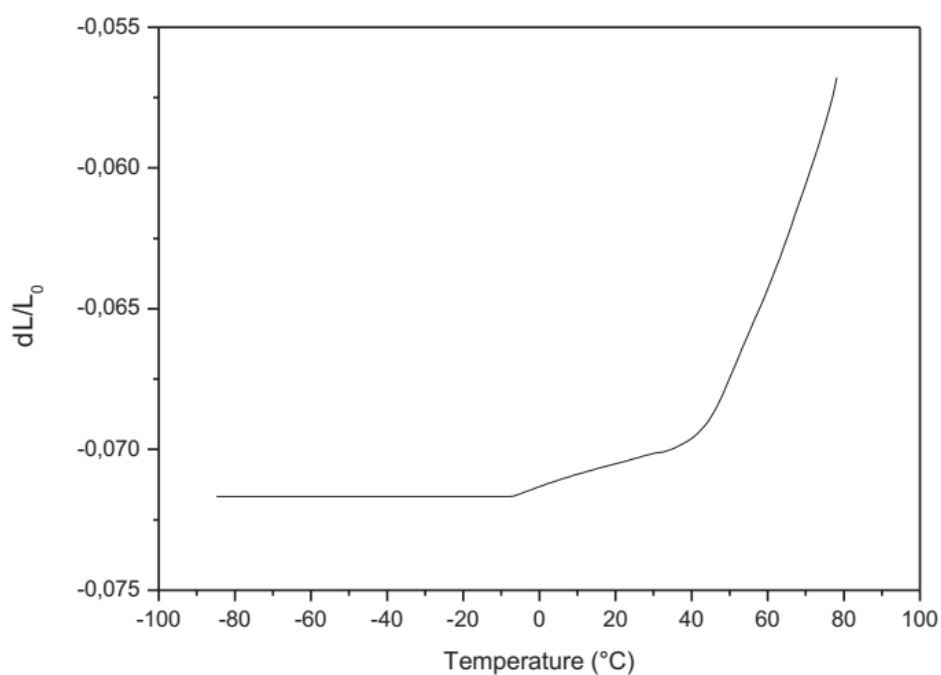


Fig. 3.8 : Thermogrammes de dilatométrie du PLA (obtenus par refroidissement)

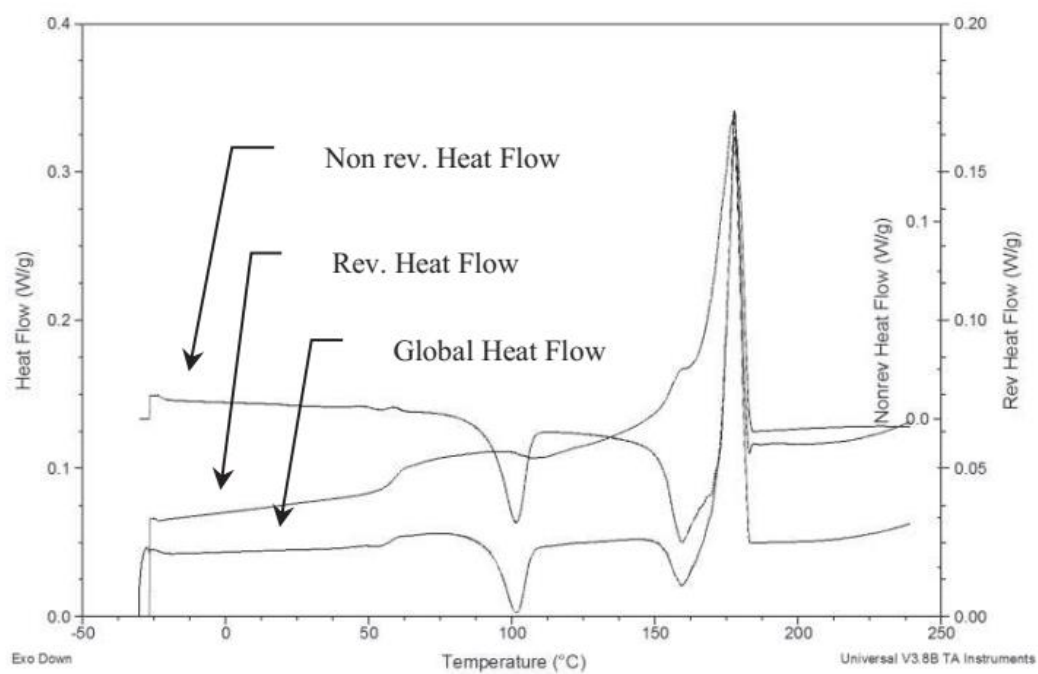


Fig. 3.9 : Thermogrammes DSC thermiquement modulés de PLA

3.4. Mesure de la fraction du volume libre

La combinaison des résultats obtenus par DMA avec ceux de la dilatométrie conduit à une valeur expérimentale de la fraction volumique libre à T_g . Pour ce faire, on considère le modèle Williams – Landel – Ferry (WLF) ⁵⁹. Le temps de relaxation, dans cette théorie, est donné par l'équation empirique :

$$\tau(T) = \tau_g \exp \left(\frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \right) \quad (3.2)$$

où C_1 et C_2 sont les constantes empiriques universelles WLF.

En général, la loi WLF donnée par l'Eq. précédente est écrit pour la fréquence sous la forme ^{56,60} :

$$\ln \frac{f}{f_R} = \frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (3.3)$$

où f_R est une fréquence de référence.

C_1 et C_2 sont donnés par:

$$C_1 = \frac{B}{2.303 f_g} \quad (3.4)$$

$$C_2 = f_g / \Delta\alpha \quad (3.5)$$

où f_g est la fraction du volume libre à T_g .

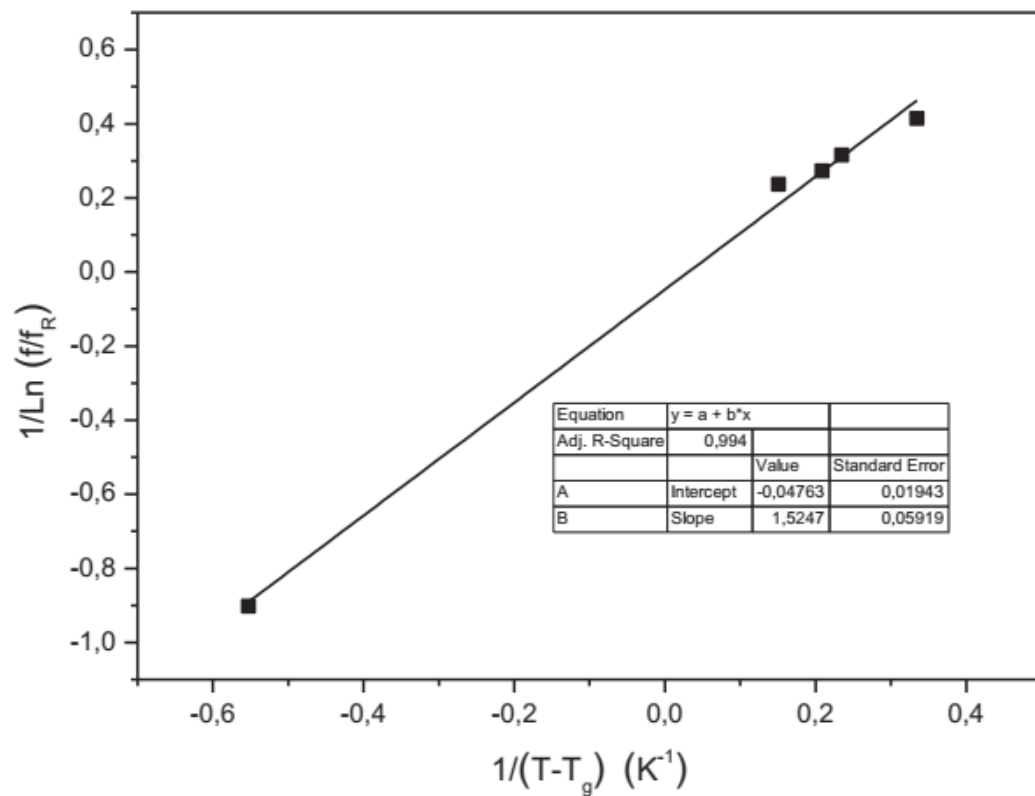


Fig. 3.10 : Diagramme WLF obtenu à partir de tests multifréquences par DMA

D'autre part, la dilatométrie permet la détermination de $\Delta\alpha$ qui est défini comme la différence entre les coefficients de dilatation thermique au-dessus et au-dessous de T_g , α_L et α_g , respectivement.

À partir des courbes de la figure 3.4, l'évolution du logarithme naturel du rapport de fréquence est tracée en fonction de l'inverse de la différence de température (figure 3.10). Ce développement suit une loi linéaire de la forme $y = bx + a$, où b , la pente, est identifiée à C_2 / C_1 .

Ensuite

$$f_g^2 = \frac{C_2}{C_1} \frac{B \Delta\alpha}{2.303} \quad (3.6)$$

Avec :

$$C2/C1 = 1.5247 \text{ K}; B \approx 1 \text{ et } \Delta\alpha = 3.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

La valeur ⁶¹ trouvée pour f_g telle que définie par l'équation 3.6 est égale à 0,016 ; elle est inférieure à la valeur de 0,025 fournie par la théorie. Cependant, cette différence est discutée par d'autres auteurs ^{62,63}.

La faible valeur de la fraction volumique libre à T_g est expliquée comme suit ; à des températures plus élevées, la mobilité est importante, mais à la transition vitreuse, cette mobilité est réduite car le volume libre tend vers zéro.

3.5. Diagrammes Cole-Cole et Master Curves

Le diagramme Cole-Cole représente l'évolution de la partie imaginaire de données visco-élastiques complexes en fonction de sa partie réelle. Les courbes obtenues pour les échantillon du PLA sont représentées sur la figure 3.11.

Les diagrammes Master Curves montrent la dépendance d'une propriété de matériau viscoélastique sur les fréquences appliquées. Cette dépendance est calculée selon le principe de superposition temporelle (Willimas-Lendel-Ferry). Les courbes correspondant aux échantillon PLA sont donnée par la figure 3.12.

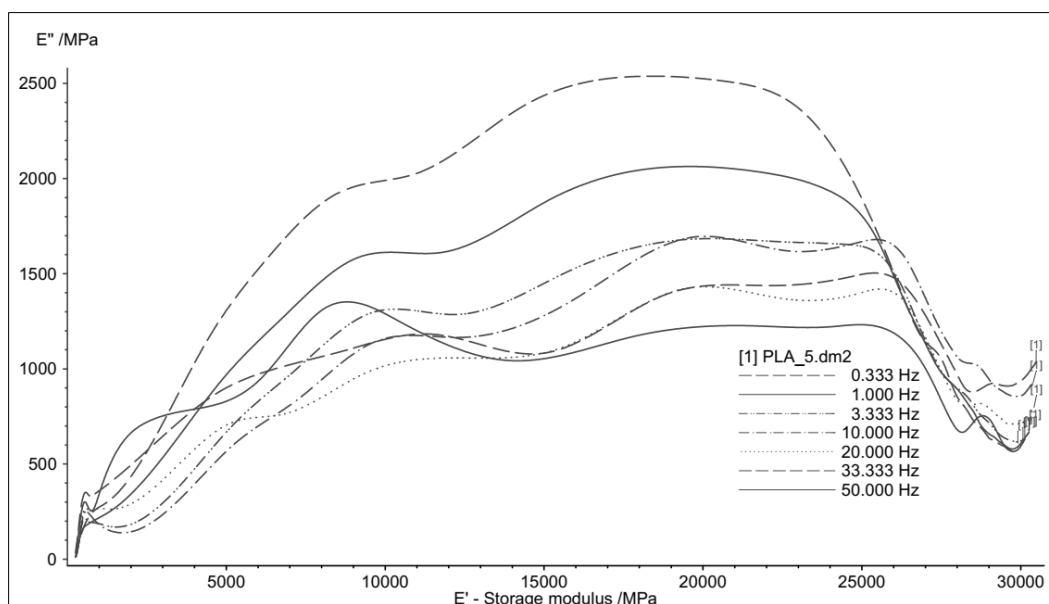


Fig. 3.11 : Diagramme Cole-Cole

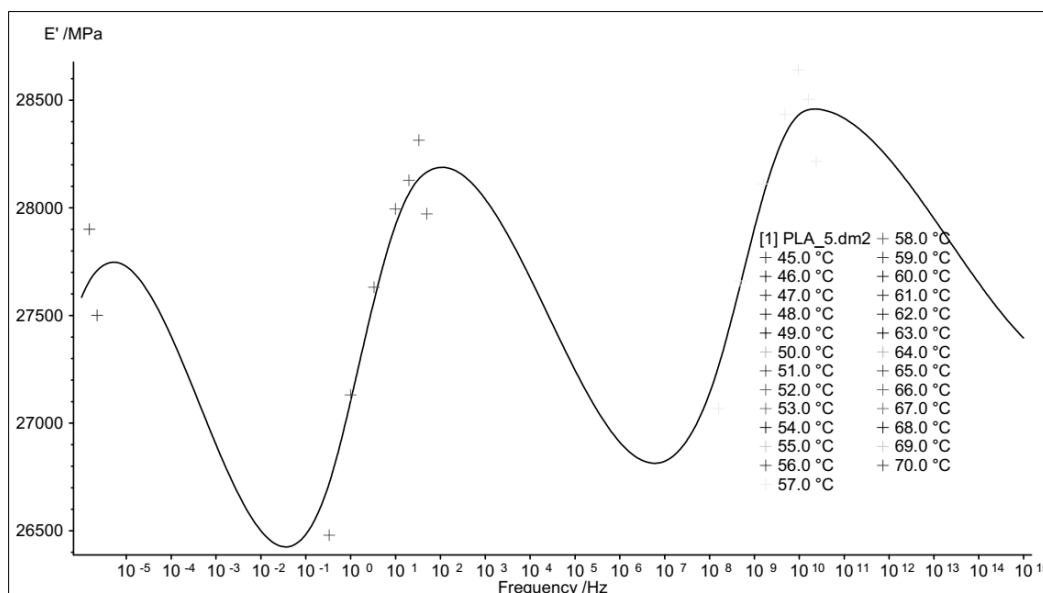


Fig. 3.12 : Master Curve du PLA

3.6. Conclusion

Les valeurs de T_g obtenues par DMA sont supérieures à celles obtenues par DSC. Cela dépend en partie de la façon de calculer la T_g . Cette valeur est souvent déterminée dès l'apparition de ΔC_p sur les diagrammes DSC, alors qu'en DMA, cette température correspond au pic de $\tan \delta$. La différence entre les deux méthodes est moindre si l'on considère la valeur crête de E'' .

La lecture de T_g n'est pas la seule raison de la différence entre les valeurs trouvées par les différentes méthodes (DSC, DMA et Dilatométrie) ⁶⁴. En effet, cette différence est liée à la nature cinétique de la transition vitreuse ; la vitesse de chauffe et la fréquence de chaque technique sont différentes en termes de mobilité moléculaire.

Outre la nécessité d'utiliser plusieurs techniques pour améliorer la fiabilité des résultats, la combinaison de certaines méthodes permet de retracer des paramètres non permis séparément. Ainsi, les résultats obtenus en DMA, associés à ceux de la dilatométrie, ont permis une estimation de la fraction volumique libre, qui est un concept fondamental dans la théorie de la transition vitreuse.

Chapitre 4 :

Etude et modélisation du vieillissement physique

4.1. Etude expérimentale du vieillissement du PLA

4.1.1. Etude de la relaxation structurale par la calorimétrie différentielle

Dans cette partie, on cherche à étudier, au moyen de la calorimétrie différentielle à balayage, le vieillissement physique qui apparaît lorsque le biopolymère amorphe est exposé à une température inférieure à sa température de transition vitreuse (55 °C). Ce vieillissement se traduit par l'apparition d'un pic endothermique sur les thermogrammes DSC aux alentours de la température de la transition vitreuse. Ceci est ainsi valable lors de l'exposition, dans notre cas, à des température de 25 °C et 37 °C.

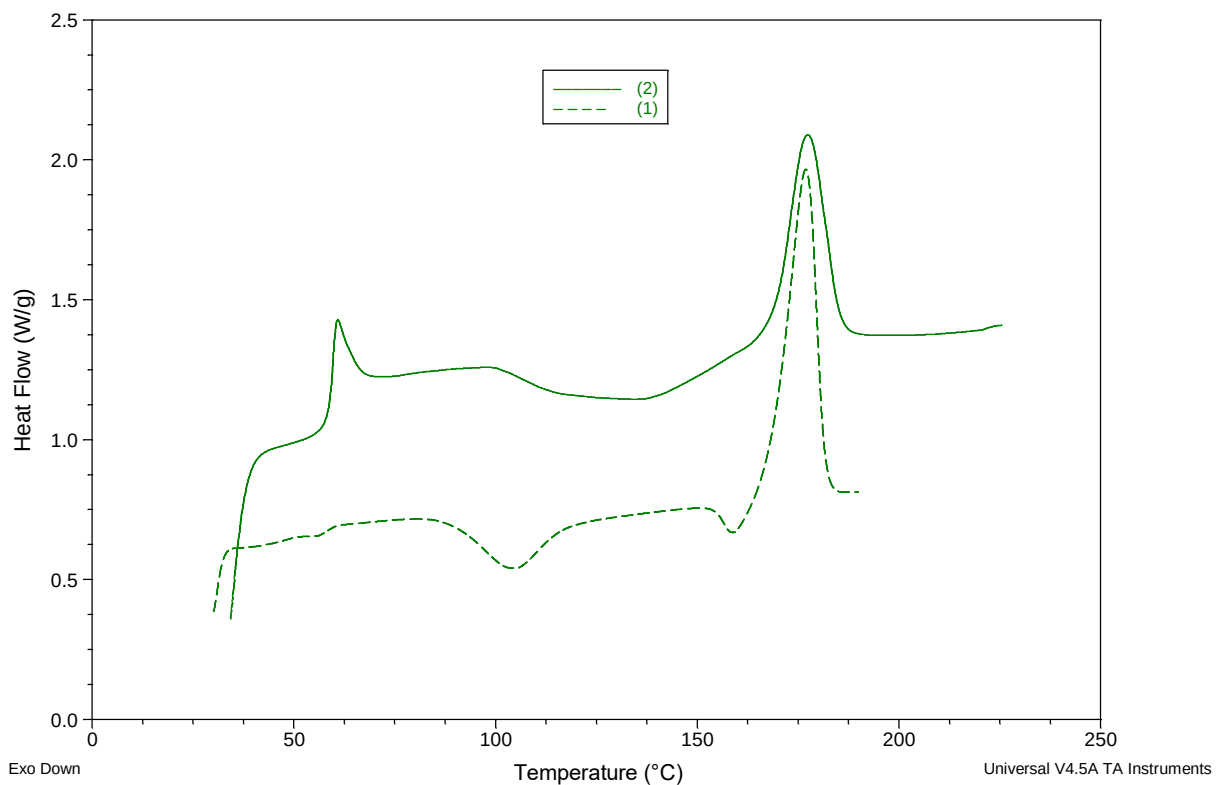


Fig. 4.1 : Thermogramme DSC du polylactide : **(1)** non-vieilli. **(2)** vieilli.

Sur la figure 4.1 sont représentés les thermogrammes DSC de deux échantillons du polylactide, le premier non-vieilli et le deuxième a subi un vieillissement physique au-dessous de la transition vitreuse. Sur le spectre de l'échantillon non-vieilli et dans la zone de la transition vitreuse, on constate un simple changement de la ligne de base de la capacité calorifique. Alors que pour l'échantillon vieilli on observe le pic endothermique qui traduit une relaxation structurale.

4.1.1.1. Vieillissement isochrone

Les échantillons du PLA subissent préalablement un recuit vitreux isotherme pour la même durée et à différentes températures. Nous avons choisi les deux températures de 25 °C et de 37 °C, et après le vieillissement, le balayage est effectué dans le calorimètre jusqu'à une température supérieure à la température de la transition vitreuse. L'enregistrement du spectre DSC a été effectué avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Les thermogrammes ainsi obtenus pour un recuit isochrone de 120 min sont représentés sur la figure 4.2. On constate que le pic endothermique est légèrement plus important dans le cas du vieillissement à 37 °C par rapport à 25 °C.

De même, la figure 4.3 représente les thermogrammes DSC obtenu, cette fois, pour un recuit isochrone de 1200 min. Là aussi on observe le même phénomène mais la différence dans le pic endothermique devient encore plus prononcée.

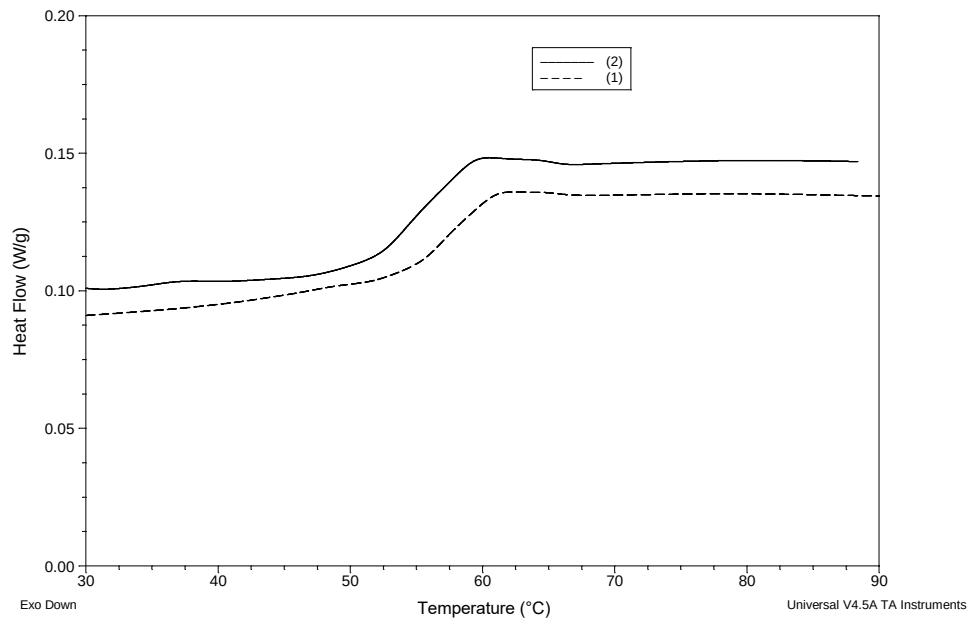


Fig. 4.2 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isochrone pendant une durée de 120 min à une température de : (1) 25 °C, (2) 37 °C.

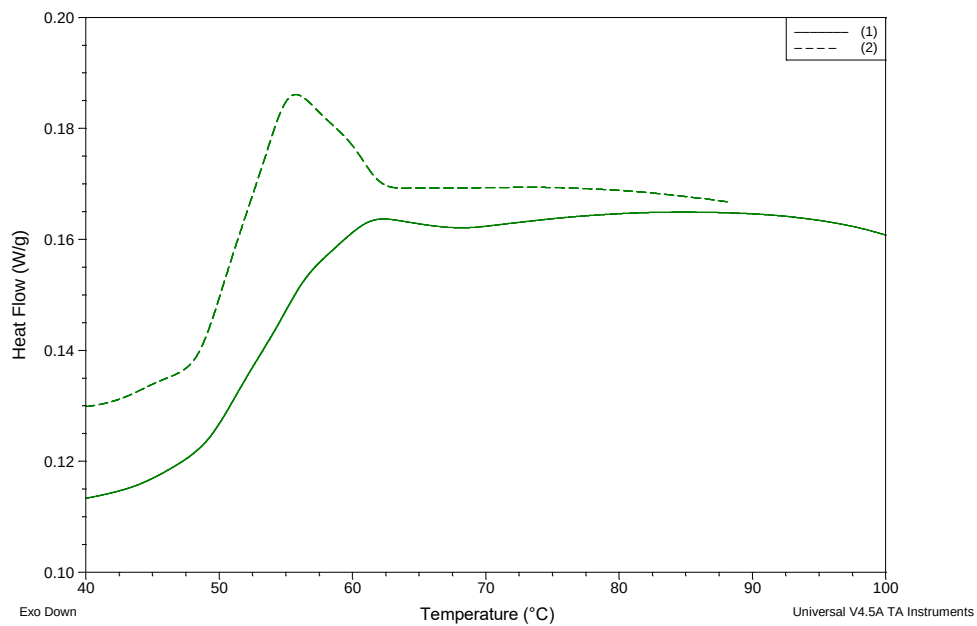


Fig. 4.3 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isochrone pendant une durée de 1200 min à une température de : (1) 25 °C, (2) 37 °C.

4.1.1.2. Vieillissement isotherme

Les essais du vieillissement physique précédents sont reconsidérés en termes de vieillissement physique isotherme. La température du recuit est fixée et seule la durée du vieillissement est appelée à varier. Les recuits vitreux isothermes sont effectués à une température appartenant au domaine d'influence du vieillissement physique. Les durées de recuit sont de 120 min et 1200 min.

Les résultats du vieillissement isothermes sont présentés sur les figures 4.4 et 4.5, pour les températures du recuit vitreux de 25 °C et 37 °C, respectivement.

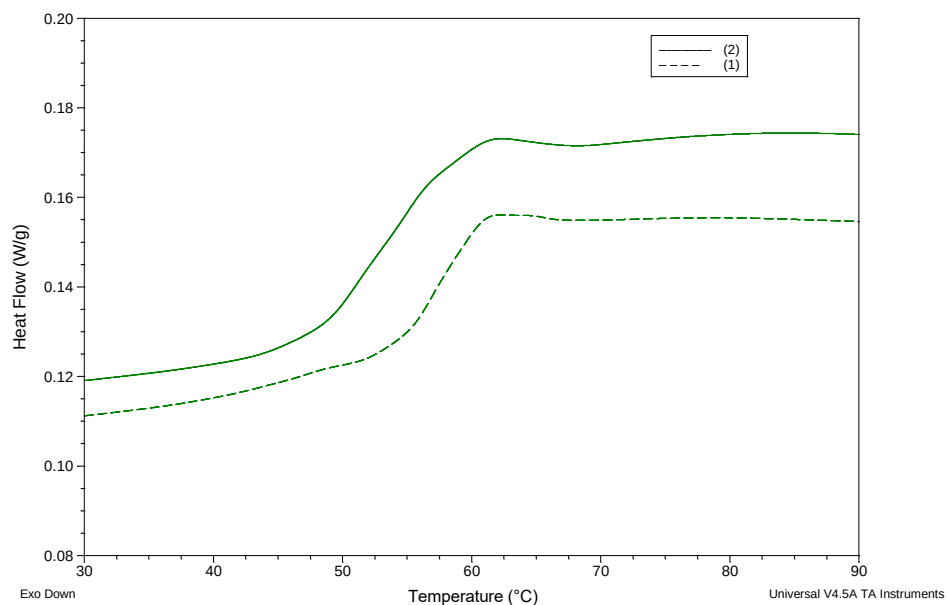


Fig. 4.4 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isotherme à une température de 25 °C pendant une durée de : (1) 120 min, (2) 1200 min.

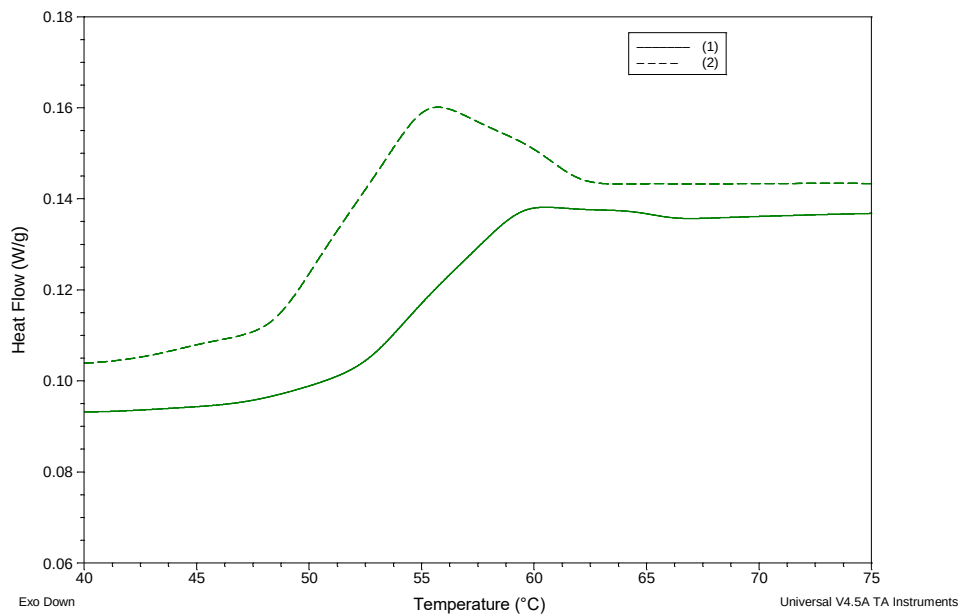


Fig. 4.5 : Thermogrammes DSC du PLA ayant subi un vieillissement isotherme à une température de 37 °C pendant une durée de : (1) 120 min, (2) 1200 min.

On constate là aussi que le pic endothermique est plus prononcé lorsque on augmente la durée du vieillissement. De même, la différence en terme de relaxation enthalpique est plus importante à 37 °C qu'à 25 °C. Ces constats seront représentés d'une manière très claire lorsqu'on procède à la modélisation du vieillissement physique par plans d'expériences.

4.1.3 Analyse enthalpique modulé en température

Pour avoir des mesures quantitatives de la relaxation enthalpique, on exploite la partie irréversible du flux de chaleur. Ceci est possible car les thermogrammes obtenus pour les essais du vieillissement ont été réalisés par calorimétrie avec balayage modulé en température.

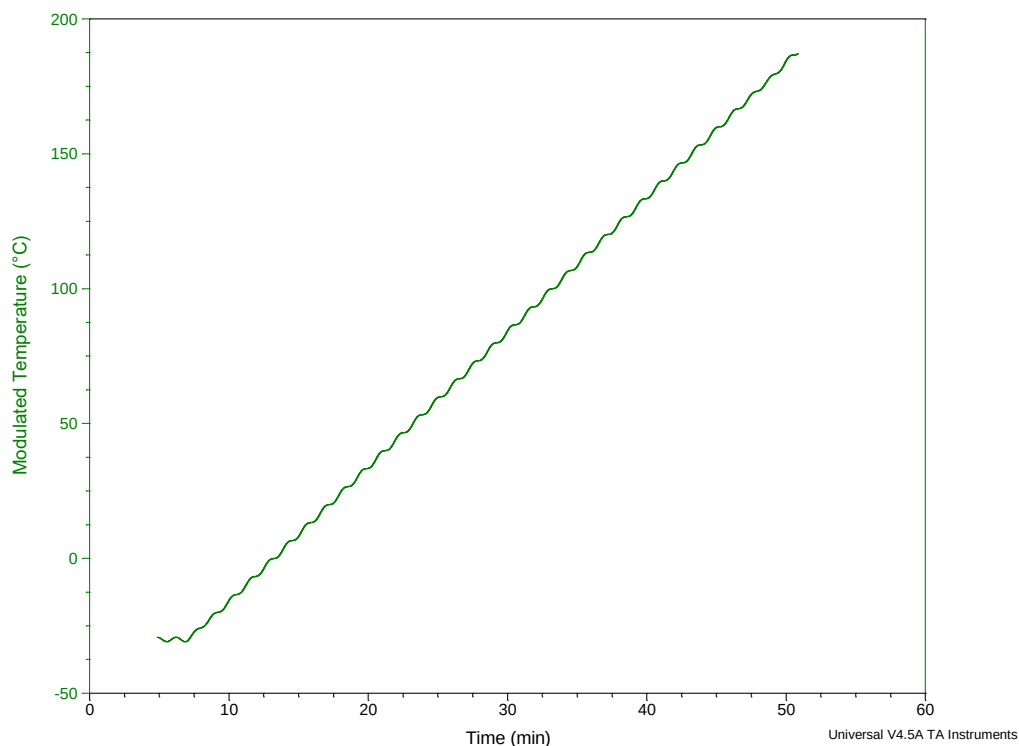


Fig. 4.6 : Modulation de la température en fonction du temps dans un balayage MDSC.

Sur la figure 4.6 est représentée la modulation de la température en fonction du temps, ce qui permet d'avoir un flux de chaleur modulé tel que montré sur la figure 4.7. On constate que la variation de la température en fonction du temps n'est pas linéaire mais plutôt oscillante autour d'une valeur moyenne. Cette évolution permet d'explorer tous les échanges endothermiques et exothermiques en termes de réversibilité.

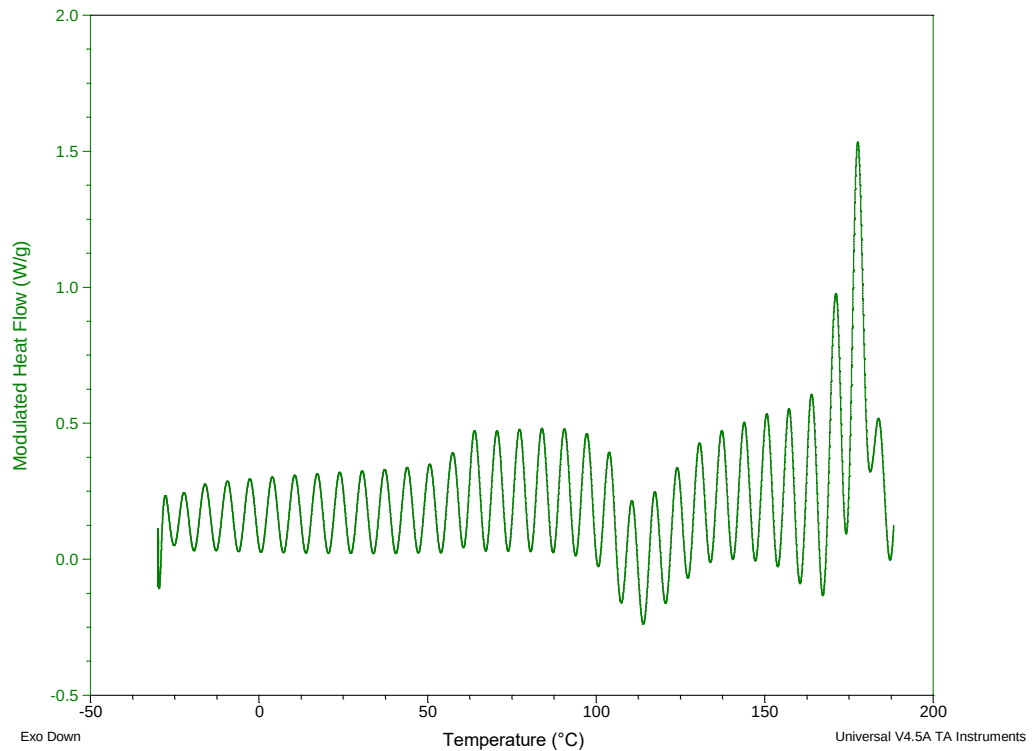


Fig. 4.7 : Evolution du flux de chaleur modulé en fonction de la température pour un échantillon du PLA.

La DSC modulé en température (MDSC) permet ainsi de séparer la partie réversible du flux de chaleur de celle irréversible, comme présentés, par exemple, sur la figure 4.8.

La quantification de la relaxation enthalpique se fait directement en ne considérant que le pic endothermique sur la courbe du flux de chaleur irréversible.

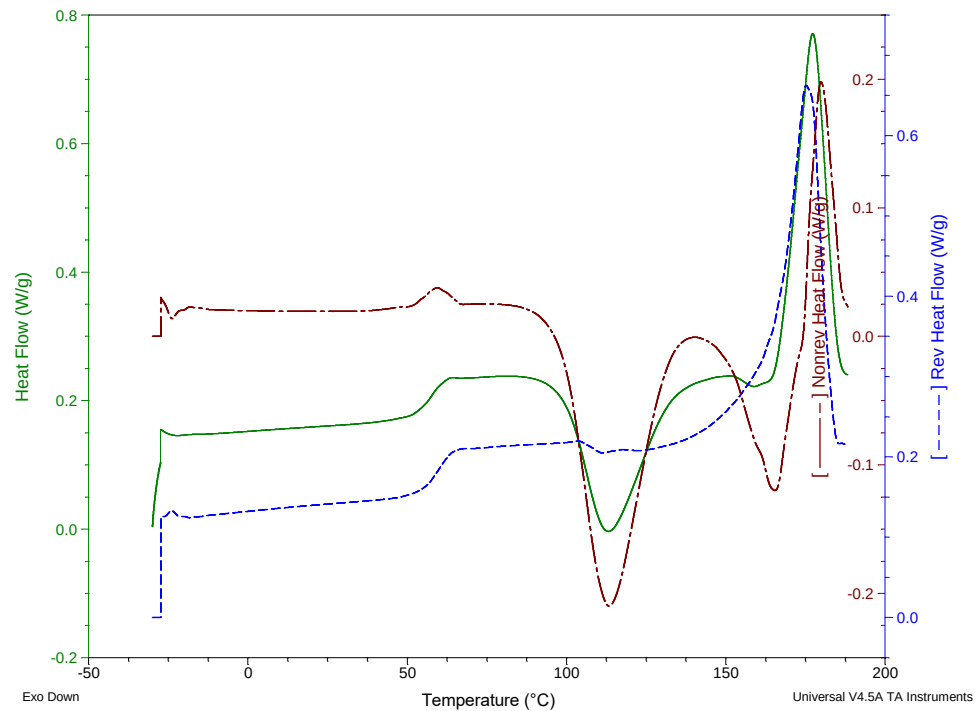


Fig. 4.8 : Thermogrammes MDSC du PLA le montrant le flux de chaleur ainsi que ses deux composantes : réversible et irréversible.

Cette approche permet de déterminer les valeurs exactes des enthalpies mises en jeu dans les essais du vieillissement physique. Les valeurs ainsi calculées sont présentées dans le tableau 4-1.

Il est intéressant de noter que si on ne dispose pas d'un calorimètre MDSC, une bonne alternative serait la méthodologie appelée CDSC (pour Comparative DSC). Dans ce cas on utilise un échantillon non vieilli comme référence. Le thermogramme DSC est alors la soustraction du signal du matériau non-vieilli de celui vieilli. Il faut toutefois signaler que pour pouvoir faire des mesures quantitatives, les deux échantillons doivent être identique.

Tableau 4-1 : Relaxations enthalpiques des échantillons du PLA ayant subi des recuits vitreux.

Température du recuit vitreux (°C)	Temps du recuit (min)	Relaxation enthalpique (J/g)
25	120	0,179
25	1200	0,531
37	120	0,662
37	1200	2,629

Ces résultats ainsi obtenus, seront exploités plus loin dans la modélisation du vieillissement physique par la méthode de plans d'expériences, où ils serviront comme données de base pour l'étude de l'évolution de la relaxation enthalpique en fonction de deux facteurs : le temps et la température. (Voir § 4.2.1)

Les effets du vieillissement physique sont associés aux concepts de volume libre et de mobilité moléculaire^{65- 67}. De plus la cause principale du vieillissement physique est la tendance du biopolymère amorphe à revenir à un état d'équilibre qu'il n'avait pas peut atteindre lors de son refroidissement pour des raisons cinétiques.

4.1.2. Résultats obtenus par la technique des courants thermostimulés (TSC)

L'évolution d'un polymère en fonction de la température met en évidence un certain nombre de phénomènes liés à des mécanismes complexes. Ces phénomènes sont liés aux mouvements de chaînes constituant le matériau polymère. Il est possible d'avoir un mouvement global de la chaîne macromoléculaire ou un segment ou partie de la chaîne. C'est l'arrangement des chaînes dans le matériau et la température qui déterminent le comportement thermosimulé du matériau.

La transition vitreuse qui sépare l'état caoutchoutique et l'état « vitreux-rigide » se traduit par un mouvement des macromolécules, une discontinuité du volume libre qui est une fonction croissante de la température et à l'échelle macroscopique par une variation très rapide de la viscosité du matériau.

4.1.2.1. Spectre complexe du PLA

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de films minces d'environ 80 μ m d'épaisseur. La préparation est issue de pellets pressés sous vide à une température de 180°C. Les échantillons sont immédiatement trempés sans contact dans de la glace.

Les électrodes du dispositif TSC ont un diamètre supérieur à celui des échantillons (1cm) afin de garder les lignes de champs lors de la polarisation constamment perpendiculaires à la surface polarisée.

Pour une polarisation à 100V pendant 2 minutes on obtient le spectre illustré sur la figure 4.9 (a) et (b), la température de court-circuit est de -125°C (maintenue pendant 10 minutes) afin d'éliminer les charges résiduelles. Les rampes de températures sont contrôlées par un programme et sont généralement fixées à 10°C/min.

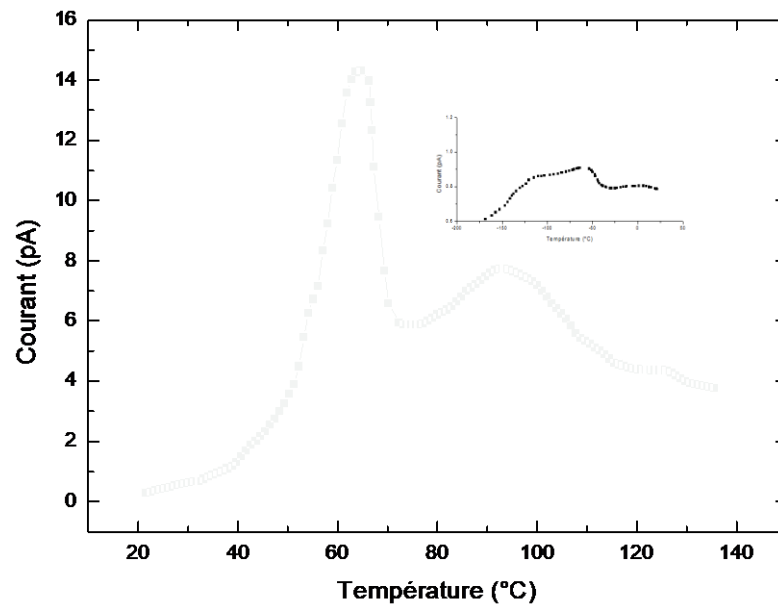


Fig. 4.9 (a) : Spectre global su PLA, obtenu pour une température de polarisation de 70°C avec une tension de $V_p=100V$. En insert, le pic basse température (β)

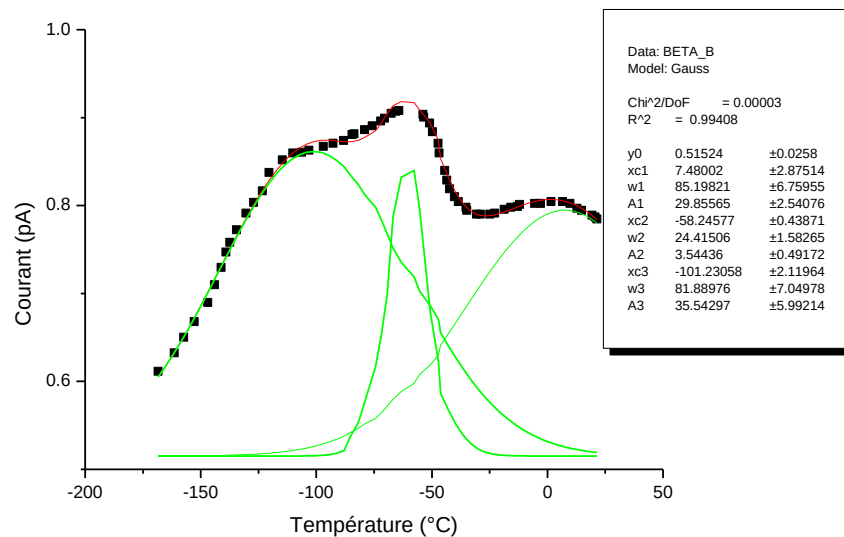


Fig. 4.9 (b) : Pic β du PLA, isolé du spectre global, l'allure globale montre une position à environ -70°C

On observe sur la figure 4.9 (b) un pic large de faible intensité aux alentours de -70°C , suivi d'un pic intense situé à 65°C (Fig.4.9 (a)). En continuant le balayage, un pic non asymétrique est enregistré à 95°C . Nous avons attribué les deux premiers pics respectivement aux relaxations β et α .

La déconvolution du pic secondaire, permet d'observer un phénomène multimodes, impliquant souvent des groupements ou formations enchevêtrées liées à la chaîne principale.

Le pic basses températures semble donc, être dû au mode vibrationnel de petits segments de la chaîne, tandis que l'autre est certainement lié au mode segmentaire impliquant le glissement de chaînes. Durant le processus TSC, les dipôles alignés se désorienteront aléatoirement à un taux proportionnel au nombre de dipôles statistiquement présents.

4.1.2.2. Effet de la contrainte de polarisation

Pour chaque expérimentation, nous avons utilisé des disques neufs (sans traitement) afin d'étudier l'effet de la tension de polarisation sur les deux seconds pic α et γ situés à 65°C et 95°C . Les échantillons sont numérotés (P_{20} - P_{40} - P_{60} - P_{80} - P_{100} - P_{140} - P_{200}) correspondants aux tensions de polarisations des indices. Les conditions de polarisation sont : ($T_p=70^{\circ}\text{C}$, $T_{cc}=-10^{\circ}\text{C}$, $\Delta t_p=2\text{min}$).

Nous avons enregistré une série de pics principaux relatifs au mode de relaxation principal. Le courant maximum évolue dans le même sens que l'intensité du champ électrique (ou de la tension de polarisation). Quant à la position en température des maximums des pics, elle ne semble pas affectée par le champ électrique et reste constante comme le montre la figure 4.10. Cette évolution traduit le caractère dipolaire de cette relaxation.

Ceci implique dans le même sens, que plus en plus de dipôles sont affectés au fur et à mesure que le champ électrique polarisant est important. Cependant, l'application de champs importants peut provoquer des phénomènes de claquage.

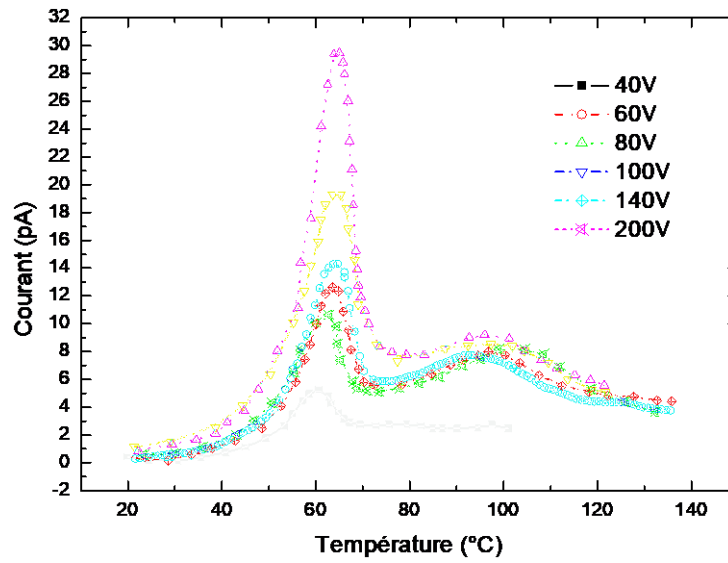


Fig. 4.10 : Effet de la tension de la polarisation sur le spectre TSC aux moyennes températures.

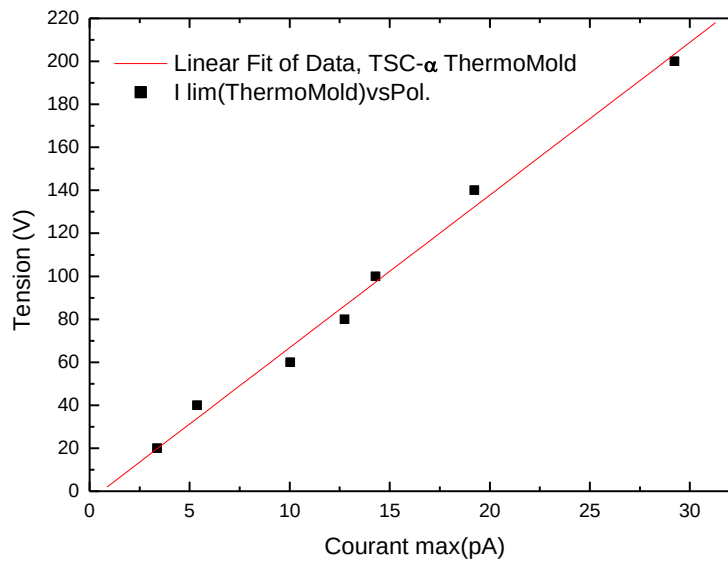


Fig. 4.11 : Courant maximum des pics α -TSC

L'évolution du courant maximum en fonction de la tension de polarisation est illustrée sur la figure 4.11. On observe une évolution linéaire ainsi qu'une augmentation de

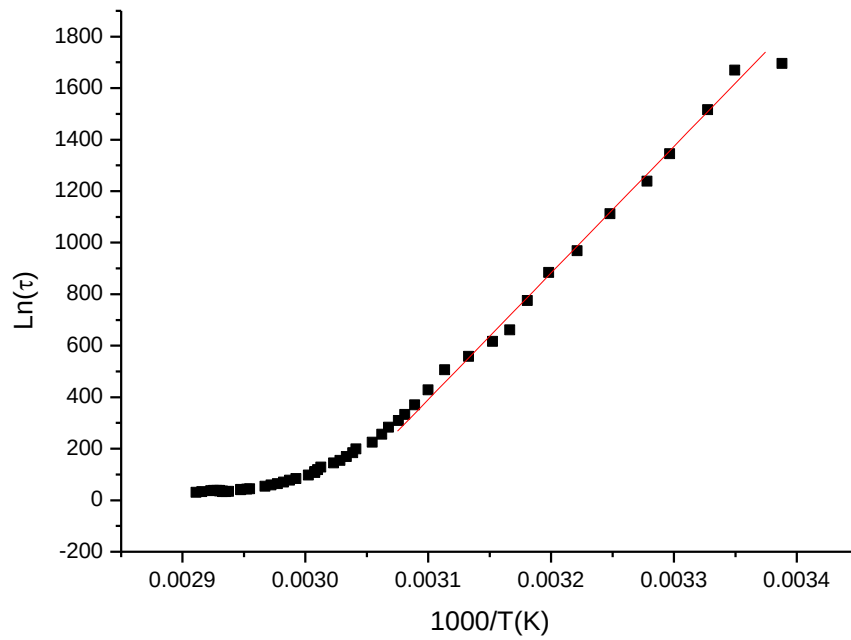


Fig. 4.12 : Diagramme d'Arrhénius du pic principal

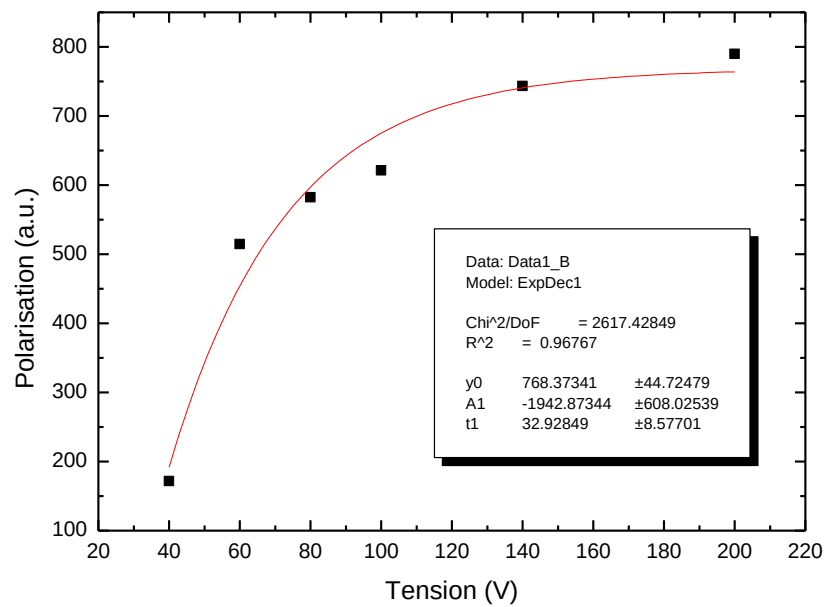


Fig.4.13 : Evolution de la polarisation en fonction de la tension de polarisation des pics α -TSC

la polarisation avec la tension de polarisation (fig.4.13) ce qui confirme l'hypothèse d'une relaxation dipolaire principale.

De plus, le calcul de l'enthalpie mise en jeu (fig.4.12) dans ce processus est de l'ordre de 0.49 eV (47.28 kJ/mol) et un facteur $\tau_0=0.85 \times 10^{-9}$ s ce qui est en accord avec les résultats tabulés dans la littérature ⁶⁸.

Cette dernière sera exploitée pour la mesure de la résistivité électrique du matériau. Le calcul sera relatif à la résistivité en volume ρ_v donnée par :

$$\rho_v(\Omega.m) = R \cdot \frac{\pi D^2}{4e}$$

Où :

- ρ_v est la résistivité du matériau.
- R : résistance mesurée
- D : Diamètre de l'échantillon
- e : épaisseur de l'échantillon

L'exploitation du résultat de la figure 4.11 donne une résistivité d'environ $1.37 \times 10^{11} \Omega.m$

La mesure directe sera effectuée par un LCR mètre WK-4300 afin de faire une comparaison. Les échantillons peuvent être disposés dans une cellule capacitive. Cette cellule est un dispositif d'essai à deux plaques métalliques ajustables dans lequel l'échantillon est installé pour mesurer les paramètres électriques (fig.4.14). La cellule possède des connexions à bornes avec un espacement inter-électrodes ajustable à l'aide d'un micromètre de précision. Cette cellule est connectée à un compteur automatique LCR mètre WK-4300. On utilise pour ces mesures les basses fréquences ~ 20 Hz.

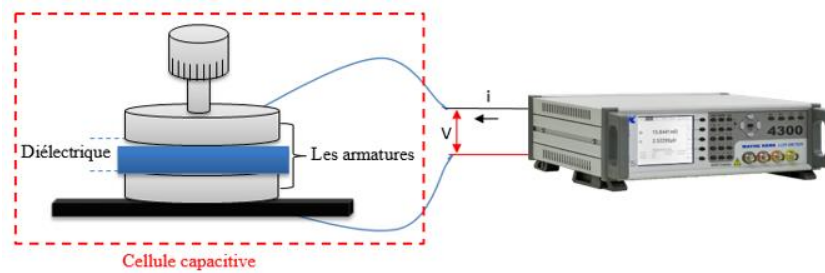


Fig. 4.14 : connexion de la cellule capacitive avec le LCR pour la mesure de la résistivité

La résistivité mesurée (mesure différentielle) est quant à elle de l'ordre de $6.23 \times 10^{+11} \Omega.m$

La mesure TSC offre alors une nouvelle approche ou alternative de l'évaluation de caractéristiques électriques de matériaux solides non conducteurs spécialement des polymères.

La réponse TSC du PIC situé à 95°C, semble quant à elle ne pas obéir à une loi monotone au stimulus de polarisation. Ce pic n'est pas dû à une relaxation dipolaire et peut être attribué aux charges d'espaces.

En ce qui concerne le pic à basses température (Pic β), les enthalpies mises en jeu sont très faibles (Fig.4.15) (entre 8 et 15 meV) et le facteur τ_0 varie entre 50 et 188 ms, ce qui caractérise un phénomène de relaxation secondaire.

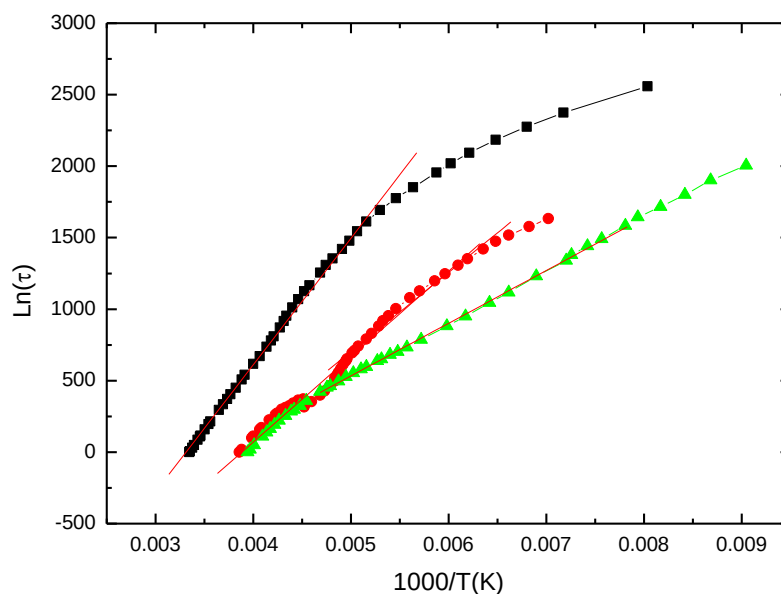


Fig. 4.15 : diagramme d'Arrhénius du pic principal

Cependant, les résultats de la déconvolution montrent que les droites d'Arrhénius semblent converger vers un point. Cette observation suggère un ordre local. Ceci est tout à fait concevable aux basses températures semblables à l'organisation sphérulitique lors d'une cristallisation.

4.1.2.3. Vieillissement isotherme

Dans cette étude, la température du recuit vitreux est fixée et seule la durée du vieillissement est appelée à varier. Les isothermes sont fixées à $T=60^{\circ}\text{C}$. Les durées sont fixées après une optimisation. Elles varient de 10 minutes à 160 minutes.

La figure 4.16, montre un enregistrement classique d'un cycle TSC d'un polymère vieilli. La manifestation thermique est traduite par une diminution de l'intensité du pic quand la durée du recuit augmente. Cette décroissance implique une diminution de la mobilité moléculaire des entités relaxantes. Cette diminution ne montre pas de saturation comme attendu. L'enregistrement pour des durées plus importantes n'a pas été possible. En effet, une dégradation progressive semble s'installer au cours du traitement impliquant

une détérioration de l'acide lactique et ainsi de la structure du moins surfacique du matériau.

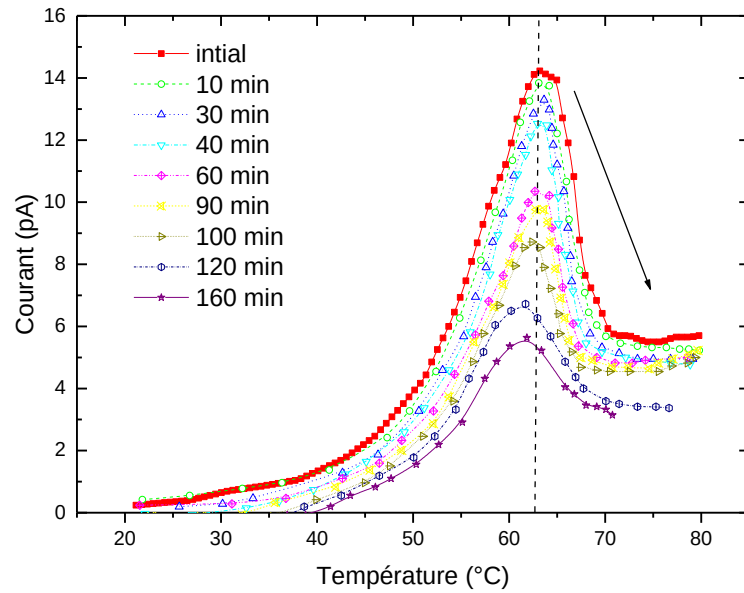


Fig. 4.16 : Pic principal vieilli à 60°C

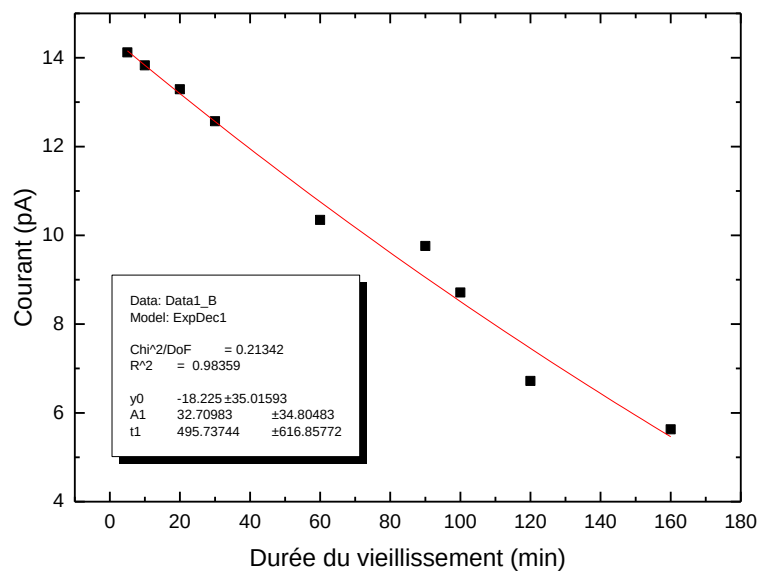


Fig. 4.17 : Variation de l'intensité du pic principal en fonction du temps de vieillissement isotherme.

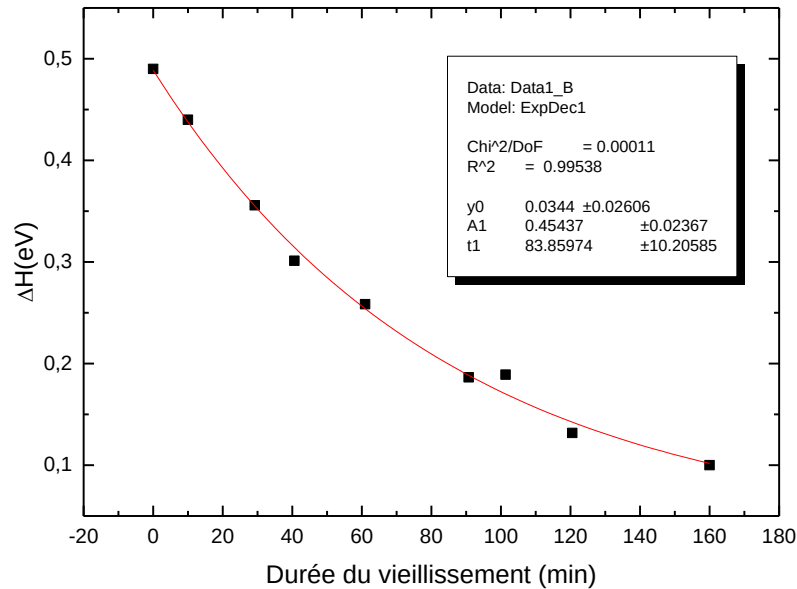


Fig. 4.18 : Variation de l'enthalpie d'activation ΔH en fonction de la durée du vieillissement isotherme

L'évaluation des enthalpies mises en jeu lors du processus de vieillissement montre une décroissance en fonction de la durée du recuit vitreux. Les enthalpies passent de 0.49 eV à 0.1 eV , c-à-d : de 47.28 à 9.65 kJ/mol), (Fig. 4.18).

Comme cette grandeur résulte d'une relaxation structurale, la diminution de celle-ci entraîne une diminution du volume libre et un arrangement local des chaines.

4.2. Modélisation du vieillissement du PLA

Les essais du vieillissement sont, en général, coûteux en temps et en matériel, d'où l'intérêt d'opter pour les utiles de modélisation qui permettent de faire des prévisions du comportement à base de relations mathématiques aussi ajustée que possible aux résultats expérimentaux disponibles. Pour se faire, nous avons adopté deux approches différentes. Dans un premier lieu, nous avons utilisé la méthode des plans d'expériences pour modéliser la réponse du PLA en termes de relaxation enthalpique en fonction du temps et de la température du vieillissement. En second lieu, nous avons modélisé la cinétique du vieillissement multifactoriel en terme de temps de vie de matériau.

4.2.1. Modélisation par la méthode des plans d'expériences

On s'intéresse dans cette partie à l'évolution de la relaxation enthalpique au cours des essais du vieillissement physique. Cette grandeur dépend de plusieurs variables ou facteurs. Dans ce travail, nous allons étudier le vieillissement physique du PLA en fonction de deux facteurs. Cette étude du phénomène de relaxation enthalpique revient alors à déterminer la fonction mathématique f qui relie la réponse ΔH aux deux facteurs : temps du vieillissement et température. Cette approche, à notre connaissance, n'a pas été utilisée auparavant dans l'étude du vieillissement physique dans le PLA.

Dans ce cas les deux facteurs sont de type continu, et l'espace euclidien à deux dimensions formé par l'évolution de ces deux facteurs est appelé l'espace expérimental. Il comprend tous les points du plan (temps Δt $\times$ température T), et chaque point représente une expérience de vieillissement physique⁶⁹⁻⁷¹.

4.2.1.1. Domaines des facteurs

On appelle niveau toute valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience. Pour chaque facteur on limite la variation entre deux bornes appelées : niveau bas pour la limite inférieure et niveau haut pour la limite supérieure.

Pour le temps du vieillissement, ces deux niveaux sont désignés par Δt_{-1} pour le niveau bas et Δt_{+1} pour le niveau haut. De même, on choisit les deux niveaux T_{-1} et T_{+1} pour les deux niveaux de température.

Le domaine de chaque facteur est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre ce facteur entre ses deux niveaux bas et haut.

Le domaine d'étude, dans ce cas, est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas des deux facteurs.

4.2.1.2. Variables codées

Pour homogénéiser la représentation des plans d'expériences, quels que soient les facteurs et quels que soient les domaines d'étude, on travaille avec les variables codées. Le passage des différentes variables aux variables codées s'effectue à travers la formule suivante :

$$x = \frac{V - V_0}{P}$$

Où,

V : la variable d'origine (dans ce cas, Δt ou T)

V_0 : la valeur centrale de la variable entre le niveau bas et le niveau haut,

$$V_0 = \frac{(V_{+1} + V_{-1})}{2}$$

P : le pas du facteur, égal à la moitié de la différence entre le niveau haut et le niveau bas, c-à-d :

$$P = \frac{V_{+1} - V_{-1}}{2}$$

4.2.1.3. Modélisation mathématique

La formule générale qui exprime l'évolution de la réponse en fonction des facteurs est donnée sous la forme :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Dans la pratique, on considère une approximation de cette fonction sous forme d'un développement limite de Taylor, qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots$$

tels que :

y : la réponse étudiée,

x_i et x_j : les niveaux des facteurs i et j, respectivement,

a_i et a_{ij} : les coefficients du polynôme à déterminer par calcul.

Si on considère les différentes valeurs de la réponse obtenues expérimentalement, on obtient un système d'équations qui permet de déterminer les différents coefficients. L'écriture matricielle de ce système est comme suit :

$$y = Xa + e$$

tel que y et a sont, respectivement, les vecteurs des réponses et des coefficients. X est la matrice du modèle qui permet le calcul des coefficients à base des points expérimentaux. Les différents écarts sont représentés par le vecteur e.

Le calcul permet d'atteindre une estimation des coefficient $\hat{a}$, sous la forme :

$$\hat{a} = (X'X)^{-1}X'y$$

Où X' est la matrice transposée de X.

Nous avons appliqué cette approche aux résultats expérimentaux sur le vieillissement physique obtenus à travers les thermogrammes DSC de la partie 4.1.1 du présent chapitre. Dans un premier lieu nous avons considéré la réponse dans le cas de deux niveaux de température : $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et $T_2 = 37^\circ\text{C}$, pour des temps du vieillissement de : $\Delta t_1 = 120$ min et $\Delta t_2 = 1200$ min. Le tableau 4.2 montre ces différents niveaux tels que représentés dans le logiciel JMP. Chaque ligne dans ce tableau représente un essai expérimental avec la réponse correspondante.

Tableau 4.2 : Matrice d'expériences et réponses.

		Configuration	Température (°C)	Temps (min)	Enthalpie (J/g)
1	--		25	120	0,1791
2	+-		37	120	0,6621
3	-+		25	1200	0,5305
4	++		37	1200	2,629

Le calcul matriciel, dans une première approximation, permet de déterminer les valeurs des coefficients a_0 , a_1 , a_2 et a_{12} (Voir les valeurs des coefficients en **Annexe**). Ceci rend possible la prévision de l'évolution de la réponse (enthalpie) en fonction du facteur 1 (température) et du facteur 2 (temps ou durée du recuit vitreux).

Les graphiques ainsi obtenus sont représentés sur la figure 4.19. Le profileur de prévision est un graphique interactif qui permet de visualiser l'influence des variations des niveaux des facteurs sur les réponses. Il inclut aussi la fonction désirabilité qui est introduite dans les plans d'expériences pour exprimer le fait qu'on favorise un cas de figure parmi d'autres en termes de réponses.

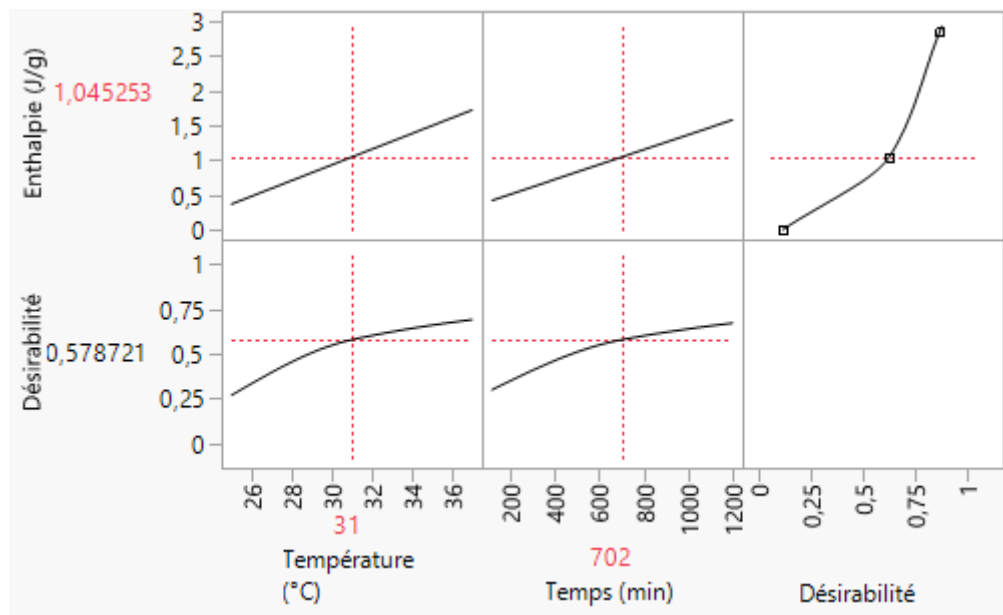
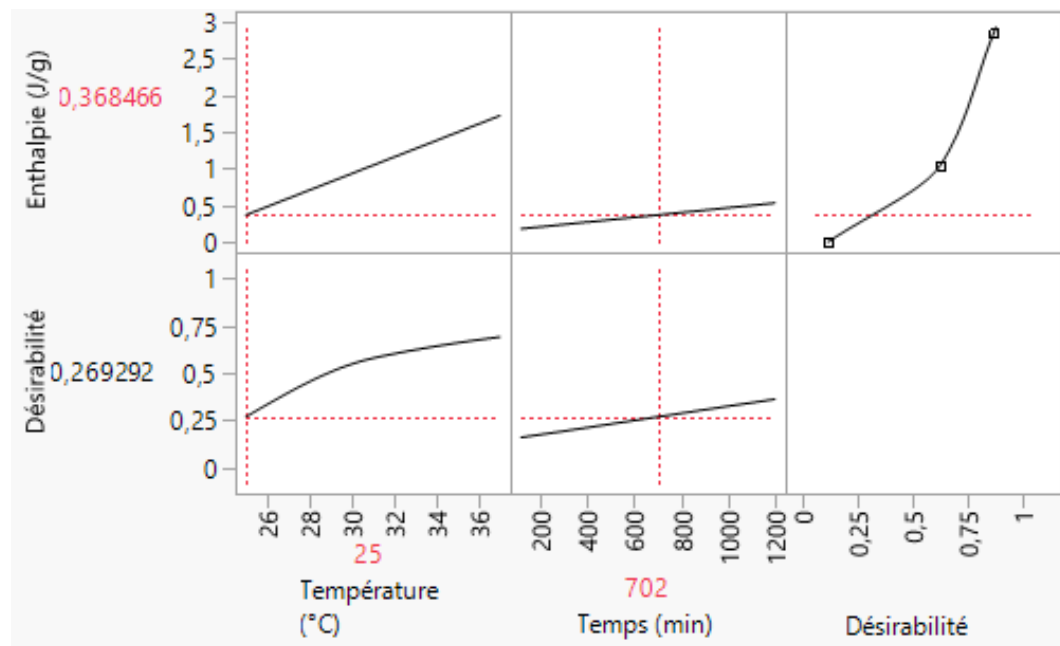
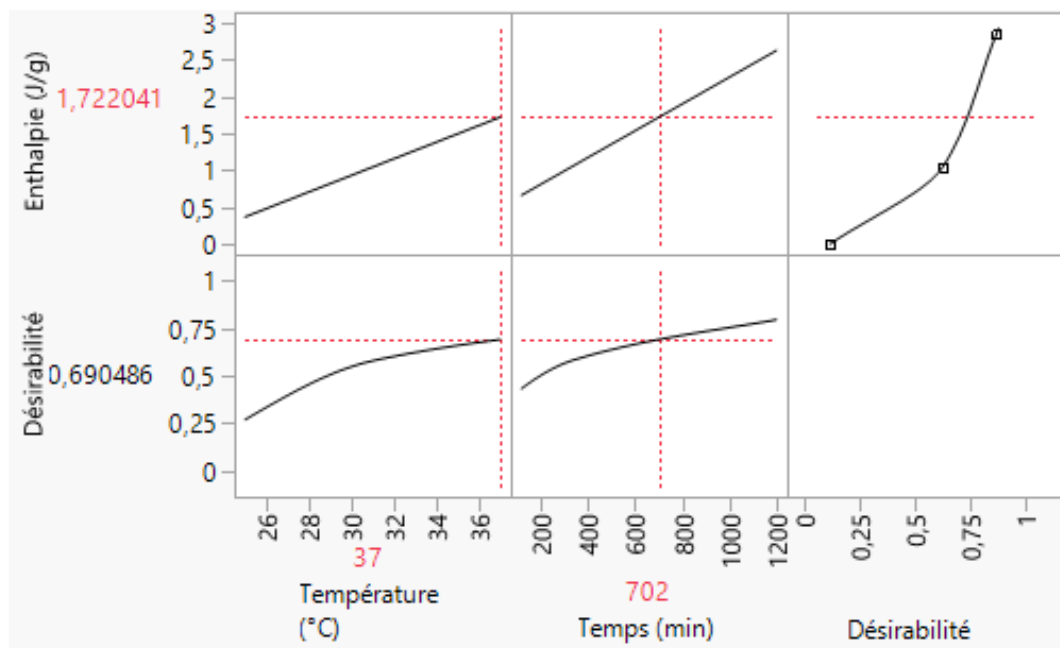


Fig. 4.19 : Profileur de prévision de la modélisation par plans d'expériences

La figure 4.20 représente deux profileurs de prévision en se mettant aux deux niveaux limites en température. Lorsqu'on se met au niveau bas de la température (25 °C), la pente de la réponse en fonction du facteur 2 (temps) devient plus faible. Cependant, pour une température au niveau haut (37 °C) on constate une augmentation de cette pente (Figure 4.20(b)). Ceci traduit le fait que pour les températures plus proches de la transition vitreuse, la durée du recuit isotherme est plus conséquente le vieillissement physique du matériau, et la relaxation enthalpique dans ce cas de figure devient plus prononcée.



(a)



(b)

Fig. 4.20 : Ajustement de la prévision de la modélisation pour le niveau bas (a), et le niveau haut (b) du facteur 1.

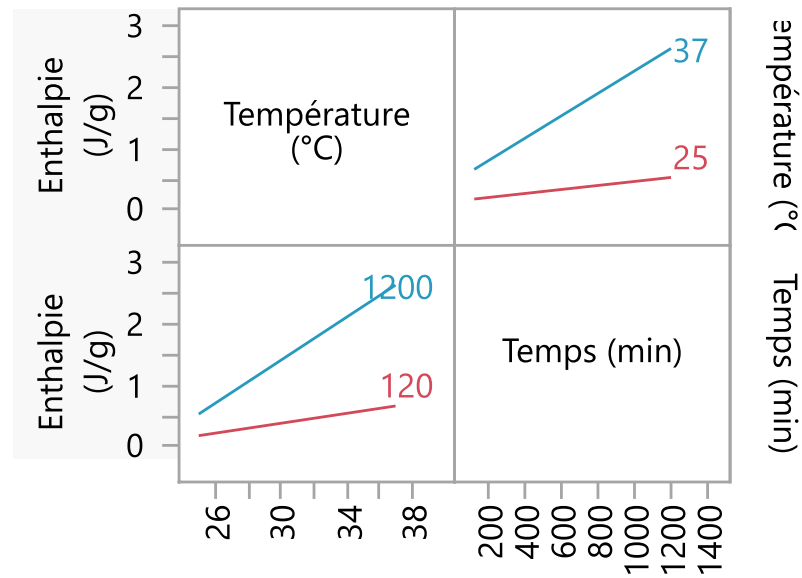


Fig. 4.21 : Profils d'interaction entre les deux facteurs.

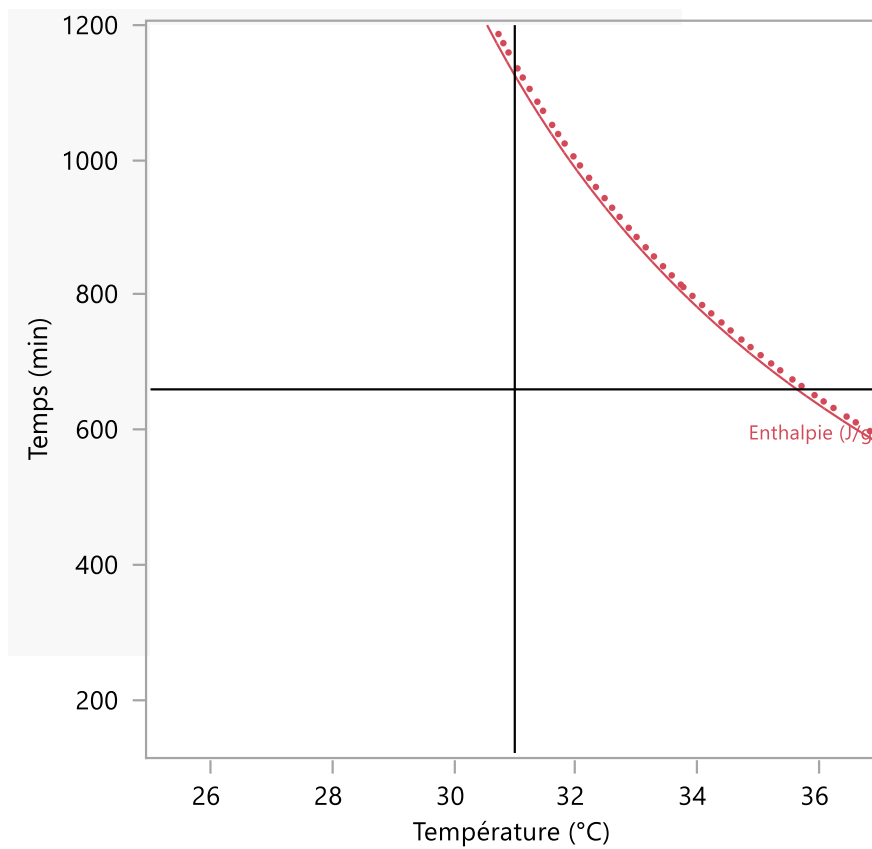


Fig. 4.22 : Courbe d'isoréponses

Le changement de pente d'un facteur en modifiant les niveaux d'un autre est dû à l'interaction entre ces facteurs. Cette dernière est mise en évidence sur la figure 4.21. Les deux tracés de gauche montrent que l'action de la température est plus appréciée pour les longues durées du vieillissement. De même on constate sur les deux tracés de droite que l'action du temps est plus prononcée pour le niveau haut de la température.

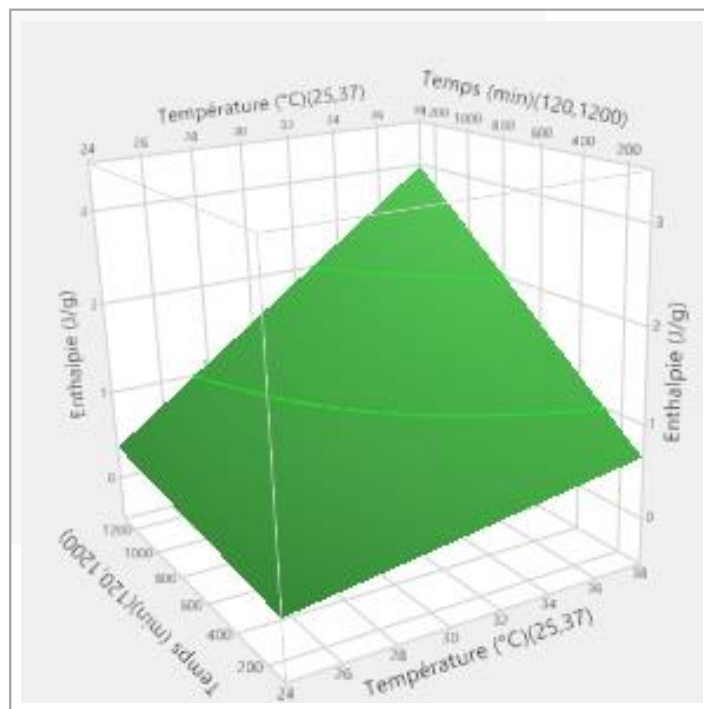


Fig. 4.23 : La surface de réponse dans le domaine d'étude.

Sur la figure 4.22 est représentée la Courbe d'isoréponses dans le domaine d'étude, c'est-à-dire les combinaisons de temps et de température qui engendrent une valeur constante de l'enthalpie. Ces données sont intéressantes si on cherche, par exemple, à trouver un compromis entre la température et le temps pour rester dans des niveaux du vieillissement jugés acceptable.

La surface de réponse de la figure 4.23 représente l'ensemble des réponses de tous les points du domaine factoriel d'étude. Elle permet de mettre en évidence les maxima et

les minima de réponse selon la zone choisie dans le domaine d'étude. On s'aperçoit que le maximum de relaxation enthalpique est atteint dans la zone du maximum de temps et de température. Ce résultat est lié au fait que la relaxation enthalpique est encore plus significative aux alentours de 37 °C par comparaison à la température de 25 °C. De plus, on a fait apparaître sur la même figure les lignes d'isoréponses mentionnées précédemment.

Bien que les calculs effectués lors de cette modélisation puissent être programmés avec la plupart des logiciels du calcul, l'utilisation de logiciel JMP (développé par la société SAS) a l'avantage de représenter les résultats sous une forme interactive. Ceci permet de modifier les différents paramètres et de visualiser instantanément leur influence sur la réponse. De plus, la modélisation par plans d'expériences abordée de cette façon nous offre la possibilité de faire le minimum en termes d'expériences, et d'en tirer le maximum d'information.

4.2.2. Modélisation de la cinétique du vieillissement

Au cours de cette étude, nous avons tenté de trouver un modèle mathématique généralisé, à partir de données expérimentales afin de donner une simulation plus proche des conditions réelles d'utilisation rencontrées habituellement dans l'emballage ou dans les prothèses médicales qui représentent les applications classiques du polylactic acid.

En effet, nous savons que la prédiction de la durée de vie dans le cas de vieillissement multiple dépend généralement des variables de l'environnement (température, UV et l'humidité, contrainte mécanique...) qui varient en fonction du temps, c'est à dire selon un profil multi-variable ⁷².

Pour simplifier l'approche, nous avons commencé par deux paramètres : La température et l'humidité. Cette dernière sera introduite en tant que mesurande proportionnelle à la tension de déséquilibre du pont associé au conditionnement du capteur.

$$q(t) = f(T^{\circ}, Vm)$$

V_m : tension de sortie proportionnelle au mesurande (humidité)

Une des caractéristiques du PLA est la sensibilité à l'humidité comme tout biopolymères.

Cette entrée supplémentaire comme grandeur d'influence dans le mesurande sera prise considération grâce à un capteur d'humidité. Ce dernier sera conditionné par un montage push-pull en pont afin de limiter ou bien compenser les autres grandeurs d'influence non prise en compte dans ce travail.

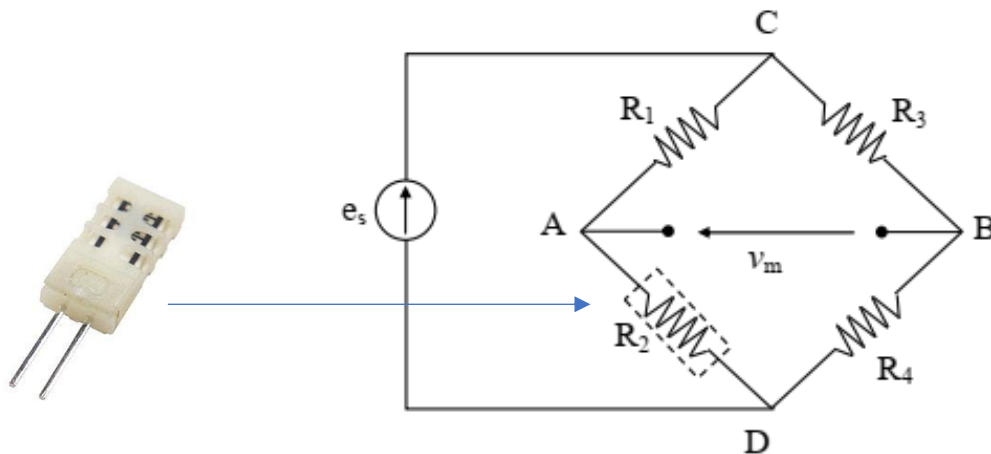


Fig. 4.24 : Capteur d'humidité résistif H25K5A et le circuit de conditionnement

Le pont de Wheatstone est constitué de trois résistances fixes et égales à la résistance du capteur en absence de mesurande. Le capteur est quant à lui égal à $R_{c0} + \Delta R_c$. La tension de déséquilibre a donc pour expression :

$$v_m = \frac{e_s}{4} \frac{\Delta R_c}{R_{c0}} \frac{1}{1 + \frac{\Delta R_c}{2R_{c0}}}$$

Cependant pour de faibles variations, l'expression précédente devient :

$$V_m = \frac{e_s}{4} \frac{\Delta R_c}{R_{c0}}$$

Dans le cas général, c'est-à-dire si ΔR_c n'est pas négligeable devant R_{c0} , l'expression de V_m peut être linéarisée.

Il est possible d'imaginer une loi simple d'addition des contributions au vieillissement multi facteurs. La contribution peut être thermique, chimique, photonique, hydrolitique. Pour extrapoler les résultats des tests du vieillissement notamment en sens de dégradation, quelques modèles sont utilisés pour déterminer le temps de vie lors de la dégradation des matériaux, qui sont tous basés sur le modèle d'Eyring ⁷³.

La loi d'Eyring ⁷⁴ est une extension de la loi d'Arrhenius ⁷⁵ dépendant de la température à d'autres contraintes. La formulation d'Eyring, est déjà utilisée pour la modélisation de la durée de vie des matériaux. Les travaux utilisant le modèle d'Eyring pour la formulation de lois de vieillissement ⁷⁶ sont relativement récents.

Le modèle d'Eyring considère que la dégradation thermique est un processus thermodynamique. Il est exprimé par la relation suivante :

$$t = \frac{h}{RT} \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Où : t= temps de vie ; ΔG = énergie libre ; R= constante des gaz parfaits

T= température absolue

En s'inspirant des travaux de Lambert PIERRAT ⁷⁷ sur la dégradation et la durée de vie des matériaux, il est suggéré que le modèle pour la température et un autre facteur supplémentaire ξ prend la forme générale :

$$t = \rho T^\alpha \exp\left[\frac{E}{RT} + \left(v + \frac{\eta}{T}\right) \cdot V_m\right]$$

avec :

$$\rho = \frac{h}{R} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$$

Pour lequel (V_m) est le facteur d'humidité qui pourrait être remplacé par un autre terme de stress photonique ou hydrolytique intervenant comme grandeur d'influence. Comme avec le modèle d'Arrhenius, R est la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. Les paramètres ρ et E sont utilisés pour estimer l'effet de la température. ν est utilisé pour modéliser le facteur (V_m) et η est le terme d'interaction Eyring.

Dans le cas simplifié utilisé ici le facteur V_m est remplacé par :

$$V_m = \frac{e_s}{4} \frac{\Delta R c}{R_{c0}}$$

$$t = \rho T^\alpha \exp\left[\frac{E}{RT} + \left(\nu + \frac{\eta}{T}\right) \cdot \frac{e_s}{4} \frac{\Delta R c}{R_{c0}}\right]$$

Tableau 4-3 : Valeurs des paramètres du modèle

ρ	4.325 K
α	0.031
E	46.17 kJ/mol
ν	-1.87
η	378.32K

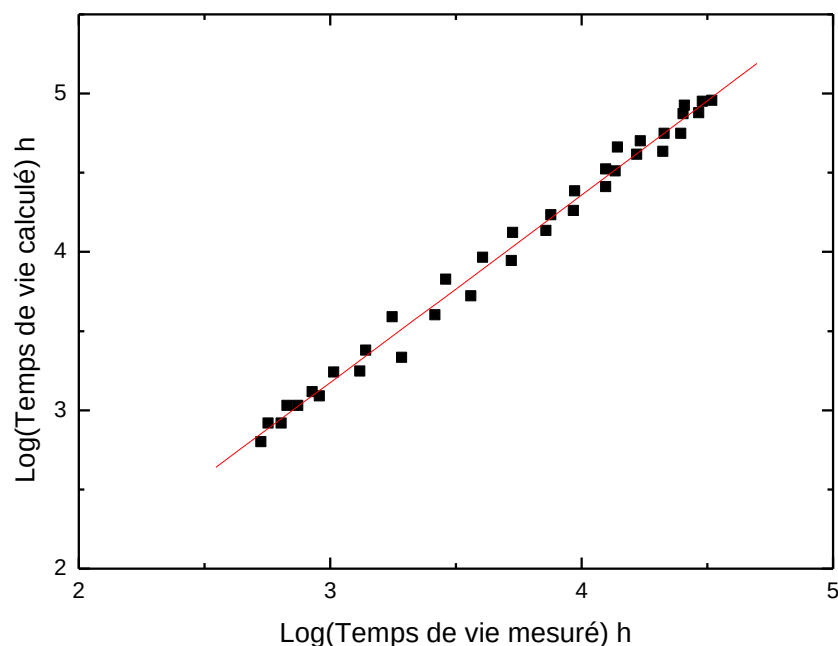


Fig. 4.25 : Variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées pour le vieillissement multifactoriel

Nous avons illustré sur la figure la variation des valeurs calculées de temps de vie en fonction des valeurs mesurées pour le vieillissement bi factoriel. Les valeurs mesurées sont collectées du standard (Canadian Standards Association, 2001)

La figure 4.25 montre une évolution linéaire du temps de vie calculé en fonction du temps de vie mesuré, ce qui suggère pour une simple contrainte fixe, correspondant au taux d'humidité représenté par la tension de déséquilibre du pont un accord avec la mesure expérimentale. Toutefois une variation de deux paramètres impliquera simultanément dans le modèle l'utilisation de tenseurs. Dans la pratique et pour des durées d'expositions aux contraintes naturelles les variations d'un paramètre comme l'humidité ne sont jamais brutales, ce qui rend le modèle assez correct dans la mesure où un paramètre est variable.

Conclusion

Conclusion

Le PLA a attiré l'attention pour les applications biomédicales en raison de ses caractéristiques de biodégradabilité, en plus de ses bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques. D'un point de vue général, le PLA est un matériau rigide, semi-cristallin, avec une résistance à la traction.

Le PLA, comme nous l'avons vu tout au long de cette étude, et à l'instar de nombreux autres polymères, est affecté par le vieillissement physique lorsqu'il se trouve à une température inférieure à sa température de transition vitreuse.

Dans la première partie de cette thèse, une étude bibliographique a été réalisée, où nous avons les propriétés générales des biopolymères, ainsi que les différentes relaxations et transitions rencontrées. Nous avons mis le point sur le phénomène du vieillissement et ses différents mécanismes.

Les travaux de cette thèse ont été focalisés par la suite sur l'étude de la mobilité moléculaire à travers la notion du volume libre et de la relaxation structurale. L'objectif était ainsi de mieux comprendre l'influence des traitements thermiques et mécaniques sur les propriétés du matériau.

La démarche expérimentale dans le cadre de la présente étude a donc consisté à :

- Préparer des échantillons de PLA par une presse programmable.
- Réaliser des essais multifréquences à travers un spectromètre DMTA.
- Quantifier l'élongation thermique dans le PLA par des essais de dilatométrie.
- Réaliser une série de thermogrammes DSC pour l'étude du vieillissement physique.

L'exploitation des résultats des essais multifréquences obtenus par analyse mécanique dynamique, combiné avec ceux de la dilatométrie élongationnelle, nous ont permis d'avoir une estimation quantitative de la fraction du volume libre. La valeur légèrement réduite de cette dernière reste de même ordre que la valeur proposée par la théorie.

Une série d'essais du vieillissement physique a été réalisée sur des échantillons du PLA. On constate l'apparition d'un pic endothermique sur les thermogrammes DSC au niveau de la transition vitreuse. L'aire sous ce pic de relaxation enthalpique augmente avec le temps. Ce phénomène est accompagné par une réduction du volume libre due à la relaxation structurale du matériau ; l'échantillon vieilli a un volume libre plus petit que l'échantillon non vieilli. Par conséquent, lors du chauffage dans l'appareil de DSC, une énergie plus importante est nécessaire pour la transition vitreuse, ce qui entraîne une augmentation de l'aire sous le pic endothermique. L'importance de la relaxation structurale dans nos échantillons peut être en partie expliquée par le faible poids moléculaire du PLA utilisé. En raison du vieillissement, les caractéristiques mécaniques du PLA changent en raison de la capacité réduite du matériau à dissiper de l'énergie par réduction du mouvement moléculaire. La rigidité accrue se traduit également par une matière plus fragile.

D'autre part, les spectres obtenus par la technique des courants thermostimulés (TSC) pour des échantillons du PLA nous ont permis d'identifier les relaxations β et α à des températures de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivement. L'étude de l'influence de la polarisation sur les spectres TSC a confirmé l'hypothèse d'une relaxation dipolaire principale. De plus, ces mesures on permet une estimation quantitative de la résistivité électrique du matériau.

L'étude du vieillissement isotherme par TSC a montré une diminution de l'intensité des pics lorsque la durée du recuit augmente, ce qui implique une diminution de la mobilité moléculaire au sein du matériau. Ces résultats corobore avec ceux obtenus par DSC.

Dans la première partie de la modélisation, nous avons utilisé la méthode de plans d'expériences pour étudier l'évolution de la relaxation enthalpique en fonction de deux facteurs, le temps et la température du recuit. Cette étude a permis, à travers des graphes interactifs, de mettre en évidence l'interaction entre ces deux facteurs qui influent le vieillissement. Nous avons aussi obtenu la surface de réponse de la relaxation enthalpique en fonction du temps et de la température sur tout le domaine d'étude. Ceci a été possible par interpolation du modèle mathématique des réponses inconnues. Par la suite nous

avons modélisé le vieillissement multifactoriel du PLA en termes de durée de vie du matériau. Les résultats obtenus sont en accord avec les mesures expérimentales.

Il découle de ces travaux de thèse deux perspectives pour les études futures. D'abord, il serait intéressant, dans le but de compléter le travail, de reproduire la démarche suivie pour déterminer la fraction du volume libre pour d'autres biopolymères. Ceci permettra de vérifier la généralité de cette approche expérimentale.

De plus, il serait intéressant de reproduire l'étude du vieillissement physique par plans d'expériences en introduisant le taux de cristallinité comme troisième facteur, et en définissant trois niveaux pour chaque facteur ; ce qui permettra d'appliquer des modèles mathématiques non-linéaires.

Annexe

Utilisation du logiciel JMP dans la modélisation par plans d'expériences

- Entrer des réponses :

Plan de criblage définitif

Réponses

Ajouter une réponse ▼ Supprimer Nombre de réponses...

Nom de la réponse	Cible	Limite inférieure	Limite supérieure	Importance
Y	Maximiser	.	.	.

- Entrer des facteurs :

Facteurs

Continu Catégoriel Supprimer Ajouter N facteurs 1

Nom	Rôle	Valeurs	
X1	Continu	-1	1
X2	Continu	-1	1

- Paramétrage du plan :

Fichier Édition Tables de données Lignes Colonnes P

Plan de criblage définitif

- ▶ Réponses
- ▶ Facteurs
- ▶ Plan
- ▶ Évaluation du plan
 - ▶ Analyse de puissance
 - ▶ Profil de la variance de prévision
 - ▶ Graphe « Fraction of design space »
 - ▶ Surfaces de la variance de prévision
 - ▶ Efficacité de l'estimation
 - ▶ Matrice des alias
 - ▶ Palette de couleurs sur les corrélations
 - ▶ Diagnostics de plan

Options de sortie

Ordre des essais : Randomiser ▼

Construire la table

Précédent

- Garder le même ordre
- Trier de gauche à droite
- Randomiser
- Trier de droite à gauche

- Construire un modèle :

- Calcul des coefficients :

La réponse y est égale à :

Y =

$$\begin{aligned}
 &1,000175 \\
 &+ 0,645375 \cdot \left(\frac{\left(\text{Température (°C)} - 31 \right)}{6} \right) \\
 &+ 0,579575 \cdot \left(\frac{\left(\text{Temps (min)} - 660 \right)}{540} \right) \\
 &+ \left(\frac{\left(\text{Température (°C)} - 31 \right)}{6} \right) \cdot \left(\frac{\left(\text{Temps (min)} - 660 \right)}{540} \right) \cdot 0,403875
 \end{aligned}$$

Les coefficients ont pour valeurs :

Terme	Estimation
Constante	$a_0 = 1,000175$
Température (°C)(25,37)	$a_1 = 0,645375$
Temps (min)(120,1200)	$a_2 = 0,579575$
Température (°C)*Temps (min)	$a_{12} = 0,403875$

Références bibliographiques

- ¹ : R. Auras, L.T. Lim, S.E.M. Selke, H. Tsuji, Poly(lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing and applications, Wiley, 2010.
- ² :P.J. Pan, B. Zhu, Y. Inoue, Enthalpy relaxation and embrittlement of poly(L-lactide) during physical aging, Macromolecules, 40(26):9664-9671 (2007).
- ³ : J. Gamez-Perez, J. C. Velazquez-Infante, E. Franco-Urquiza, P. Pages, F. Carrasco, O. O. Santana, M. Ll. MasPOCH, Fracture behavior of quenched poly(lactic acid), Express Polymer Letters, 5(1):82-91 (2011).
- ⁴ : J. Ben, Biodegradable Poly(Lactic Acid):Synthesis, Modification, Processing and Applications, Tsinghua University Press (2010).
- ⁵ : S. Havriliac, and Negami, A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, Journal of polymer science (1966).
- ⁶ : J. Vanderschueren, L'effet thermo-électret et les phénomènes de relaxation dans les polymères à l'état solide, Thèse de Doctorat, Liège (1974).
- ⁷ : L.H. Sperling, Introduction To Physical Polymer Science, 4th edition, Wiley, New Jersey (2006).
- ⁸ : P. Papon J. Leblond P.H.E. Meijer, The Physics of Phase Transitions, Springer (2006).
- ⁹ : C. Lacabane, Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des polysulfonamides, Thèse de Dctorat, Toulouse (1974).
- ¹⁰ : Encyclopedia of polymer science and technology, supplement n°2, (1977).
- ¹¹ : C. Laj et R. Berge, P. Phys. Chem. Solids, 30,845 (1969).
- ¹² : J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Afnor Technique (1984).

- ¹³ : J. M. K. Joshi, *Composites*, 14 (3), 189 (1983).
- ¹⁴ : G. M. Kampouris, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, 52,289 (1975).
- ¹⁵ : Y. Suuezawa, H. Ojo, T. Ikeda, Y. Okamura, *Mater. Stand. And Res.*, p. 55 (1965).
- ¹⁶ : L.C.E. Struik, *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- ¹⁷ : Y. Kamiya, E. Niki, *Aspects of Degradation and Stabilization of polymers*, Elsevier, Amsterdam (1978).
- ¹⁸ : R.J. Athey, *Rubber Age*, New York (1965).
- ¹⁹ : F. Rodriguez, *Mod. Plast.*, p92 (1971).
- ²⁰ : H.H. Wilski, *Kolloïd. Z.Z. Polymer.* 251, 703 (1973)
- ²¹ : A. Peterlin, R.G. Olf, *J. Polym. Sci., Polym Symp.*, 50, 243 (1975).
- ²² : Zhurkov, Tomashevky, *Physical Basis of Yeld and Fracture*, Oxford (1968).
- ²³ : J.F. Jansson, B. Terselivs, *App. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 50, 243 (1975).
- ²⁴ : R.I. Levy, D.L. Fanter, C.J. Summers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 1643 (1979).
- ²⁵ : J. Perez, *Physique Et Mécanique Des Polymères Amorphes*, Tec &Doc , Lavoisier (1992).
- ²⁶ : A. Bernes, *Transitions et relaxations diélectriques dans le polystyrène amorphe*, Thèse de Doctorat, Toulouse,France (1993).
- ²⁷ : A.J. Kovacs, J.J. Aklonis, J.M. Hutchinson, A.R. Ramos, *J. Polym. Sci., Polym Phys.* 17, 1097, (1979).
- ²⁸ : K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, CRC Press, 2nd edition (2008).
- ²⁹ : M. P. Sepe, *Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering*, Plastic Design library, New York (1998).

- ³⁰ : J. D. Menczel, R. B. Prime, Thermal Analysis Of Polymers Fundamentals And Applications, Wiley, New Jersey (2009).
- ³¹ : C. Bucci Et R. Fieschi, Phys. Rev. Letters, 12, 16, (1964).
- ³² : P. Danas Et F. Sixou, C.R. Acad. Sci-Paris, B-266, 459 (1968).
- ³³ : P. Danas, S. Mounier Et P. Sixou, Acad. Sci-Paris, B-267, 1223 (1969).
- ³⁴ : G.G. Raju, Dielectrics In Electric Fields, Marcel Dekker, New York (2003).
- ³⁵ : K.C. Kao, Dielectric Phenomena In Solids, Elsevier (2004).
- ³⁶ : A. Gourari, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques de la série méthacrylique par courants thermiquement stimulés, Thèse de Doctorat, USTHB, Alger (1995).
- ³⁷ : S. Devautour, J. Vanderschueren, J.C. Guintini, F. Henn And J.V. Zanchetta, Appl. Phys. 82, 10, (1997).
- ³⁸ : Zong-Fu Li, R.E. Callahan, C. Hanson, Soloniat TA Instrumentation Division Review, Stamford, CT 00906 (2000).
- ³⁹ : J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of polymers, Wiley, London (1970).
- ⁴⁰ : G. Williams, Trans. Farad. Soc. 60 1548 (1964).
- ⁴¹ : J.D. Hoffman, G. Williams, E. Passaglia, J. Polym. Sci. Part C, 14, 173, (1966).
- ⁴² : M. H. Cohen, d. Turnbull, Molecular Transport In Liquids And Glasses. J chem. Phys., 31:1164–1169 (1959).
- ⁴³ : C. Bucci, R. Fieschi, G. Guidi, Phys. Rev. 148, 816, (1966).
- ⁴⁴ : N. Benrekaa, Etude des propriétés physico-thermiques de polymères et du vieillissement physique par des méthodes thermiquement stimulées - Application au Polyéthylène Terephthalate, Thèse de Doctorat, USTHB (2005).
- ⁴⁵ : P. Gabbott, Principles and Applications of Thermal Analysis, Blackwell (2008).
- ⁴⁶ : W. Wendlandt, Thermal Analysis, Wiley, 3rd edition (1986).
- ⁴⁷ : J. E. Mark, Polymer Data Handbook, Oxford University Press (1999).

- ⁴⁸ : R. Auras, Poly(Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, Wley, New Jersey (2010).
- ⁴⁹ : F. Mozzi, Biotechnology of Lactic Acid Bacteria Novel Applications, Wley (2010)
- ⁵⁰ : G. Q. Chen, Plastics from Bacteria Natural Functions and Applications, Springer (2010).
- ⁵¹ : R. Smith, Biodegradable polymers for Industrial applications, CRC press (2000).
- ⁵² : Michler, G.H. (Ed.), Electron Microscopy of Polymers Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Chapter 23, "Biomaterials," pp. 429–443 (2008)
- ⁵³ : W.P. Cao, L.Z. Sun, C. Wang, M.B. Luo, Dynamical modes of polymer translocating through interacting pore under chemical potential difference, Int. J. Mod. Phys. B 25(25), 3345 (2011).
- ⁵⁴ : H.-S. Shin, S.T. Park, S.J. Kim, J.H. Choi, Deformation behavior of polymeric materials by Taylor impact, Int. J. Mod. Phys. B 22 1235 (2008).
- ⁵⁵ : J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York(1980).
- ⁵⁶ : M.A. Lopez-Manchado and M. Arroyo, Polymer 41, 7761 (2000).
- ⁵⁷ : S. Diez-Gutierrez, M.A. Rodriguez-Pérez, J.A. De Saja, Dynamic mechanical analysis of injection-moulded discs of polypropylene and untreated and silane-treated talc-filled polypropylene composites, Polymer 40, 5345 (1999).
- ⁵⁸ : Y. U. S. Lipatov, V. P. Privalko, Dependence of the free volume fraction at the glass transition temperature on the molecular parameters of linear polymers, J. Macromol. Sci. Phys. 7(3), 431 (1973).
- ⁵⁹ : M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, J. Am. Chem. Soc. 77, 3701 (1955).
- ⁶⁰ : M. T. Shaw and W. J. MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, Wiley, New Jersey(2005).
- ⁶¹ : A. Abdallah, N. Benrekaa, Study of the free volume fraction in polylactic acid (PLA) by thermal analysis, International Journal of Modern Physics B, Vol. 29, No. 31 (2015)
- ⁶² : N. M. Alves and J. F. Mano, Thermochim. Acta 346(1), 133 (2000).

- ⁶³ : W. K. Moonan and N. W. Tschoegl, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23, 623 (1985).
- ⁶⁴ : L. Avérous, L Moro, P Dole, C Fringant, Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone, Polymer 41, 4157 (2000).
- ⁶⁵ : V. L. Stolarski, A conformational analysis of the physical aging of Bisphenol-A Polycarbonate, Doctorat Thesis, Texas A&M University (1995).
- ⁶⁶ : J. G. Rider and E. Hargreaves, J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 993 (1970).
- ⁶⁷ : L.C.E. Struik, Physical Ageing of Amorphous Polymers and Other Materials, Elsevier, New York and Amsterdam (1978).
- ⁶⁸ : Mano JF, Go´mez Ribelles JL, Alves NM, Salmero´n Sanchez M. Polymer;46:8258 (2005).
- ⁶⁹ : K. Hinkelmann, O. Kempthorne, Design and Analysis of Experiments, Introduction to Experimental Design, Wiley Series in Probability and Statistics Volume 1 (2007)
- ⁷⁰ : J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, Dunod (2006).
- ⁷¹ : Z.R. Lazic, Design of Experiments in Chemical Engineering, A Practical Guide, Wiley-VCH (2004)
- ⁷² : Jorgensen, Kim International Journal of Pharmaceutics Volume 143, Issue 2, 8 November 1996, 223-232.
- ⁷³ : J.W. McPherson, G.R. Bishel, J.C. Ondrusek, L.S. Swanson, V.K. Reddy, VLSI corrosion models : a comparison of acceleration factors, Proc. of the Third Intern. Symp. on Corrosion (1994).
- ⁷⁴ : M. Natrella et al., e-handbook of statistical methods, NIST/SEMATECH (2010).
- ⁷⁵ : UPAC, Compendium of Chemical Terminology. Gold book.IU-PAC, fév. (2014).
- ⁷⁶ : R. German, Industrial Electronics (ISIE), 2014 IEEE 23rd Intern. Symp., juin (2014).
- ⁷⁷ : L. Pierrat, F. Bayle, JFMS 2012, Aix les Bains, 4-5-6 Juin (2012).