

Année 2011

N° d'ordre : 2011/03

THESE

**Présentée à :
L'UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE**

**Pour l'obtention du titre de
*DOCTEUR EN CHIMIE DES MATERIAUX***

**Par
LIONEL SAMBHA'A**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ET DE LA
TEXTURE DU PLA. EFFET DE LA DEGRADATION
HYDROTHERMALE**

Soutenue le 24 février 2011 à Mulhouse devant le jury d'examen :

Mme. G BOITEUX

Examinatrice

M. D BENACHOUR

Rapporteur

M. A MERLIN

Rapporteur

M. A LALLAM

Directeur de Thèse

M. A JADA

Co-directeur de Thèse

Remerciements

Ce travail est l'aboutissement d'une étroite collaboration entre le LPMT (Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles^{xv}) et l'IS2M (Institut de Science des Matériaux de Mulhouse) de l'université de Haute Alsace.

Je tiens à exprimer ma gratitude à monsieur Abdelaziz Lallam, directeur de thèse, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail.

Un grand merci à monsieur Amane Jada, codirecteur de thèse, pour son aide dans l'aboutissement de ce travail, son implication et ses conseils précieux.

J'exprime mes remerciements à monsieur Jean Yves Drean, directeur du LPMT pour sa sollicitude en faveur du bon déroulement de mon travail.

Je remercie madame Gisèle Boiteux de m'avoir fait l'honneur d'examiner avec un très grand soin mon rapport et d'y avoir apporté des remarques très constructives.

J'adresse mes remerciements à Messieurs Djaffar Benachour et André Merlin pour l'immense honneur à mon endroit, en acceptant d'être apporteurs de mon travail.

Je souhaite également remercier monsieur Didier Le Nouen pour ses précieux conseils et sa grande disponibilité.

Il m'est particulièrement agréable de remercier toute l'équipe du LPMT, mes collègues de bureau, tous ceux qui, avec leur bonne humeur, leur soutien moral et leurs conseils, ont contribué de près ou de loin, à l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

A mes chers parents

Jean Marc Sambha'a et Goergette Eyono

*Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible et
pour tous les efforts et sacrifices que vous avez déployé pour ma
réussite. Que D.F.E.U tout puissant vous bénisse.*

A mes frères et sœurs

Fabrice, Yannick, Ursule, Gaël, Yelva, Yasmina
*Soyez assurés de ma profonde gratitude pour votre affection
quotidienne et votre infaillible soutien moral et matériel.*

A ma chère épouse

Houda Diallo

*Pour ta présence, ton amour et tes conseils qui me poussent à
donner le meilleur de moi tous les jours.*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	11
PARTIE A : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
CHAPITRE I : LES POLYMERES BIODEGRADABLES	16
I.1.DEFINITIONS	17
I.2.CLASSIFICATION DES POLYMERES BIODEGRADABLES.....	18
I.2.1. Les polymères d'origine naturelle.....	18
I.2.2. Les polymères d'origine bactérienne ou bio polyesters	22
I.2.3. Les polymères d'origine fossile	24
I.2.4.Les polymères composites et mélanges	25
I.3.FACTEURS QUI INFLUENCENT LA BIODEGRADATION	26
I.3.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation	26
I.3.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation	27
I.3.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau.....	27
I.3.4. Le procédé de fabrication du matériau.....	27
I.4. MECANISMES DE DEGRADATION : DEGRADATION CHIMIQUE.....	27
I.4.1. Hydrolyse enzymatique	28
I.4.2. Hydrolyse chimique	29
I.5. ETUDE DE MARCHE DES POLYMERES BIODEGRADABLES	29
I.6. VALORISATION DES POLYMERES BIODEGRADABLES	30
I.6.1. Les applications biomédicales.....	31
I.6.1.1. Sutures chirurgicales.....	31
I.6.1.2. Atèles	32
I.6.2. L'industrie automobile	33
I.6.3. L'électronique.....	33
I.6.4. La construction.....	34
I.6.5. Textile habillement.....	34
CHAPITRE II : L'ACIDE POLYLACTIQUE (PLA)	36
II.1. STRUCTURE DU PLA.....	37
II.2. VOIES DE SYNTHÈSE DU PLA	39
II.2.1. Polycondensation directe de l'acide lactique	39
II.2.2. Polymérisation par ouverture du cycle (lactide).....	40
II.3. TECHNIQUES DE FILAGE DU PLA	43
II.3.1. Filage en solution	44
II.3.2. Filage par voie fondue	46
II.3.3. Filage par « electrospinning »	49

II.4. PROPRIETES DES FIBRES PLA.....	49
II.4.1. Morphologie.....	49
II.4.2. Cristallinité.....	50
II.4.3 Propriétés mécaniques.....	51
II.5. CINETIQUE DE TEINTURE DU PLA PAR DES COLORANTS DISPERSES	51
II.5.1. Structure.....	52
II.5.2. Caractéristiques.....	53
II.5.3. Dispersion.....	54
II.5.4. Mécanisme de fixation du colorant sur la fibre	55
II.5.4.1.Equilibre de teinture.....	55
II.5.4.1.1.Processus de teinture.....	55
II.5.4.1.2.Processus de diffusion du colorant	57
II.5.4.2.Modèle des pores	59
II.5.4.3. La théorie du volume libre.....	60
II.5.4.4. La théorie de BUECHE - La théorie de CHOMPPF	61
II.5.5.Détermination du coefficient de diffusion.....	63
II.5.5.1.Diffusion dans les conditions stationnaires.....	63
II.5.5.2.Diffusion dans les conditions non stationnaires.....	63
II.5.5.3.Couche de séparation lors de la diffusion	64
II.5.6.Systèmes de teinture	65
II.5.6.1.Le bain de teinture infini	65
II.5.6.2.Le bain de teinture fini	66
II.5.6.3.Le bain de teinture de transition	67
II.5.6.4.Equations de diffusion	67
• Equation de bain infini.....	67
• Equation de bain fini.....	69
II.5.6.4.3.Equation de bain de transition	70
II.5.7. Paramètres de solubilité	71
II.5.8.Etude des isothermes d'adsorption.	76
II.5.8.1.Isotherme de Langmuir	76
II.5.8.2.Isotherme de Freundlich	78
II.5.8.3.Isotherme de Nernst.....	78
II.6. DEGRADATION THERMIQUE DU PLA - CINETIQUE DE DEGRADATION	79
II.7. CONCLUSION	81
PARTIE B : ETUDES EXPERIEMENTALES	83
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES.....	84

III.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)	85
III.1.1. Introduction.....	85
III.1.2. Principe.....	86
III.1.3. Mesure du signal en RMN.	88
III.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)	90
III.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	91
III.3.1. Description et Schéma de principe	91
III.3.2. Identification des groupements absorbants en infrarouge	92
III.4. LA VISCOSIMETRIE	93
III.5. MICROELECTROPHOREZE	97
III.5.1. Principe.....	97
III.5.2. Origine de la charge électrique de surface	97
III.5.3. Structure de la double couche électrique	98
III.5.3.1 La théorie de Helmholtz (1879)	98
III.5.3.2 La théorie de Gouy-Chapman.....	99
III.5.3.3 La théorie de Stern	100
III.5.3.4 La relation de Smoluchowski (1918).....	102
III.5.3.5 La relation de Hückel (1924).....	102
CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	105
IV.1. ANALYSES DES SPECTRES RMN DU PROTON	106
IV.1.1. Protocole expérimental	106
IV.1.2. Identification des signaux RMN du PLA	106
IV.1.3. Détermination de la masse moléculaire moyenne du polymère par RMN du proton.	107
IV.1.4. Séquençage	109
IV.1.5. Détermination de la composition isomérique du polymère	113
IV.1.6. Conclusion.....	116
IV.2. ETUDES DES EFFETS THERMIQUES SUR LA STRUCTURE DU PLA	116
IV.2.1. But du traitement thermique	116
IV.2.2. Protocole expérimental et mesures	117
IV.2.3. Détermination de la teneur en humidité du polymère	117
IV.2.4. Conclusion.....	118
IV.3. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....	118
IV.3.1. Préparation des échantillons et mesures	118
IV.3.2. Détermination de la température de fusion, de transition vitreuse et du taux de cristallinité du polymère.	118

IV.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	120
IV.4.1. Préparation des échantillons	120
IV.4.2. Appareillage et mesures	120
IV.4.3. Résultats.....	120
IV.4.3.1. Groupements fonctionnels.....	121
IV.4.3.2. Interprétation des spectres	121
IV.5. CONCLUSION	124
CHAPITRE V : CINETIQUE DE TEINTURE DU PLA.....	126
V.1. LES COLORANTS.....	127
V.2. DESENSIMAGE	128
V.3. THERMOFIXAGE.....	129
V.4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE TEINTURE DU PLA.....	130
V.4.1. Appareillage et Conditions opératoires	130
V.4.2. Mode opératoire.....	131
V.4.3. Résultats expérimentaux	132
V.4.3.1. Cinétique de teinture : Influence du thermofixage.....	132
V.4.3.1.1. Cas du Rose Brillant.....	132
V.4.3.1.2. Cas du Yellow 42	133
V.4.3.1.3. Cas du foron rubine.....	134
V.4.3.2. Evaluation des propriétés tinctoriales des colorants en fonction des traitements thermiques.....	136
V.4.3.3. Dosage MÜTEK des particules de colorant.	142
V.5. CONCLUSION	145
CHAPITRE VI : ETUDE DE LA DEGRADATION DU PLA.....	147
VI.1. DEGRADATION CHIMIQUE DU PLA	148
VI.2. EXPERIENCE DE DEGRADATION	149
VI.2.1. Mécanismes d'hydrolyse	150
VI.2.2. Evolution de la masse moléculaire moyenne du polymère.....	152
VI.2.3. Effet de la température et de l'humidité sur la morphologie et la structure.....	154
VI.2.4. Microélectrophorèse - effet du pH sur le potentiel zêta du PLA.....	156
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	164
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ORALES	172

INTRODUCTION GENERALE

La prise de conscience sur les méfaits de la pollution engendrés par les matériaux polymères issus du pétrole, ainsi que le risque imminent de l'épuisement des ressources pétrolières a permis de développer un nouveau type de matériau, respectueux de l'environnement et disponible en abondance à la surface de la terre.

Ces matériaux sont appelés à jouer le même rôle que les polymères classiques dans la majorité de leurs applications et doivent intégrer de nouvelles fonctionnalités. C'est dans ce contexte que le PLA a vu le jour.

Le PLA autrement appelé *polylactic acid* ou *acide poly lactique* ou encore le *poly- α -hydroxy acide propanoïque*, est un polyester aliphatique, biodégradable, non toxique, recyclable, thermoplastique, transparent, synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100%, riches en amidon telles que le maïs, la betterave ou la pomme de terre. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques. Ce polymère a fait son apparition en 1932 grâce à WALLACE CAROTHERS, chercheur chez DUPONT.

Le PLA est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques unes comme le biomédical (fil de suture, capsule pour libération de principe actif, matériel chirurgical..), sacs d'emballage, ustensiles ménagers ou dans le textile habillement.

Du fait de l'existence au sein de son unité monomère d'un carbone chiral, le PLA possède deux types d'isomères bien distincts dont la synergie contrôlée de propriétés donnerait un stéréocomplexe très intéressant pour le textile.

Dans ce travail consacré à l'étude de la structure du PLA, nous allons dans la partie bibliographique, présenter et définir les matériaux biodégradables et faire un état de l'art sur les techniques d'ennoblissement du PLA.

La seconde partie, dans un premier temps aura pour objectif, la description des matériels et méthodes d'analyses physico-chimiques utilisées tout au long de cette thèse ; dans un second temps une étude expérimentale sera consacrée à la caractérisation structurale du PLA afin de déterminer tous les paramètres susceptibles d'évoluer lors de traitements physico-chimiques qui influencent ses propriétés tinctoriales.

Suivra une étude expérimentale sur la cinétique de teinture du polymère avec des colorants dispersés rigoureusement sélectionnés, qui permettra de définir les conditions de teinture idéales dans lesquelles la fibre pourra fixer un maximum de colorant sur sa surface .Cette analyse aboutira à l'établissement d'une corrélation entre structure chimique du polymère et ses propriétés tinctoriales.

Une étude sur la dégradation du polymère sera menée sous l'influence de l'eau, l'humidité et de la température avec, pour finalité, la mise en évidence des conditions et facteurs affectent la dégradation des polyesters.

PARTIE A :

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I :

LES POLYMERES BIODEGRADABLES

I.1.DEFINITIONS

- **La biodégradabilité**

La biodégradabilité d'un matériau se définit comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse.

Le Comité Européen de Normalisation a proposé qu'un matériau polymère d'emballage sera considéré comme biodégradable par compostage, s'il se transforme en au moins 90% de gaz carbonique et de biomasse en une période de six mois d'enfouissement (Norme CEN : EN13432, 2000).

- **La biodégradation**

Elle peut être définie par la décomposition, la dégradation de matières organiques par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en dioxyde de carbone (CO₂), en eau (H₂O), et/ou en méthane (CH₄) et éventuellement en une nouvelle biomasse et des résidus.

- **Les matériaux biodégradables**

Définis selon *American Society for Testing and Material* (société américaine pour les essais et les matériaux), les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes [1] .

- **Les biomatériaux**

Le Larousse les définit comme étant des substances ou matières destinées à être implantées dans un organisme vivant pour remplacer un organe ou un tissu.

Ce terme est utilisé de manière générique pour désigner les matériaux d'origine biologique, les matériaux compatibles avec des fonctions biologiques d'animaux supérieurs et les matériaux remplissant des fonctions mécaniques (emballage) ou barrière (sécurité alimentaire), conçus à partir de bio polymères ou de polymères biodégradables (issus des ressources renouvelables ou dérivés du pétrole). Ces matériaux sont à l'origine utilisés dans les domaines du biomédical (chirurgie, ingénierie tissulaire) et de la pharmacologie.

I.2.CLASSIFICATION DES POLYMERES BIODEGRADABLES

Les polymères biodégradables peuvent être classifiés suivant, trois grandes familles :

- Les polymères d'origine naturelle
- les polymères d'origine fossile
- Les polymères composites

I.2.1. Les polymères d'origine naturelle

Ce sont des biopolymères issus du milieu végétal, formés par des êtres vivants (animaux, végétaux, micro-organismes), dont la synthèse est catalysée par une enzyme. Cette famille est constituée de trois différentes familles de biopolymères :

- **Les polysaccharides**

Les polysaccharides sont les biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils se composent entre-autres de la cellulose de l'amidon, de la chitine et du chitosane du collagène.

- **La cellulose**

La cellulose est un homopolymère linéaire de configuration D, composé de très nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose reliées entre elles par une liaison glycosidique β (1-4) (Figure 1). Elle est synthétisée par la majorité de plantes d'algues et par certaines bactéries et constitue plus de 50 % de la biomasse. La cellulose est un polymère de la famille des hydrates de carbone et constituée d'enchaînement de monomères cellobiose formé de deux molécules de β -glucose. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, 6 et une conformation chaise qui garantit une meilleure stabilité.

La cellulose est un composé semi cristallin très peu soluble dans l'eau, les acides ou les solutions alcalines.

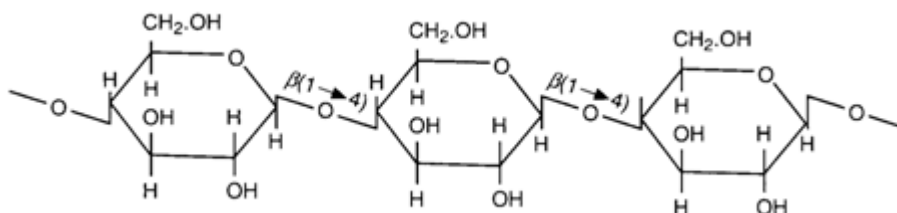


Figure 1: structure de la cellulose

- **L'amidon**

L'amidon, quant à lui, est un glucide complexe qui provient du maïs, de la pomme de terre, du blé et enfin du riz. L'amidon est constitué d'un mélange de deux homopolymères, l'amylose, et l'amylopectine (composé majoritaire) composés d'unités D-Anhydroglucopyranose liées entre elles par des liaisons α (1-4) (figure 2 et 3). L'amylose est un composé linéaire formé à base de 600 molécules de glucose. Cette molécule représente 20 à 30 % du poids de l'amidon.

L'amylopectine lui est constitué d'unités glucosidiques rattachées par des liaisons α (1-4) qui portent des ramifications reliées les unes aux autres par des liaisons α (1-6). Cette molécule est le composant principal de l'amidon et représente près de 70 % de son poids. Au même titre que la cellulose, l'amidon est susceptible de subir des transformations physico-chimiques et enzymatiques.

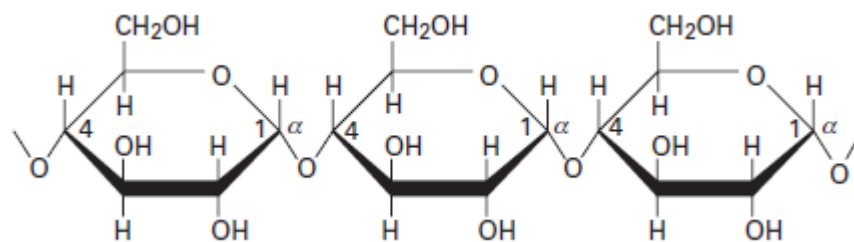


Figure 2: Structure de l'amylose

Les caractéristiques de l'amidon font de lui un produit dont les applications sont variées et diverses. Il peut être utilisé dans :

- Les adhésifs,
- Les lubrifiants,
- La papeterie
- L'industrie textile.

Il est également utilisé comme élément de matériaux composites mais son caractère hydrophile reste cependant un léger inconvénient pour ce genre d'applications.

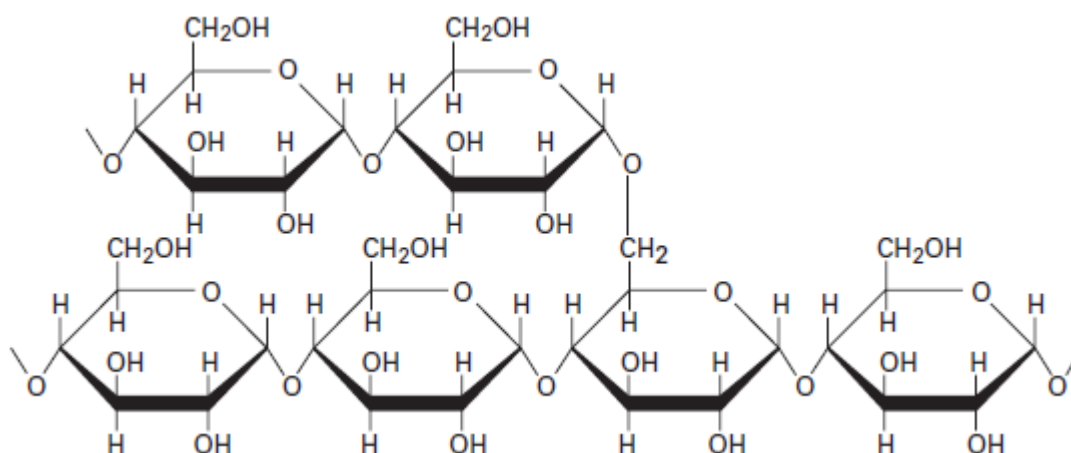


Figure 3: Structure de l'amylopectine

- **La chitine et le chitosane**

La chitine est un sucre aminé, polysaccharide, constitué de groupes d'acétylglucosamine (N-acétyl-glucosamine) reliés entre eux par une liaison du type β (1-4). C'est l'un des principaux composants des crustacés, des mollusques, des cuticules et des insectes. Sa structure semi-cristalline est pourvue d'un réseau de fibres très organisé. C'est un composé insoluble dans l'eau, l'éther et les alcools. Il se présente sous trois formes polymorphiques (α , β , γ) dont la forme la plus stable est la forme α .

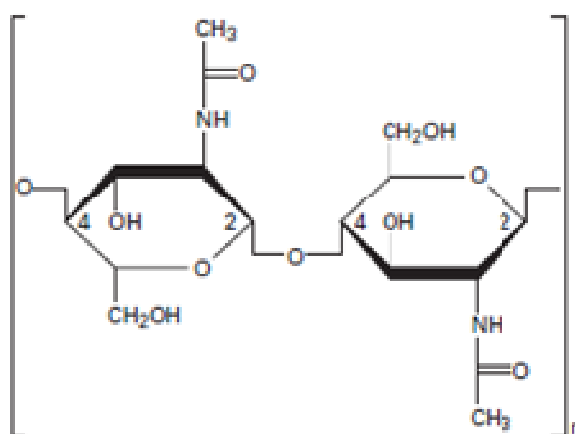


Figure 4: Structure de la chitine

Les carapaces de crustacés reste la plus grande source de chitine pour près de 20 %. Cette chitine a la particularité de conférer aux matériaux qui en sont dotés, de la résistance et de la rigidité.

Le chitosane lui, est un dérivé de la chitine ; il est synthétisé par désacétylation et ne diffère de la chitine que par la présence de groupes aminés (NH) dans le motif. Ce qui lui confère un caractère cationique très intéressant en milieu acide.

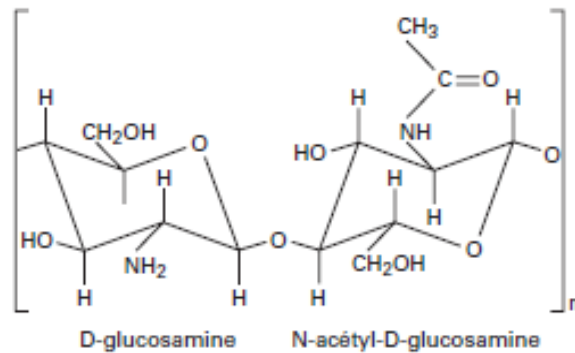


Figure 5: Structure du chitosane

Ces biopolymères sont très utilisés dans le domaine biomédical notamment comme peau artificielle, fils de suture biorésorbables ou encore lentilles de contact. Ces composés ont également la particularité de former des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques en suspension, ce qui fait d'eux de très bons agents de chélation dans le traitement des eaux usées.

- **Les protéines**

Les protéines sont des substances macromoléculaires composées d'acides aminés, prépondérantes dans les cellules vivantes (figure 6).

La protéine la plus connue et la plus abondante (80 %) est le gluten qu'on retrouve dans l'orge et l'avoine.

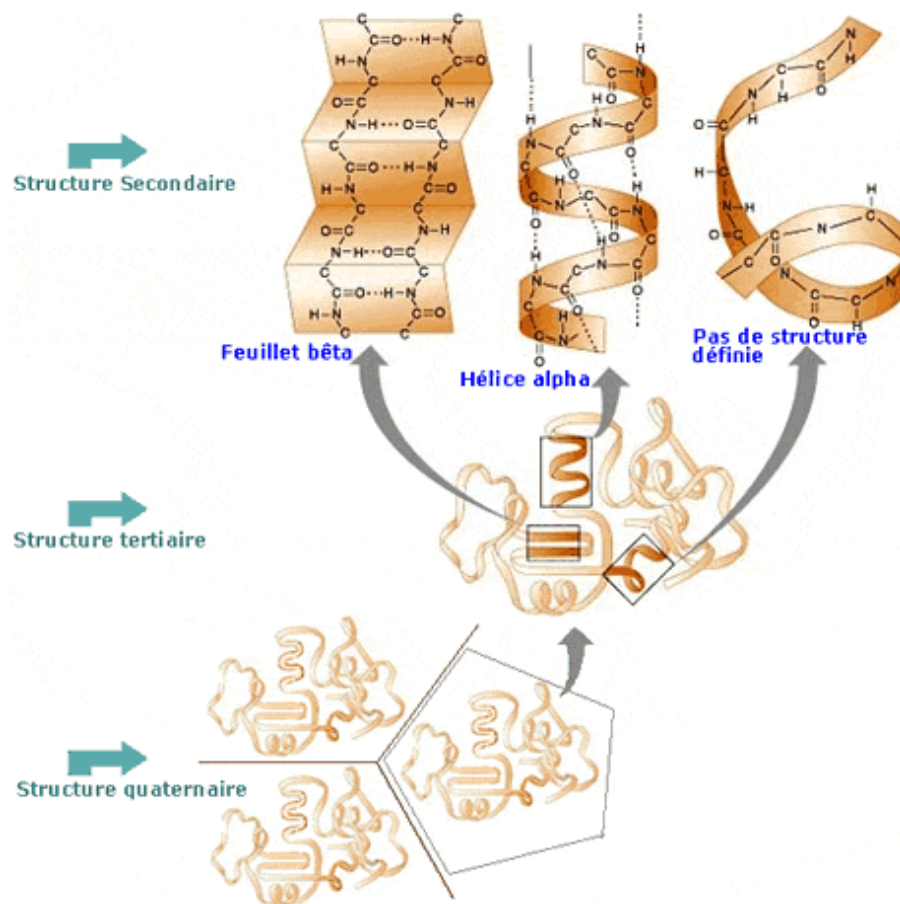


Figure 6: Structure des protéines

Les protéines sont très souvent utilisées pour des applications en rapport avec les adhésifs. Elles rentrent également dans la fabrication des matériaux pouvant jouer un rôle de barrière à l'oxygène et aux gaz carbonique.

I.2.2. Les polymères d'origine bactérienne ou bio polyesters

Les bactéries utilisent le sucre ou l'amidon pour produire des polyesters. Ici on distingue principalement :

- **Les polyhydroxyalcanoates (PHA):**

Ces biopolymères présentent des caractéristiques similaires aux plastiques conventionnels tout en étant biodégradables. Ils sont produits naturellement par certaines bactéries sous forme de microgranules intracellulaires.

Ces polymères sont obtenus par voie métabolique, voie qui fait intervenir des enzymes spécifiques à chaque étape de la biosynthèse.

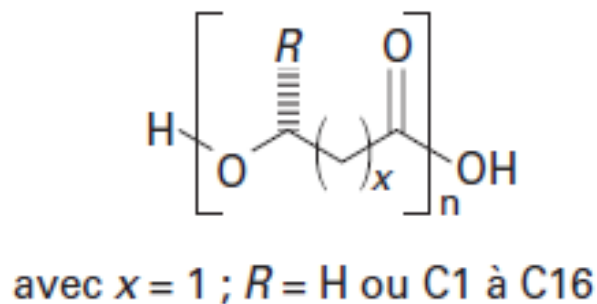


Figure 7: Structure du PHA

- **Les polyhydroxybutyrates (PHB) et polyhydroxyvalérates (PHV):**

Les PHB qui sont d'origine bactérienne, sont semi-cristallins, rigides et assez fragiles. Leurs propriétés mécaniques ne sont pas très différentes de celles du polystyrène. Ils peuvent aussi être aisément synthétisés en laboratoire pour des utilisations médicales et autres. Dans le corps humain le PHB se dégrade en acide D-3,hydroxy butyrique qui est un composant du sang. Cependant les PHBs synthétiques ne présentent pas une aussi grande stéréorégularité.

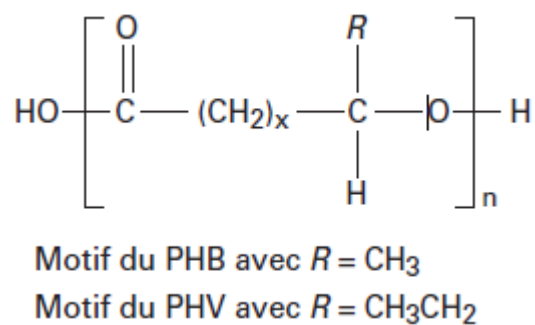


Figure 8: Structure du PHB et du PHV

- **Les Polymères biosynthétiques**

Le poly (acide lactique) ou PLA est un polyester synthétisé à partir de l'amidon du maïs. L'amidon est transformé sous haute température en glucose, qui est soumis à une fermentation bactérienne et se transforme en acide lactique. L'acide lactique dimérisé, est à son tour polymérisé suivant une « polymérisation par ouverture du cycle ».

Le mécanisme général est décrit sur la figure 9.

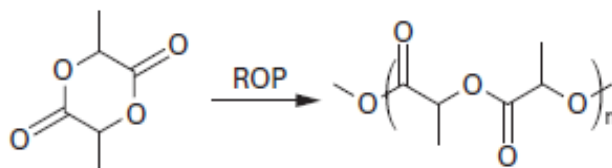


Figure 9: Polymérisation du lactide par ouverture du cycle

Ce polymère est de loin le plus intéressant de tous les biopolymères et fera l'objet d'une étude détaillée tout au long de ce travail.

I.2.3. Les polymères d'origine fossile

Les polymères synthétiques issus de la pétrochimie comme les polyoléfines ne sont pas biodégradables. Par contre, les polymères comme les **esters** ou les **amides**, renfermant des liaisons hydrolysables, sont susceptibles d'être biodégradables sous certaines conditions. Cette catégorie regroupe les polymères suivants :

- **Les Polycaprolactones (PCL)**

Les polycaprolactones sont des polyesters obtenus via une polymérisation par ouverture du cycle (ROP) de la lactone correspondante : la caprolactone. Trois mécanismes permettent d'expliquer leur synthèse : **Anionique**, aboutissant à la formation d'un polymère à faible masse moléculaire ($\overline{M}_n = 50 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$), **cationique** et **par coordination**. Les amorceurs fréquemment utilisés sont les chlorures et octanoate d'étain, les lanthanides ou les alkylates.

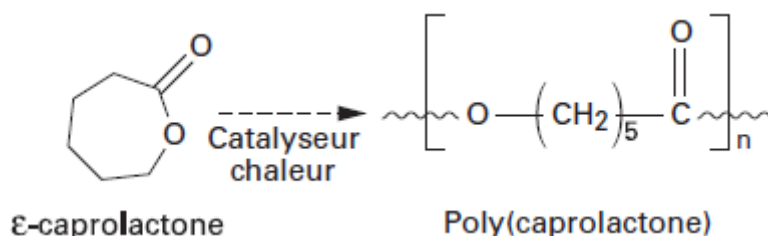


Figure 10: Polymérisation de la caprolactone

- **Le Poly (alcool vinylique) (PVA)**

Le PVA est un polymère biodégradable obtenu par polymérisation de l'alcool vinylique ($\text{CH}_2=\text{CHOH}$).

- **Le poly (éthylène téréphtalate) modifié (PET)**

Le PET est un polyester aromatique obtenu par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol connu pour être fondamentalement non dégradable de par la grande stabilité de ses fonctions esters aromatiques et sa rigidité. Par contre les polyesters possédant moins de 25 % d'acide téréphtalique sont, quant à eux, capables de se biodégrader. Un polymère dit « aquabiodégradable » a été mis au point par la société américaine DuPont sous la dénomination de **Biomax**[®]. On incorpore au PET des monomères aliphatiques créant ainsi des sites sensibles à l'hydrolyse. Aux températures élevées, les grosses molécules sont réduites par l'humidité en molécules plus petites qui sont consommées par les microbes naturels et transformées en CO_2 , H_2O et en biomasse.

- **Les polyoléfines bio(oxy)dégradables**

Elles sont créées en incorporant dans une polyoléfine tel le polyéthylène, une impureté qui va favoriser son oxydation. On compte parmi ces impuretés, des molécules porteuses de groupements hydroperoxydes. Ces réactions de peroxydation peuvent être catalysées par des complexes de métaux de transition.

I.2.4. Les polymères composites et mélanges

D'un point de vue général, les matériaux composites sont des assemblages solides et hétérogènes, obtenus par assemblages d'au moins deux matériaux non miscibles, dont les qualités respectives se complètent pour former un produit aux performances globales améliorées. Ils offrent un éventail de possibilités de combinaison, en fonction des caractéristiques désirées pour le produit final. Les matériaux composites sont constitués de :

- Un renfort qui joue le rôle de squelette ou d'armature ; il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il peut exister sous forme filamentaire (fibre organique).
- Une matrice qui permet de lier les fibres (renfort), répartit les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure aussi la protection chimique.

Les matrices très souvent sont des résines organiques thermoplastiques ou thermodurcissables. Les matériaux composites se classent en trois grandes familles :

- Les **composites à matrice organique** (CMO) qui représentent la tranche la plus importante.
- Les **composites à matrice céramique** (CMC), pour des applications très techniques nécessitant des températures élevées.
- Les **composites à matrice métallique** (CMM).

Ce sont des matériaux dont la fabrication est complexe .Ils ont besoin de rester léger pour une meilleure rentabilité économique et technologique. Ils sont très intéressants pour les industries électroniques et automobiles.

Les mélanges les plus usuels sont : ***Amidon et PHA, Amidon et polycaprolactone, PLA et copolyesters aliphatiques-aromatiques, Amidon et copolyesters aliphatiques-aromatiques, PLA et PHA*** (Dans ce mélange, le PLA plus abondant va améliorer la résistance à la traction du PHA, ce qui va permettre au PLA d'être plus résistant à l'hydrolyse et diminuer sa dégradation).

I.3.FACTEURS QUI INFLUENCENT LA BIODEGRADATION

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs qui pourraient être regroupés en quatre catégories :

I.3.1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Ces paramètres sont essentiels et facilitent l'action des micro-organismes. Trois éléments rentrent en ligne de compte :

- La température qui favorise l'activité microbienne
- La teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer
- Le pH.

I.3.2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

La présence de micro-organismes/enzymes spécifiques dans le milieu de dégradation va accroître le processus de dégradation.

Les micro-organismes suivant le cas, donneront lieu à une dégradation aérobie ou anaérobie (bactéries, cyanophycées).

I.3.3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

Le degré de polymérisation influence fortement la biodégradation. Un polymère faiblement cristallin et de masse molaire peu élevée est plus facile à dégrader. Par contre il sera difficile d'hydrolyser un polymère dont la structure est bien organisée (cristalline).

I.3.4. Le procédé de fabrication du matériau

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage ...) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression, utilisation de plastifiants, d'additifs) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur composition ou encore de leur comportement vis à vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. Un matériau de grande pureté présentera des propriétés mécaniques importantes. L'épaisseur du matériau est également un paramètre déterminant dans le processus de dégradation d'un polymère. Généralement la cinétique de dégradation d'un matériau épais est relativement lente, si on considère une dégradation comme étant une érosion surfacique.

I.4. MECANISMES DE DEGRADATION : DEGRADATION CHIMIQUE

Les polymères sont des macromolécules qui, sous l'influence d'un certain nombre de paramètres, peuvent changer d'apparence, de couleur, de forme, de poids moléculaire, ce qui entraîne une altération de leurs propriétés physico-mécaniques.

Les mécanismes de dégradation des polymères peuvent être de plusieurs ordres suivant les facteurs qui les initient :

- La dégradation chimique (par hydrolyse ou oxydation).
- La photo dégradation (action des UV et des radicaux libres).

- La dégradation thermique (action des radicaux libres et de la chaleur).
- La dégradation mécanique (cisaillement et coupure des chaînes par exemple le broyage).
- La biodégradation qui consiste à laisser se dégrader par l'action de micro-organismes.

La **dégradation chimique** qui consiste à une hydrolyse ou une oxydation constitue le principal mécanisme mis en jeu lors de la dégradation de polymères.

L'**oxydation** est généralement provoquée par le rayonnement UV (qui produit des radicaux) subi par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil.

L'**hydrolyse** quant à elle peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exo-enzymes libérées par les micro-organismes du milieu. Les polyesters du fait de la présence des liaisons esters entre chaque monomère sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les polyoléfines ne semblent pas être sensibles à ce type de réaction mais les sous-produits de réaction résultant d'une exposition plus ou moins longue à un rayonnement UV pourraient être minéralisés dans une faible mesure.

I.4.1. Hydrolyse enzymatique

Il existe de très nombreux micro-organismes produisant les enzymes susceptibles d'hydrolyser des polyesters dans le sol, le compost ou d'autres milieux aquatiques. Certains micro-organismes produisent naturellement les enzymes hydrolysant le Poly (β -hydroxyalcanoates), car c'est un polymère qu'ils accumulent naturellement comme réserve de carbone dans certaines conditions nutritives. Cependant il a été mis en évidence divers types d'enzymes pouvant hydrolyser le PLA ou d'autres copolyesters comme le Poly (butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA). Certaines enzymes seraient également capables de dégrader les sous-produits de dégradation de polyéthylène sensible aux peroxydations abiotiques après que celui-ci ait subi un vieillissement accéléré.

L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de deux manières différentes. Dans le premier cas des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible, cela se traduit par une diminution significative de la masse molaire moyenne du polymère résiduel.

Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale.

Ces premières ruptures de chaînes sont réalisées par des enzymes extracellulaires car les longues chaînes carbonées de polyesters ne sont pas solubles et trop importantes pour pénétrer dans la cellule. Ce ne sont que les sous-produits d'hydrolyse (enzymatique ou chimique) de tailles plus réduites et solubles qui sont incorporés dans la cellule pour être minéralisés sous forme de CO₂ (ou de méthane en absence d'oxygène) ou incorporés dans de la nouvelle biomasse.

I.4.2. Hydrolyse chimique

L'hydrolyse de manière générale est caractérisée par l'équation bilan suivante :



L'action de l'eau sur le polyester (en milieu basique) va entraîner des scissions aléatoires au niveau de la fonction ester de la chaîne hydrocarbonée, en produisant des groupements carboxyliques qui eux-mêmes agiront comme catalyseurs de la réaction. Ce phénomène dénommé autocatalyse a été mis en évidence par Li [2]. L'hydrolyse acide se fera préférentiellement en fin de chaîne. Dans le cas du PLA (et des poly (α-esters) de manière générale, le mécanisme d'hydrolyse a été identifié et est clairement désigné comme une étape prépondérante de la dégradation. Le pourcentage de rupture de liaisons esters déterminé par FTIR étant peu différent en présence ou en absence de micro-organismes. L'hydrolyse libère des oligomères de plus petites tailles qui peuvent catalyser l'hydrolyse et migrer dans le milieu extérieur où ils pourront à leur tour être dégradés par les micro-organismes.

I.5. ETUDE DE MARCHE DES POLYMERES BIODEGRADABLES

La production mondiale des polymères biodégradables n'a cessé de croître depuis les années 90, passant de l'échelle pilote à l'échelle industrielle. Ainsi, on est passé d'une capacité de production annuelle de 500 tonnes en 1990 à 250 000 tonnes en 2004. Cette croissance montre clairement l'importance que prennent ces nouveaux matériaux sur le marché.

Prenons le cas de l'Europe, premier consommateur mondial. Sa consommation en bio polymères est passée de 20 000 tonnes en 2001 à 50 000 tonnes en 2004. Et malgré la récente crise économique la consommation en 2009 a augmentée de 5 % à 10 % en fonction des produits et de leurs applications. Une estimation de la consommation en 2015 les situe à 1 millions de tonnes [3].

Le marché des biopolymères est aussi très prometteur au Japon où le gouvernement encourage fortement leur utilisation. L'augmentation du prix du pétrole est également une des causes de leur développement dans ce pays. Quoiqu'il en soit, l'évolution du marché Japonais, a été tout de même, inférieure aux estimations.

Actuellement le marché est dominé par une poignée de gros producteurs : l'américain CARGILL, l'italien NOVAMONT et les allemands BASF et BIOTEC. D'autres se préparent à jouer un rôle important sur le marché, c'est le cas notamment des Américains DUPONT et PROCTER and GAMBLE, du Hollandais EASTMAN ou du Britannique UCB.

Mais le monopole reste la propriété de CARGILL, filiale Américaine de Nature Works basée à NEBRASKA. Elle est spécialisée dans la production et la commercialisation du PLA sous le nom commercial Ingeo, avec une capacité de production de 140 000 tonnes par an.

Le champ des applications potentielles pour les polymères biodégradables est vaste. Selon IBAW (International Biodegradable Polymers Association, www.IBAW.org), les polymères biodégradables pourraient, dès aujourd'hui, se substituer avantageusement à au moins 10 % aux plastiques synthétiques qui sont utilisés, ce qui représente un marché d'environ 15 millions de tonnes annuellement.

I.6. VALORISATION DES POLYMERES BIODEGRADABLES

Les polymères biodégradables ont, peu à peu, remplacés les polymères classiques dans nombreuses de leurs applications et se sont imposés au fil du temps. Ils gagnent de jour en jour une part de marché considérable dans l'industrie des biomatériaux.

Les polymères biodégradables remplaceraient donc à terme, les poly oléfines dans nombres de leurs applications. Le PLA qui est le plus intéressant est souvent mélangé à d'autres polymères afin d'obtenir une synergie de propriétés. En 2003, Cargill Dow LLC a lancé la fibre Ingeo (nom commercial donnée à la fibre du PLA). Cette fibre suscite depuis longtemps beaucoup d'intérêts pour les applications médicales.

Cette société a mis au point une technologie de production performante et rentable qui offre de belles perspectives de développement et de conquête de part de marchés.

Grâce aux nouvelles propriétés intrinsèques aux polymères, ses produits dérivés trouvent des débouchés dans de nombreux secteurs du textile, dont l'habillement, les fibres de rembourrage, les revêtements de sols, les tissus industriels (géotextiles et agro textiles) et les non-tissés (couches, produits d'hygiène personnelle, lingettes) pour ne citer que ceux là [4].

I.6.1. Les applications biomédicales

L'industrie du textile médical est un des multiples secteurs représentant l'état de l'art de l'évolution et du perfectionnement de ces matériaux innovants. Et le terme « bio textile » y trouve toute sa signification : matériau textile dédié à des fins biologique (implants chirurgicaux, fil de suture....) [5]. Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leur coût élevé de départ se justifie dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [6]. Les biopolymères à usage médical, ont été développés comme :

- *implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire*
- *matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments*
- *fils chirurgicaux résorbables.*

Les biopolymères les plus couramment utilisés pour des applications biomédicales, appartiennent à la grande famille des polyesters. Ces polyesters se dégradent par hydrolyse, avec une vitesse de dégradation dépendant des propriétés du milieu telles que le pH, la température, le solvant ou les biocatalyseurs. Cette dégradation par hydrolyse donne de fait un sens et une valeur à leur utilisation.

I.6.1.1. Sutures chirurgicales

Les sutures biorésorbables ont été développées dès les années 1960. En raison de leur bonne biocompatibilité, elles sont largement utilisées en chirurgie trachéobronchique ainsi qu'en chirurgie générale.

Plusieurs biopolymères tels que les fibres de polyesters de synthèse (les PLA et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs co-polymères polylactides-co-glycolides (PLGA)) sont actuellement employés pour ce type d'applications. Pour les sutures de surfaces irrégulières, les sutures tressées ne peuvent être utilisées pour faire des sutures continues. On a donc recours à des sutures monofilamentaires. En effet, dans ce cas, le PGA et le PLA ne peuvent être employés du fait de leur rigidité et de leur inflexibilité. Les copolymères de poly (acide lactique) et de poly(ϵ -caprolactone) PCL, qui sont des matériaux élastiques biorésorbables jouent très bien ce rôle [7].

I.6.1.2. Atèles

Bien que les matériaux métalliques aient été efficaces pour le traitement des fractures, ils posent néanmoins de véritables problèmes car ils nécessitent une seconde opération chirurgicale pour leur retrait ; ce qui fragilise la structure et augmente le risque de cassure au même endroit. Des expériences menées sur le traitement des ostéochondrites (pathologie de la croissance du cartilage) démontrent que ces matériaux sont d'excellents substituts de cartilage osseux [8]. Ces biopolymères plus légers que les métaux sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme. La durée de résorption complète pour un copolymère de synthèse à base d'acide lactique (D-L 70/30) est de 1 à 2 ans selon le patient. Les premières implantations datent de 1993.

D'autres applications servent à lutter contre la propagation des maladies, non pas seulement dans les hôpitaux et structures similaires, mais aussi dans des hôtels où la propreté et l'hygiène sont les règles de base. Il est évident que les microorganismes créent et aggravent les problèmes dans les milieux hospitaliers et autres, en transmettant des maladies et infections par le biais des vêtements et literie. Pour cause, une très grande quantité de microorganisme se retrouve souvent sur les textiles.

Il est de ce fait important de transmettre aux textiles des propriétés antibactériennes afin de lutter contre ces maladies. La demande en fibres spéciales (cellulose) pour ces propriétés, est très grande [7].

Les bio polymères à usage médical peuvent servir comme peau artificielle ou permettent également d'enrober le principe actif d'un médicament et de le libérer de façon ciblée et contrôlée [9]. D'autres bio polymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent également pour les applications médicales [10, 11].

I.6.2. L'industrie automobile

Dans le domaine de l'automobile, on assiste au développement de matériaux bio-composites à propriétés améliorées. On peut citer le composite, à base de PLA /fibres de kénaf, développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS).

Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant. Les polymères à base d'amidon quant à eux, sont utilisés comme additif dans la fabrication de pneus. L'ajout de ces matériaux au composite, réduit la résistance au roulement, la consommation de carburant et les émissions de gaz à effet de serre.

I.6.3. L'électronique

La firme NEC (*Nippon Electric Company*), projette d'utiliser le même composite de PLA et kénaf en vue de remplacer les pièces électroniques habituellement en ABS/PC. De même, FUJI TSU a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux. En effet, les additifs de retardateurs de flammes utilisés dans les polymères usuels sont des dérivés halogénés ou phosphorés qui génèrent des gaz nocifs lors de leur incinération et libèrent des éléments toxiques pour l'environnement lors de leur mise en décharge. Des compacts disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo [12].

La firme FUJI TSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène. L'avantage du matériau est sa solidité et sa capacité à maintenir une dimension exacte. De plus, il assure une protection contre les charges électrostatiques.

I.6.4. La construction

Dans le domaine de la construction, la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure aux fibres synthétiques conventionnelles offre plus de sécurité pour les bâtiments et les personnes en cas d'incendie. Ses propriétés antibactériennes et antifongiques évitent les problèmes d'allergies. La fibre est également résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores. Les bio-composites sont également utilisés comme isolants dans le domaine de la construction.

I.6.5. Textile habillement

Pour les mêmes propriétés, en plus de sa brillance et sa propriété d'aération, la fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements, notamment ceux de sport. De grandes marques de prêt à porter comme Diesel, Versace, Armani, ont testé Ingeo. On s'en sert également pour le linge de maison (les matelassiers Dunlopillo ou Teca sont clients) [13]. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs.

Enfin, on peut citer pour les bio polymères des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches culottes, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

D'autres applications plus insolites comme les accessoires de sport (tee de golf à base d'amidon), les accessoires divers (peigne et stylo à base d'amidon, ouvre-bouteille, tapis de souris, jouets pour animaux domestiques) sont disponibles sur le marché. Ceux-ci ont plutôt des utilités « marketing ».

CHAPTRE II :

L'ACIDE POLYLACTIQUE (PLA)

INTRODUCTION

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels les PLA ; se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie textile et de l'industrie habillement.

L'acide polylactique (PLA) ou poly (lactic acid), est le plus prometteur de tous. C'est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre [14, 15]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [16].

Il a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [17]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de « ingeo fiber ».

II.1. STRUCTURE DU PLA

Les PLA se présentent très généralement sous forme de macromolécules linéaires dont l'architecture est déterminée selon la composition stéréochimique. L'unité répétitive du PLA de masse moléculaire, ($72 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) contient un centre de symétrie dont la configuration spatiale peut être L(S) ou D(R) ; avec une abondance naturelle en L(S).

Selon la dimérisation (condensation de deux unités monomères), trois configurations différentes peuvent être observées : LL (L-lactide), DD (D-lactide) ou LD (més) qui est sans activité optique. Il est bien de noter que la forme méso n'est pas à confondre avec le mélange racémique, qui est un mélange équimolaire des deux formes L et D.

Les polymères issus d'un L-acide lactique de pureté supérieure à 93 % sont automatiquement semi-cristallins, tandis que ceux dérivant d'un L-lactide de pureté comprise entre 50 % - 93 % sont amorphes. De ce fait les polymères synthétisés à partir des formes méso et du D-lactide, sont amorphes.

La réactivité des lactides est quasi identique, avec un léger avantage pour le méso lactide qui a une plus grande aptitude à l'hydrolyse et à la polymérisation. Cette légère différence est probablement due à la différence de configuration. L'isomère méso est donc plus stable que les formes L et D lactide. Witzke [18] a étudié l'architecture moléculaire des différents lactides et trouve que, les poly (L-lactides) sont syndiotactiques tandis que les poly (méso-lactide) présentent une configuration structurale d'unités répétitives (RS)-(SR)-(RS)-(SR), dont les dimères sont non seulement syndiotactiques, mais aussi isotactiques (RS)-(RS)-(RS)-(RS).

La grande majorité des PLA est souvent synthétisée à partir d'un mélange de L-lactide et d'un copolymère de D, L-lactide. Les mélanges de poly (L-lactide) et de poly (D-lactide) sont souvent réalisés afin d'améliorer les propriétés thermiques des polymères. C'est le cas des stéréocomplexes dont la température de fusion peut atteindre 230°C. Outre le mélange, un autre paramètre dont dépendront les propriétés thermiques de ces polymères est leur degré de cristallisation.

Les poly (L-lactide) peuvent cristalliser suivant trois formes (α , β et γ), la plus stable étant la forme α [19]. La forme β quand à elle est souvent obtenu en augmentant la température d'étirage, lors de la mise en forme du polymère [20]. La pureté optique des polymères va influencer leur cristallisation. De Santis et Kovacs [21] ont été les pionniers dans l'étude de la structure cristalline des polylactides ; ils ont démontré que les lactides optiquement purs (L et D lactides) étaient constitués de cristallites alpha, et cristallisaient dans un réseau pseudo orthorhombique de conformation hélicoïdale enroulée vers la gauche, avec un pas de 10_7 pour l'isomère L, et conformation hélicoïdale enroulée vers la droite avec un pas de 10_3 , pour l'isomère D. Les paramètres de la cellule sont les suivants :

$$a = 10.7 \text{ \AA} ; b = 6.45 \text{ \AA} ; c = 27.8 \text{ \AA} ; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Quant aux lactides formés à partir d'un mélange équimolaire des deux inverses optiques (L et D), ils cristallisaient dans un réseau triclinique, avec un pas d'enroulement de 3_1 . Les paramètres de la cellule sont les suivants : $a = 9.16 \text{ \AA} ; b = 9.16 \text{ \AA} ; c = 8.70 \text{ \AA} ; \alpha = 109.2^\circ ; \beta = 109.2^\circ ; \gamma = 109.8^\circ$.

II.2. VOIES DE SYNTHÈSE DU PLA

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

La présence d'un centre de symétrie dans la molécule d'acide lactique favorise la formation de différents types d'isomères ; PLLA, PDLA, ou encore leurs combinaisons. Les polymères issus de la synthèse par polycondensation directe sont communément appelés acide polylactique, tandis que ceux dérivant de la synthèse par ouverture du cycle seront dénommés lactides, afin de préciser le mode de synthèse. Néanmoins la terminologie PLA commune aux deux modes de synthèses, est la plus utilisée [22].

II.2.1. Polycondensation directe de l'acide lactique

La polycondensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse de l'acide polylactique. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, et un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires [23]. Cette méthode possède plusieurs inconvénients. Non seulement elle est très onéreuse, mais aussi elle ne permet que de produire des polymères à faible masse moléculaire (10^4 g.mol^{-1}) [24]. De plus, il est difficile de se débarrasser de l'eau et des impuretés générées lors de cette réaction d'estérification. Il est possible d'améliorer le rendement de cette réaction en jouant sur l'équilibre entre l'acide lactique, le polymère et l'eau en utilisant soit un solvant organique [25, 26], ou en utilisant un des monomères difonctionnels (diols ou diacides) donnant lieu à des polymères téléchéliques (polymères aux extrémités desquels des groupements hydrophobes ont été greffés chimiquement) [27]. Le mécanisme de polycondensation directe de l'acide lactique a récemment été retravaillé par Feerzet Achmad et al. qui ont pu opérer sans catalyseur, ni solvant et encore moins d'initiateur, diminuant ainsi les coûts de production [28].

La Figure 11 montre les équilibres lors de la polycondensation de l'acide lactique: PLA-EAU et PLA-LACTIDE. La première réaction est parasitée par la seconde ; ce qui tend à réduire la longueur des chaînes macromoléculaires.

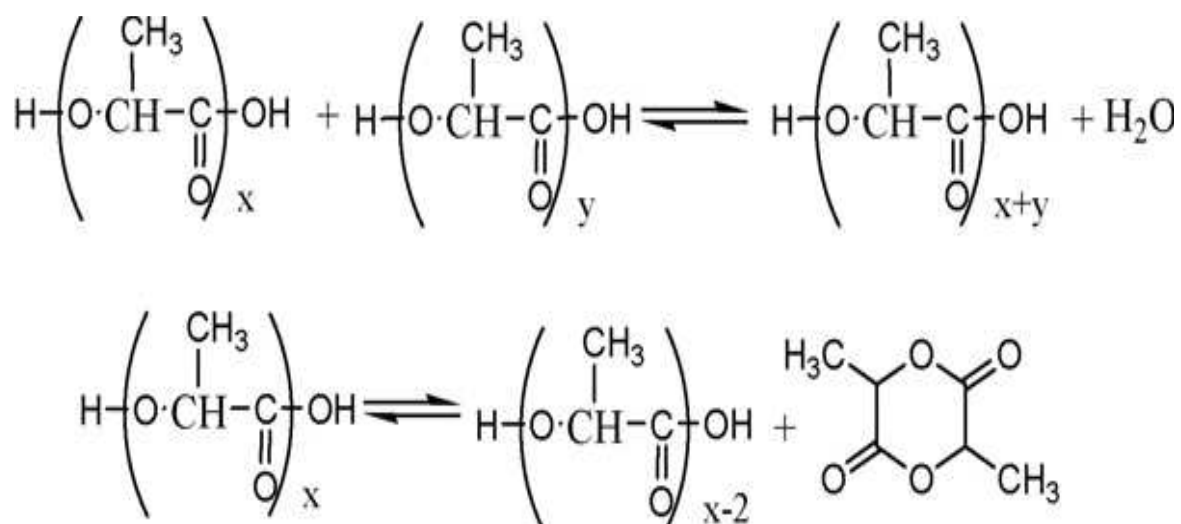


Figure 11: Equilibres lors de la polycondensation de l'acide lactique: PLA-EAU et PLA-LACTIDE

II.2.2. Polymérisation par ouverture du cycle (lactide)

La polymérisation par ouverture du cycle est la plus utilisée par les grands producteurs de PLA tel Nature Works LLC, Shimadzu et Dupont. Cette méthode a été brevetée par Cargill Dow LLC en 1992 et permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées, à moindre coût. Elle commence par la fermentation du sucre issu des pommes, betteraves ou du maïs, en acide lactique ; ce dernier pouvant se présenter sous deux formes isomériques : L-acide lactique ou le D-acide lactique (Figure 12).



Figure 12 : Stéréoisomère de l'acide lactique

Rappelons que la synthèse chimique de l'acide lactique donne un mélange racémique (50 % D et 50 % L) tandis que la fermentation plus spécifique donne majoritairement du L-acide lactique à 99.5 % et seulement 0.5 % de l'isomère D-acide lactique.

L'acide lactique obtenu est par la suite prépolymérisé pour donner un intermédiaire (un acide polylactique) de faible masse moléculaire, qui par la suite, sous faible pression et en présence d'un catalyseur est transformé en un mélange de lactide par dépolymérisation [29]. Le dimère cyclique est formé par la condensation de deux unités d'acide lactique contenues dans le prépolymère suivant le schéma (Figure 13) :

- D-lactide (Association de deux molécules de D-acide lactique)
- L-lactide (Association de deux molécules de L-acide lactique)
- Mésolactide (Association d'une molécule de L-acide lactique et d'une molécule de D-acide lactique)

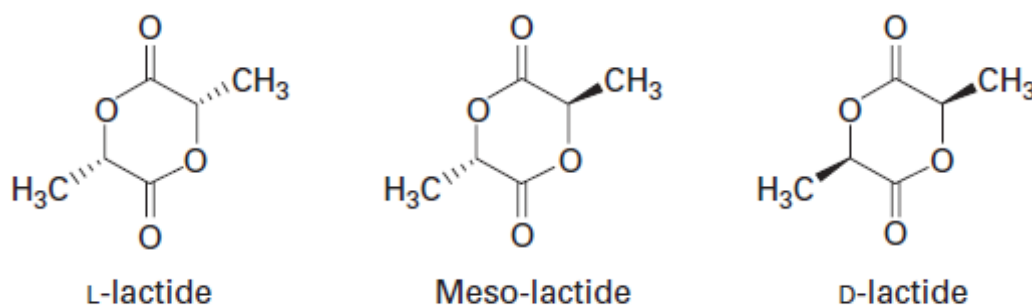


Figure 13 : Les trois formes isomériques du lactide

Le PLA final sera obtenu par ouverture du cycle du lactide via une distillation sous pression et sans solvant. On peut ainsi par cette méthode contrôler la qualité des dimères, mais aussi produire des polymères de masses moléculaires élevées et de très grande pureté [30-33]. La polymérisation par ouverture du cycle du lactide peut être :

- cationique, initiée par un acide (Figure 14)

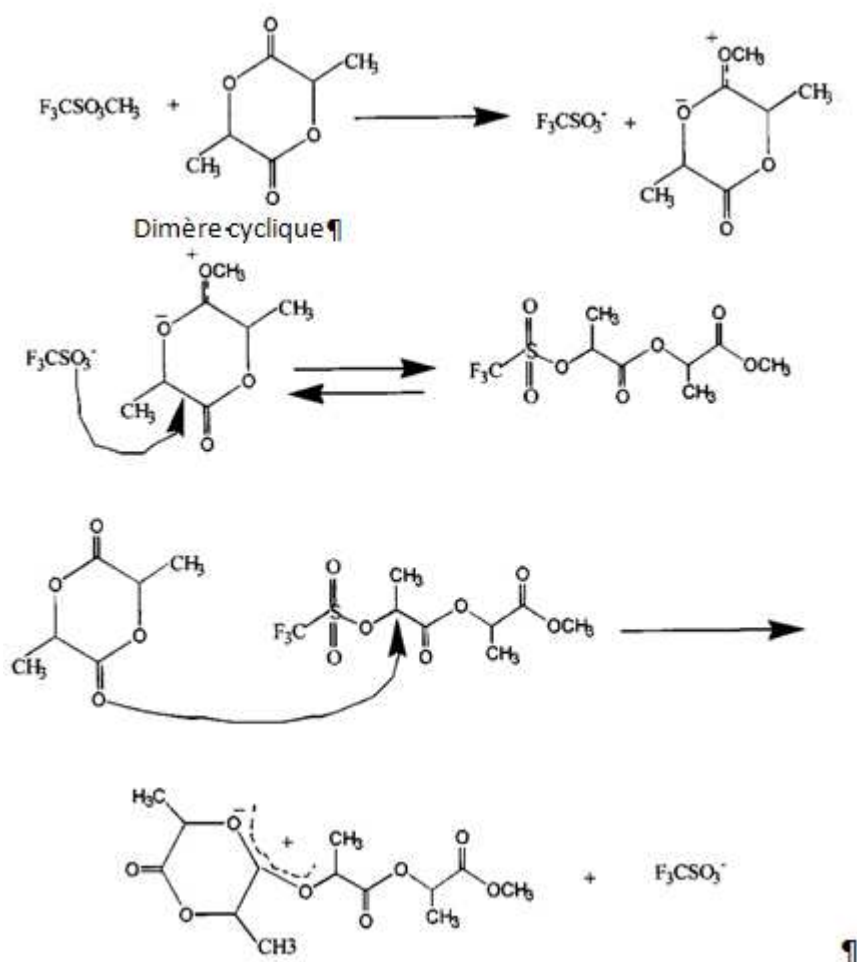


Figure 14 : Mécanisme de polymérisation cationique

- anionique (Figure 15), tout dépend du type de catalyseur utilisé [33-36].

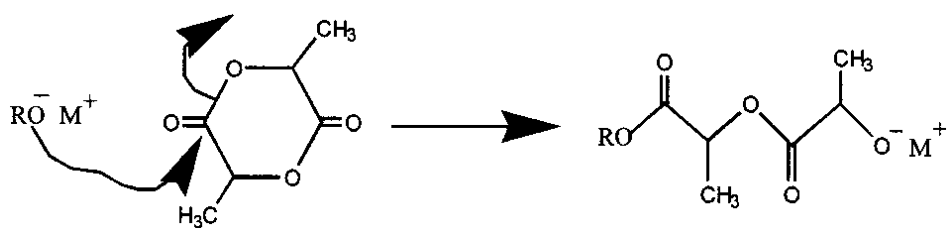


Figure 15 : Mécanisme de polymérisation anionique

Un certain nombre de méthodes d'initiations de ce type de polymérisation a été décrit dans plusieurs articles [29, 31, 34]. Les principaux catalyseurs de cette réaction (métaux de transitions) peuvent être l'étain [37-40], le zinc [41, 42], le bismuth [43], l'yttrium [44], le fer [45], l'aluminium [46, 47], et la magnésium [48]. De tous, c'est l'étain, sous la forme $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ qui est le plus utilisé. Il est considéré comme le meilleur, car il a une grande activité catalytique et donne un faible taux de racémisation du polymère inférieur à 1 % [49, 50]. La Figure 16 résume le schéma du mécanisme de la polymérisation.

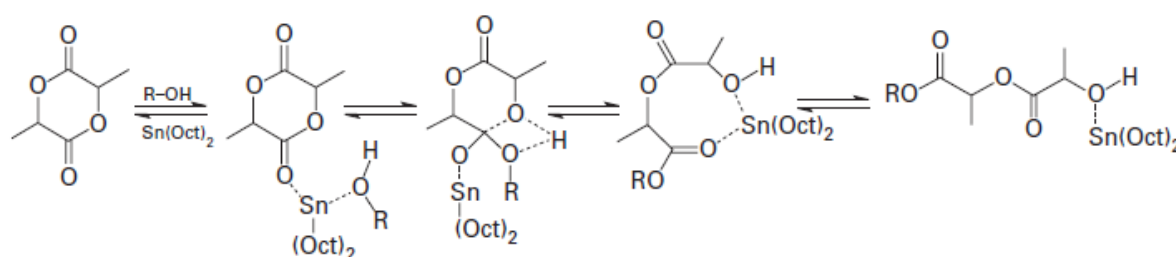


Figure 16 : Mécanisme de polymérisation du lactide par ouverture du cycle.

II.3. TECHNIQUES DE FILAGE DU PLA

La transformation du PLA dans des structures textiles est compliquée et dépend des changements de structure du polymère pendant le traitement. Les granulés du polymère sont convertis par fusion en un ensemble de filaments continus parallèles et jointifs ; le plus souvent, bobinés, au final sous la forme d'un multifilament continu, dit aussi fil continu. Plusieurs techniques de filage du PLA ont été mises au point, dont les plus connues sont : *le filage en solution, le filage par voie fondue ou le filage par "electrospinning"*. Les caractéristiques distinctes de chacun de ces processus sont par la suite reflétées dans des propriétés de la fibre. Pour la plupart de ces techniques de filage, l'événement fondamental consiste en l'élaboration d'un filament solide à partir de la phase liquide visqueuse avec de bonnes propriétés mécaniques.

Il est possible de fondre le polymère dans des conditions raisonnables, et sa conversion en fibre par voie fondue est avantageuse par rapport au filage en solution ; car il est sans solvant, et le processus est plus économique. Parfois, il est impossible de filer par voie fondue car le polymère peut se dégrader lors de sa fusion ou peut être thermiquement instable.

II.3.1. Filage en solution

C'est une technique dans laquelle le polymère est mis en solution (très souvent dans du chloroforme ou le toluène) [51]. Deux méthodes de filage en solution peuvent être distinguées. Le filage par voie humide et le filage par voie sèche.

Le polymère est solubilisé dans un solvant adéquat qui très souvent est le chloroforme ou un mélange chloroforme/toluène. Cette solution est ensuite extrudée à travers une filière et l'extruda par la suite traverse un bain de coagulation dans lequel le polymère n'est pas soluble, mais compatible avec le solvant utilisé. Cette opération a pour but d'éliminer le solvant et de favoriser la formation des fibres : **C'est la voie humide**. La concentration du polymère requise dans ce cas est inférieure à celle par voie sèche, pour cause, les températures de filage sont également moins élevées. Cette méthode permet de filer entre autres les multifilaments d'acrylique ou d'aramide (figure 17).

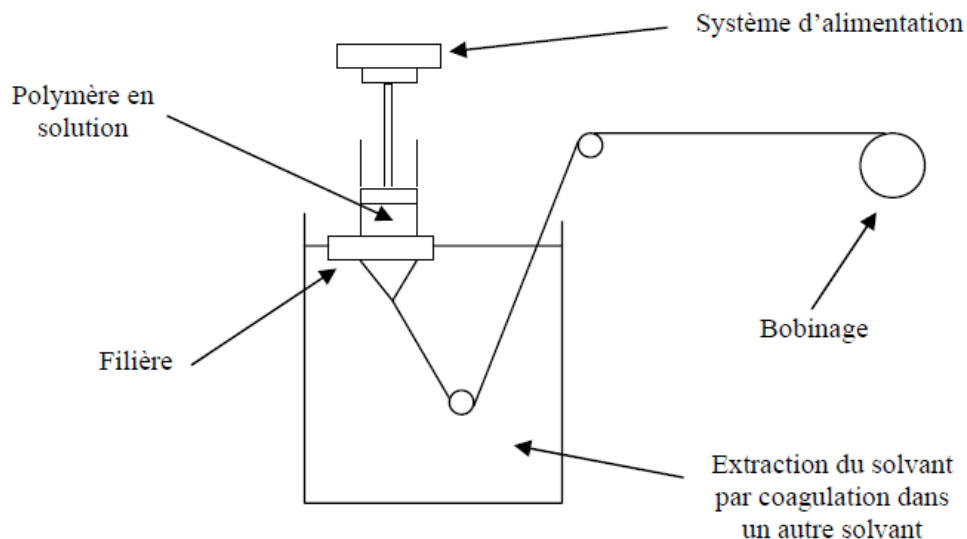


Figure 17 : Schéma du procédé de filage en solution par voie humide.

Suivant le **filage par voie sèche**, (figure 18) la solution est préparée par dissolution du PLA dans du chloroforme, auquel on y ajoutera du toluène. Et les fibres sont obtenues après évaporation du solvant sous un courant d'air chaud. Avec cette technique, il n'y a pas de réelle corrélation entre la vitesse de filage et l'orientation des macromolécules [51-53]. Par contre le rapport entre les solvants utilisés va fortement influencer la cristallinité, donc, les propriétés mécaniques des fibres. Pour un rapport de 40/60 v/v en chloroforme/toluène, les fibres auront le meilleur taux de cristallinité avoisinant 54 % [54]. Tandis que pour un mélange dans une proportion de 50/50, les filaments de PLA auront une forme bosselée. La morphologie des fibres sera affectée d'une part, par la vitesse d'évaporation du solvant, d'autre part par la concentration du polymère en solution. Elles sont plates pour une concentration en polymère de 2 %, cylindriques et plus structurées pour un taux variant de 10 % à 20 % en polymère [55]. La concentration du PLA doit être optimisée afin d'éviter d'avoir une solution trop fluide ou peu homogène.

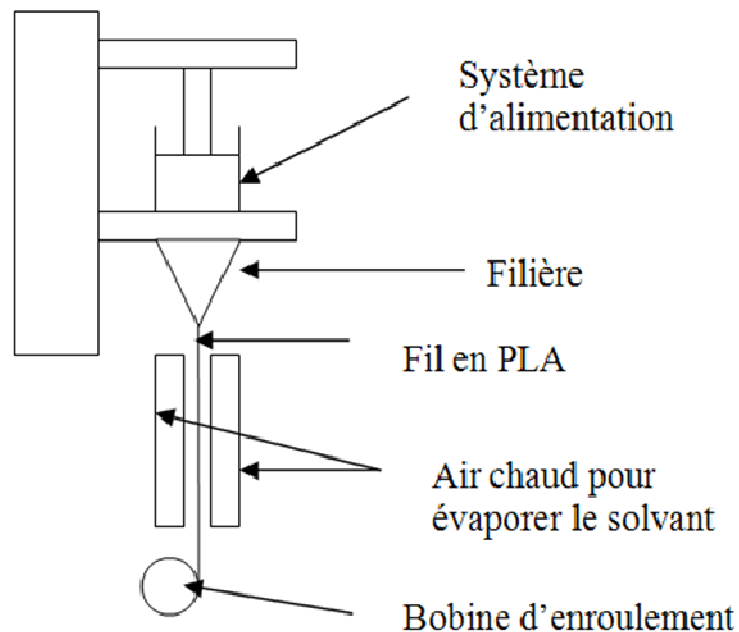


Figure 18 : Filage en solution par voie sèche

Dans les deux cas, les propriétés mécaniques peuvent être améliorées en appliquant un étirage des fibres.

II.3.2. Filage par voie fondue

Le filage en solution est l'une des plus anciennes méthodes utilisées pour produire des fibres, avec la particularité de ne pas utiliser de solvant. Le filage à l'état fondu (**filage à haute vitesse**) est très utilisé et notamment pour la grande famille des polyesters. Le polymère est amené à l'état fondu, puis est extrudé à une température 30 – 40 % supérieure à sa température de fusion et passe à travers un capillaire très fin. Les multifilaments sont directement collectés à très haute vitesse (débit compris entre 3000 - 5000 m.min⁻¹).

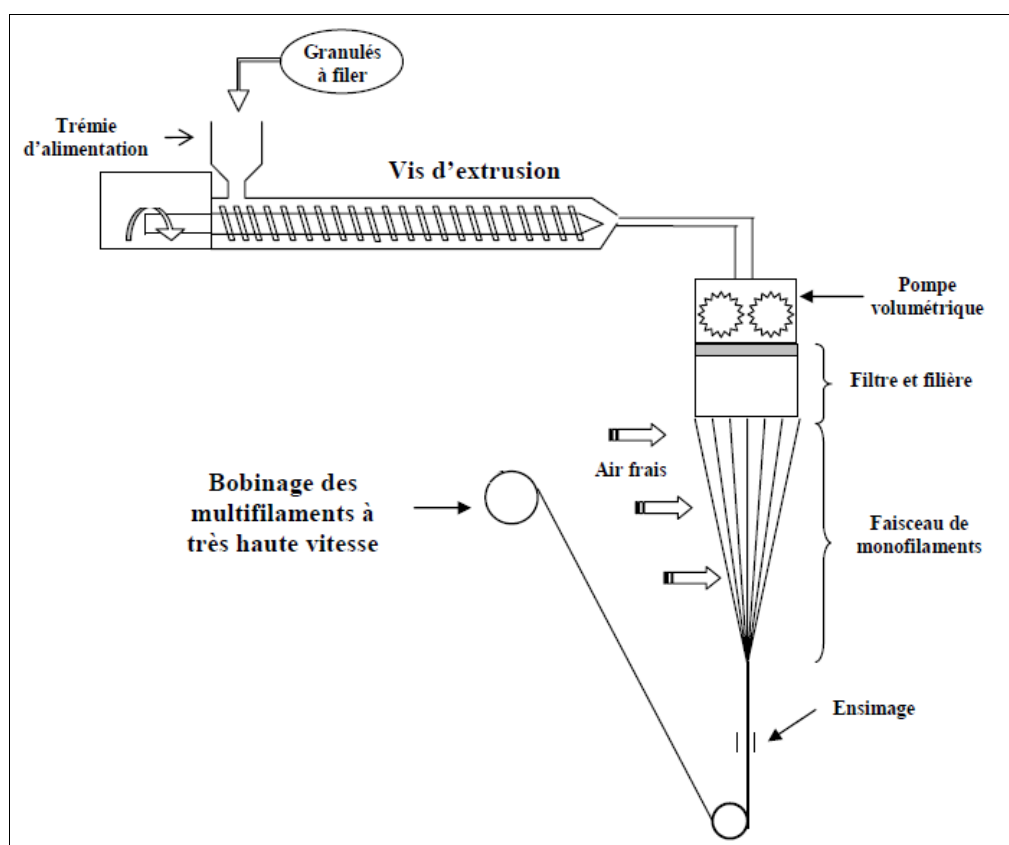


Figure 19 : Schéma du procédé de filage par voie fondue à haute vitesse

Certains changements non négligeables sur la masse moléculaire du polymère peuvent se produire pendant et après le processus de filage [56, 57]. De ce fait, il est très important de procéder au séchage du polymère avant l'extrusion afin d'éliminer l'eau résiduelle contenue dans le polymère, sans quoi le polymère subira une forte dégradation hydrolytique avec pour conséquence une diminution significative de la masse moléculaire du polymère, réduisant très fortement ses propriétés mécaniques [56, 58].

Cette diminution peut atteindre jusqu'à 69%. Cependant d'autres dégradations telles la thermohydrolyse, la dépolymérisation, la cyclisation intermoléculaire ou la transestérification, se produisent pendant l'extrusion et sont indépendantes des conditions de séchage [57]. Les conditions de transformation des polymères influencent la morphologie de la fibre de manière significative [56]. Lorsque la température de filage augmente, la surface du filament devient plus lisse, alors qu'à des températures plus basses, la surface est très rugueuse.

Le second procédé de filage par voie fondu est le « **filage-étirage**. » Dans la première étape, les granulés de PLA sont introduits à l'aide de la trémie d'alimentation et acheminés dans une extrudeuse dans laquelle le polymère passe à l'état fondu. Le PLA fondu passe à travers une pompe volumétrique dont la vitesse de rotation est de 14 tr.min^{-1} . Le polymère comme dans le cas du procédé précédent, passe à travers une filière mais les multifilaments ne sont pas directement collectés. Ils subissent en plus un étirage et une torsion. L'étirage à chaud des fibres dont le but est d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres, est réalisé entre des rouleaux tournant à des vitesses de rotations différentes. La vitesse de rotation peut atteindre 1000 m.min^{-1} . Plus le rapport de vitesse entre les rouleaux est important, plus le taux d'étirage l'est aussi. La résultante de cette opération est l'augmentation de la cristallinité et de l'orientation des macromolécules [5, 57].

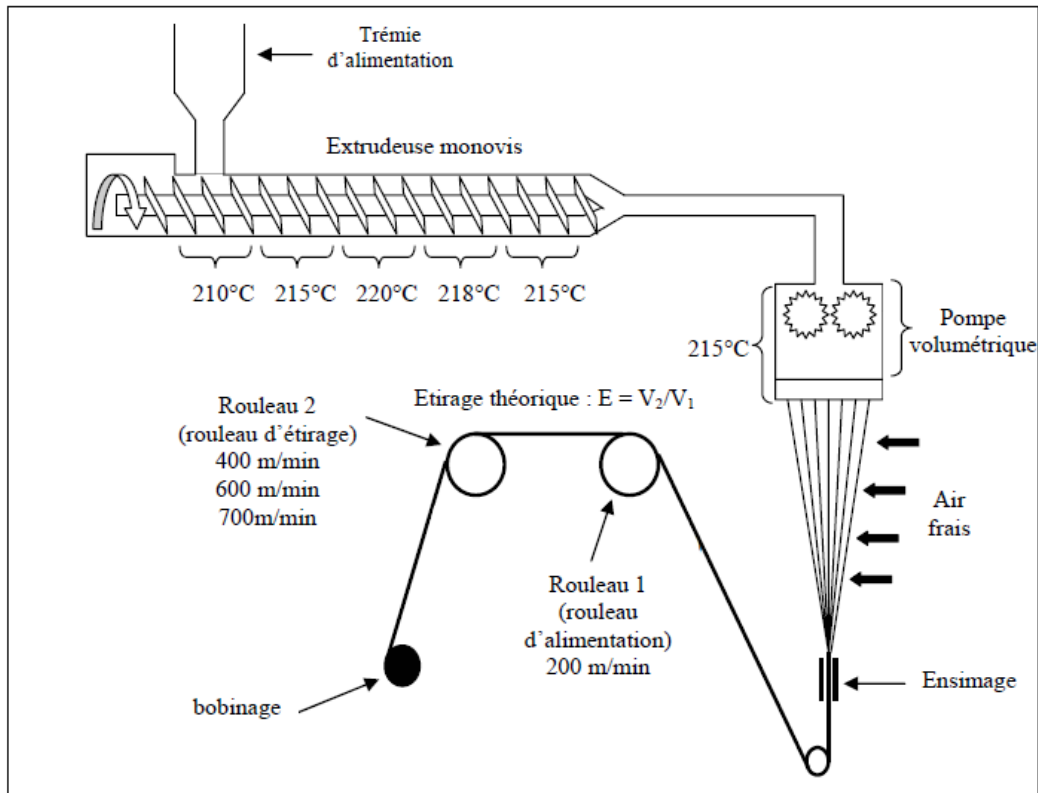


Figure 20 : Schéma du procédé de filage par voie fondue appelé « filage-étirage »

Les polymères fondus ont un comportement «non newtonien», ce qui fait que le taux de cisaillement n'est pas directement proportionnel à la force qui lui est appliquée. Dans ce cas, le comportement obéit à une loi viscoplastique qui se traduit par l'équation :

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

Avec : η désigne la viscosité, K une constante, $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement et $n \leq 1$.

Pour $n = 1$ on se rapporte à un modèle newtonien.

La diminution de viscosité avec l'accroissement du taux de cisaillement est interprétée comme due au désenchevêtrement des chaînes moléculaires.

Un autre type de comportement non newtonien est approximé par le **modèle viscoélastique** qui entraîne notamment le phénomène de gonflement en sortie de filière.

Cela conduit à introduire un nouveau nombre adimensionnel, le **nombre de Deborah** (De) qui est le rapport entre deux temps caractéristiques : $De = (\text{temps de relaxation du polymère fondu}) / (\text{durée de la sollicitation})$. Lorsque De est grand, le comportement est « plutôt élastique ». Dans le cas contraire, le comportement est « plutôt visqueux ».

II.3.3. Filage par « electrospinning »

Le filage par electrospinning (Figure 21) encore dénommé « filage par voie électrostatique » a été développé pour la première fois aux états unis il y a plus de 30 ans déjà.

C'est une technique qui permet, à partir d'une solution polymère peu concentrée, de produire des nappes de filaments nanométriques de très grande surface spécifique. Par contre cette technique ne permet pas de produire des fibres de PLA.

Le principe est simple. Un champ électrique puissant, charge une solution polymère fluide qui est éjectée sous forme de jet liquide, étiré sous l'action des répulsions électrostatiques, jusqu'à former une fibre qui s'étale sur un support de charge opposé.

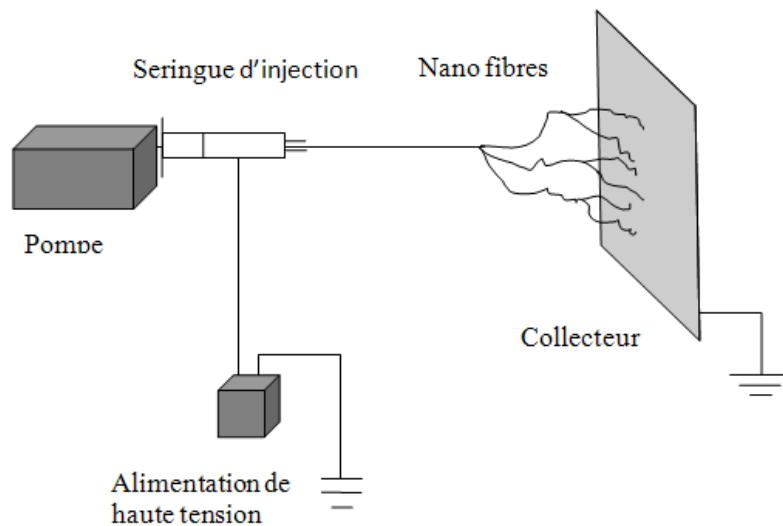


Figure 21 : Filage par electrospinning

II.4. PROPRIETES DES FIBRES PLA

II.4.1. Morphologie

L'acide polylactique est un polymère transparent, rigide à température ambiante. La fibre de PLA a un certain nombre de caractéristiques similaires à la majorité de fibres thermoplastiques. Mais celles dont elle se rapproche le plus reste sans doute les fibres en PET [59]. Les fibres de PLA ont généralement une forme cylindrique et une surface lisse. Mais, la morphologie de la fibre résulte souvent de l'histoire thermomécanique des différents constituants lors des traitements.

II.4.2. Cristallinité

Nombreuses sont les études qui ont été menées sur la cristallinité des PLA. H. Tsuji et Y. Ikada [60] ont démontrés l'influence de la pureté optique sur la croissance des cristaux ainsi que sur la cristallinité du polymère. Rappelons que le PLA est un polyester aliphatique dont l'unité monomère contient un carbone asymétrique. Ceci donne donc lieu à une isomérisation L et D avec le L cristallin et le D amorphe.

La formation des cristallites dépend fortement de la concentration en l'isomère L, mais aussi de la température. La vitesse de formation de ces cristaux est généralement lente, mais sa variation est inversement proportionnelle avec la diminution de la masse moléculaire du polymère [61]. En d'autres termes, pour des mélanges L et D, plus la masse moléculaire du polymère atactique (D) augmente, plus les cristaux croissent de façon désordonnée [62].

Il a également été constaté qu'un mélange ayant une proportion de 1.5 % à 6 % de l'isomère D, fait chuter le degré de cristallinité. Par contre, le mélange racémique des deux inverses optiques, aboutit à une augmentation de la température de fusion d'environ 50°C [60] avec une densité de 1.25 g.cm^{-3} , relativement inférieure à celle des autres polymères naturels. Son indice de réfraction est compris entre 1.35 - 1.45, plus faible que celui du PET.

Sa température de transition vitreuse se situe entre 55°C et 59°C en fonction du mélange D / L. Le point de fusion du polymère cristallin varie entre 159°C à 178°C. La ténacité à la rupture des fibres approche une valeur comprise entre 32 et 36 CN/Tex, et dépend très fortement des conditions de filage. Le tableau 3 présente les propriétés cristallines de différents types de PLA.

Tableau 3 Propriétés cristallines des PLA

PLA	Tg(°)	Tf(°)
L-PLA (M : 50.000) g.mol^{-1}	54	170
L-PLA (M : 100 000) g.mol^{-1}	58	159
L-PLA (M : 300 000) g.mol^{-1}	59	178
D,L-PLA (M : 20 000) g.mol^{-1}	50	-
D,L-PLA (M : 107 000) g.mol^{-1}	51	-
D,L-PLA (M : 550 000) g.mol^{-1}	53	-

II.4.3 Propriétés mécaniques

Les fibres de PLA ont en général de bonnes propriétés mécaniques, et des applications en adéquation avec ces propriétés. L'existence d'une isomérisation au sein du motif monomère permet d'envisager des mélanges qui renforcent la structure de la fibre qui acquiert de ce fait de très bonnes caractéristiques mécaniques. Le tableau 4 présente quelques propriétés mécaniques et physiques du PLA.

Tableau 4 Propriétés mécaniques et physiques des PLA

Caractéristiques physiques et mécaniques du PLA Nature Works® (doc. Nature Works)	
Caractéristiques	PLA (pour tous usages)
Caractéristiques physiques	
Masse volumique (g.cm⁻³)	1.25
Indice de fluidité (MFI) (190 °C ; 2.16 kg) (g / 10 min)	10 à 30
Clarté	Transparent
Caractéristiques mécaniques	
Résistance à la limite élastique (MPa)	48
Allongement (%)	2.5
Résistance en flexion (MPa)	83
Module en flexion (MPa)	3.828

Bien que le polymère ne soit pas inflammable, sa fibre possède néanmoins de bonnes propriétés d'auto extinction. De ce fait elle requiert plus d'oxygène que les fibres textiles classiques pour s'embraser.

II.5. CINETIQUE DE TEINTURE DU PLA PAR DES COLORANTS DISPERSES

Comme pour toute nouvelle fibre, réaliser des opérations d'ennoblissement est très important car elles permettent de valoriser la fibre pour d'autres types d'applications. Teindre la fibre PLA est donc une opération très importante.

Comme dans le cas des PET, ce polyester se teint avec des colorants dispersés, car sa polarité ne lui permet pas d'être teint avec les colorants ioniques classiques. Mais compte tenu de la structure du PLA, le comportement à la teinture, vis-à-vis des colorants dispersés diffère de celui de son homologue le PET. Dans les conditions normales de teinture, les colorants dispersés susceptibles de teindre la fibre PLA sont limités [59, 63-66]. Le paramètre important dont il faut tenir compte pour la teinture est la structure du colorant.

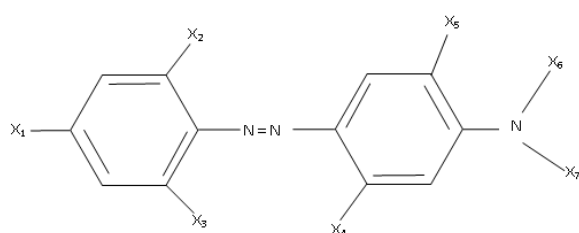
Les premières recherches sur les structures des colorants dispersés compatibles pour la teinture du PLA ont été menées par la compagnie DyStar Co.

II.5.1. Structure

Les colorants dispersés, encore appelés colorants plastosolubles, sont insolubles dans l'eau, mais forment une fine dispersion dans l'eau, ce qui leur vaut l'appellation de **colorants dispersés**. Ils se fixent dans les fibres synthétiques sous forme d'une solution solide, d'où la dénomination de **plastosolubles**.

Plus de 90 % de ces colorants appartiennent à la famille des azoïques et des anthraquinoniques (Figure 22, 23).

➤ Les colorants azoïques

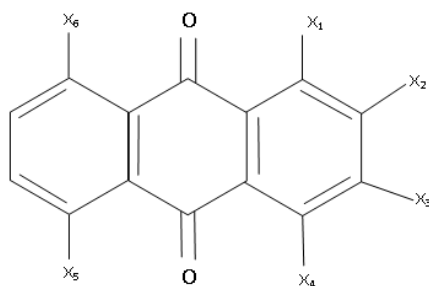


Avec:

- X₁ : H, NO₂
- X₂: H, NO₂, OCH₃, CN, SO₂CH₃, Br, Cl
- X₃: H, NO₂, OCH₃, CN, SO₂CH₃, Br, Cl
- X₄: H, CH₃, OCH₃, C₂H₅, NHCOCH₃, NHCOC₂H₅
- X₅: C₂H₅, OC₂H₅, OC₂H₅
- X₆: H, CH₃, C₂H₅, C₂H₄OH, C₂H₄OH, C₂H₄OCH₃
- X₇: H, CH₃, C₂H₅, C₂H₄OH, C₂H₄OH, C₂H₄OCH₃

Figure 22 : Structure générale des colorants dispersés AZOÏQUES

➤ Les colorants anthraquinoniques



Avec :

- X₁: H, NH₂, OH, NHR
- X₂: H, Br, OC₆H₅, C₆H₅-OC₂H₅, CO-N(C₃H₆OCH₃)-CO
- X₃: H, Br, OC₆H₅, C₆H₅-OC₂H₅, CO-N(C₃H₆OCH₃)-CO
- X₄: H, NH₂, OH, NHR
- X₅: H, NH₂, OH, NHR
- X₆ : H, NH₂, OH, NHR

Figure 23 : Structure générale des colorants dispersés ANTHRAQUINONIQUES

II.5.2. Caractéristiques

Les colorants dispersés sont des substances qui ne possèdent pas de fonctions solubilisantes telles les -SO₃H, -COOH et sont de ce fait hydrophobes. Ces colorants dispersés, dont la taille des particules peut varier entre 0.5 à 2 µm, sont les plus à même de former des dispersions stables en «solution».

Bien qu'ils forment des dispersions dans un solvant, ils n'en sont pas moins solubles. Il a été démontré que certains colorants dispersés possèdent un caractère hydrosoluble, dépendant de la température du bain, de la taille des particules et des groupements greffés à leur structure. Ces groupements sont susceptibles de former des liaisons hydrogène avec des molécules de solvant (H_2O). Il s'agit en l'occurrence de $-NH_2$, $-N=N-$, $-O-$, ou NO_2 .

Il peut arriver lors d'un processus de teinture que la finesse des particules de colorant diminue dans le bain et entraîne au final un mauvais unisson ou une mauvaise solidité du colorant sur la fibre.

II.5.3. Dispersion

La dispersion peut être définie comme un système multiphase dans lequel une substance est finement divisée dans un autre milieu (milieu dispersant). La dispersion permet d'obtenir une répartition homogène des particules dispersées sans toutefois que celles-ci soient visibles à l'œil nu, laissant ainsi apparaître le maximum de coloration des pigments. La dispersion est très souvent parasitée par la formation d'agglomérats et nécessite donc des forces de Van der Waals et électrostatiques conséquentes. La majeure partie de colorants commerciaux sont constitués en grande partie d'adjuvants, dont les agents dispersants amphiphiles, qui permettent de faire la jonction entre les particules de colorant et le solvant, facilitant ainsi le mouillage du polymère. Les dispersants existent sous différentes classes. On peut citer les polysulfones et les polyphosphates.

La stabilité d'une dispersion de colorants est liée à certains facteurs :

- La Concentration du colorant dans le bain
- La température de teinture
- Le temps de teinture
- La présence de tensioactifs
- Le pH

On pourrait considérer comme stable, une dispersion dans laquelle le nombre total de particules ne change pas au cours du temps.

II.5.4. Mécanisme de fixation du colorant sur la fibre

Le processus de teinture s'intéresse à la distribution du colorant entre la solution dispersée et la fibre. Pour ce faire, il est nécessaire d'évaluer dans un premier temps la cinétique de teinture, qui apportera des informations complémentaires sur la vitesse de diffusion du colorant de la solution dispersée vers l'intérieur de la fibre et, dans un second temps, l'équilibre de la réaction à partir de laquelle le bilan final pourra être établi.

II.5.4.1. Equilibre de teinture

Un état d'équilibre est défini par un ensemble de propriétés macroscopiques qui n'évoluent plus avec le temps. Citons entre autre, la température, la pression, la composition du bain de teinture.

L'équilibre de teinture, qui est un état physico-chimique, ne tient pas compte du trajet pris pour l'atteindre mais, une fois atteint, les propriétés le définissant sont des constantes. Toutefois, cet équilibre ne saurait être statique, car bien que les propriétés le définissant soient prises comme constantes, il existe néanmoins un échange entre la solution dispersée et la fibre. Mais la concentration en colorant dans la solution dispersée et sur la fibre demeure constante même si le temps de l'expérience se prolonge. Sur la courbe de cinétique ceci se traduit par un palier horizontal.

II.5.4.1.1. Processus de teinture

Pour trouver une explication au mécanisme de transfert des molécules de colorant vers l'intérieur de la fibre, deux approches ont été proposées.

La première stipule que le colorant, à l'état solide, s'adsorbe à la surface de la matière à partir de laquelle il pénètre dans la fibre via un processus de dissolution ou de diffusion. Des expériences allant dans ce sens ont été réalisées en mélangeant puis en agitant pendant plusieurs jours et à 60°C, de l'acétate et une poudre de colorant à l'état solide. Le constat fait est que la poudre de colorant teint l'acétate, ce qui confirme l'hypothèse de la première approche.

Quant à la seconde approche, elle considère que le colorant est transféré à la fibre par une solution diluée présente autour des particules. Cette théorie s'est très vite avérée être inexacte. Vickerstaff et Waters [67] ont démontrés par le phénomène de dialyse qu'une fibre, placée dans un sac et immergée dans une solution externe au sac pouvait être teinte.

De ces deux approches, il a été admis de penser que, dans un processus de teinture impliquant les colorants dispersés, le colorant dans le bain est présent sous deux formes : *colorant solide et colorant en solution*.

Le mécanisme de fixation du colorant sur la fibre, correspond plus concrètement à un processus de transfert de matière dispersée, de son solvant vers un support (polymère). Ce mécanisme s'opère en plusieurs étapes :

- (1) La mise en solution et dissolution d'une partie du colorant dans le bain de teinture
- (2) La diffusion du colorant via la solution de dispersion, vers la surface de la fibre.
- (3) L'adsorption (fixation) du colorant à la surface de la fibre
- (4) La diffusion du colorant de la surface de la fibre vers le centre de celle-ci

La figure 24 présente les étapes du mécanisme de fixation du colorant sur la fibre.

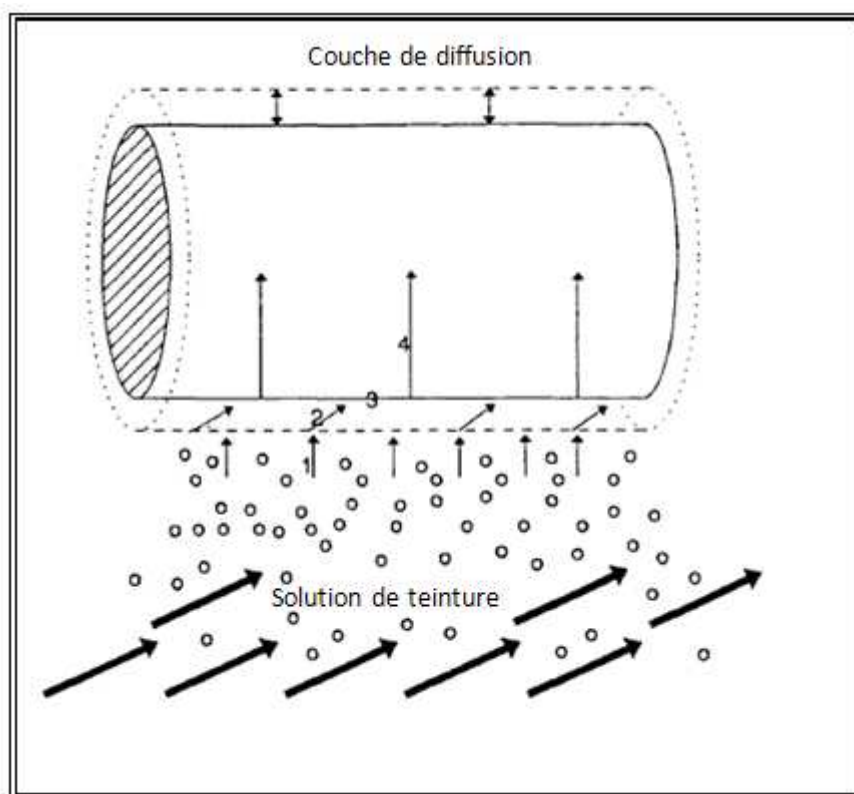


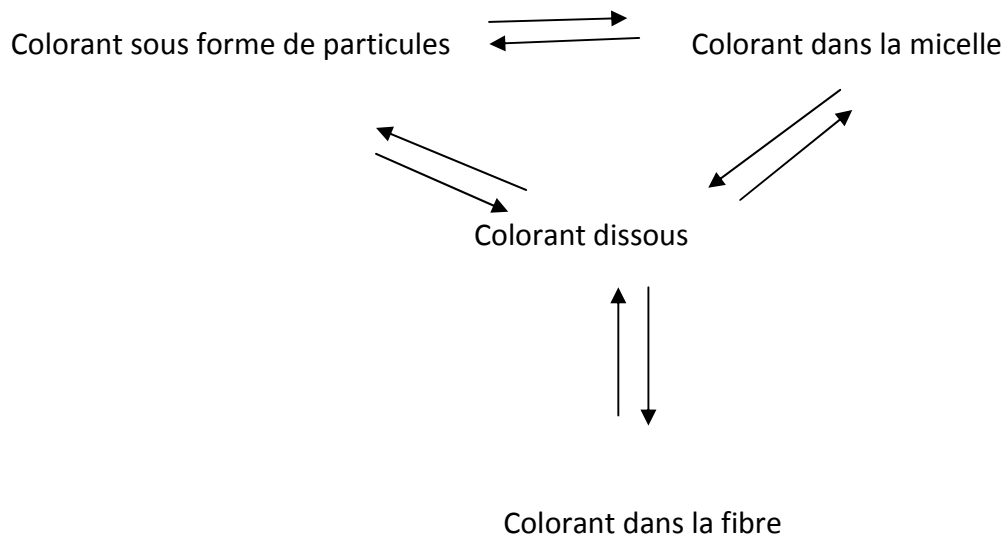
Figure 24 : Représentation schématique de la teinture du polyester par les colorants dispersés

La taille des particules ainsi que la forme des cristallites des colorants sont des paramètres qui ont une forte influence sur la solubilité et la vitesse de dissolution du colorant. De ce fait plus les particules du colorant seront petites meilleure sera leur dissolution car elles offrent une plus grande surface de contact avec l'eau.

II.5.4.1.2.Processus de diffusion du colorant

Les agents dispersants interagissent avec les particules de colorant en suspension dans l'eau. Il se crée donc des micelles permettant au colorant de passer de l'état de particule vers un état où il est dissout en solution. Le colorant peut donc exister en équilibre sous les trois formes suivantes :

- Colorant dissous
- Colorants dans la micelle
- Colorant sous forme de particules



Le colorant présent dans la micelle joue un peu le rôle de «réservoir». Aussitôt que le colorant est adsorbé par la fibre, le colorant présent dans la micelle s’injecte automatiquement dans la solution dispersée.

Les deux premières étapes du mécanisme d’adsorption du colorant sur la fibre sont souvent peu considérées vu qu’elles sont très rapides et ne peuvent donc pas être suivies. Ceci étant, la cinétique de teinture repose alors sur l’étude de la diffusion du colorant de la surface de la fibre vers le centre de cette dernière.

La vitesse de dissolution du colorant, la température de teinture ainsi que la composition de ce colorant seront des paramètres qui influenceront la cinétique de teinture. Pour ce faire, la 1^{ère} loi de FICK, régie par l’Equation 3, nous permet de décrire ce phénomène.

$$J_A = \frac{\partial S}{\partial t} = -D \frac{\partial C}{\partial X} \quad (3)$$

Avec:

J_A = flux de colorant (quantité de colorant A (∂S) traversant la surface (S) par unité de temps (∂t))

$\frac{\partial C}{\partial X}$ = Gradient de concentration du colorant (A)

D = Coefficient de diffusion du colorant (A) dans le milieu (B)

Le calcul du coefficient de diffusion par cette équation, dépendra de la quantité de colorant absorbée, mais tiendra compte aussi d'agents dispersants qui ne diffusent pas. L'étude cinétique de la fixation des colorants pourrait donc être suivie par calcul du coefficient de diffusion.

Cependant tel n'est pas vraiment le cas. Car certains paramètres influencent, de façon non négligeable la cinétique de teinture. Citons entre autre la solubilité des particules de colorant qui varie avec la taille. Comme nous l'avons dit précédemment, plus fines seront les particules de colorant, meilleure sera leur solubilité. Ainsi, si on a un colorant difficilement solubilisable, sa vitesse de passage de sa forme cristalline à la forme moléculaire n'est pas négligeable. La détermination du coefficient de diffusion n'intègre pas toutes les étapes du processus de teinture. De plus, le colorant se fixe préférentiellement sur les zones amorphes de la fibre. Il doit donc se frayer un chemin à travers les régions cristallines afin d'atteindre la phase amorphe.

De ce fait il est assez difficile de s'accorder sur un mécanisme de diffusion. Plusieurs théories ont été élaborées en vue d'apporter une lumière sur le sujet [67]. Nous présenterons ici deux des modèles les plus connus à savoir le modèle des pores et la théorie du volume libre.

II.5.4.2.Modèle des pores

Le modèle des pores présente la fibre comme un réseau constitué de pores interconnectés. Ces pores, une fois remplis d'eau favorisent la diffusion et l'adsorption du colorant à leur surface [68]. Ce modèle est intéressant car il permet d'expliquer le phénomène de diffusion dans les fibres hydrophobes qui gonflent lorsqu'elles sont immergées dans une solution aqueuse.

Cependant, ce modèle reste limité car il ne tient pas compte de la température de transition vitreuse du polymère qui a une influence non négligeable sur la diffusion. De plus, le modèle suppose une circulation parfaite du colorant dans des pores de forme circulaires. Ce qui est loin d'être le cas.

Ce modèle semble peu approprié pour expliquer la diffusion du colorant, notamment pour les fibres polyesters qui sont hydrophobes, absorbant très peu d'eau, et donc ne pouvant pas posséder de canaux pour véhiculer le colorant à travers la fibre.

Une autre théorie pourrait permettre d'expliquer ce phénomène, c'est la théorie du volume libre.

II.5.4.3. La théorie du volume libre

- **La théorie du volume libre**

L'espace inoccupé dans les fibres synthétiques est basé sur le concept du « volume libre ». Il se définit comme étant le volume inoccupé par les atomes de constitution. Cette théorie permet d'expliquer la diffusion du colorant dans les zones amorphes du polymère et ce à des températures supérieures à la température de transition vitreuse.

Dans cette théorie, le colorant se dépose à la surface de la fibre et aussitôt que l'énergie thermique nécessaire pour sa diffusion est fournie au système, le colorant peut ainsi diffuser dans la fibre. Ce mécanisme a besoin d'un volume libre créé par l'agitation des chaînes moléculaires du polymère à l'intérieur de la fibre. Le mouvement des chaînes doit être suffisamment important par rapport aux forces inter chaînes afin de créer le volume libre nécessaire à la fixation d'une molécule de colorant. On parlera donc d'énergie d'activation. Cette énergie se définit comme étant l'énergie requise pour la création d'un volume libre. Cette énergie est très importante en dessous de la température de transition vitreuse, vu que le mouvement des chaînes est quasi nul et diminue avec l'augmentation de la température. Lorsqu'on atteint la température de transition vitreuse du polymère, les chaînes commencent à bouger et créer des espaces qui vont permettre d'augmenter le mouvement des autres chaînes. Ces segments vont donc influencer les propriétés viscoélastiques des polymères.

Williams, Landel et Ferry [69] ont établis une équation qui permet de décrire la variation des propriétés viscoélastiques des polymères en fonction de la température. Ils ont étudié le cas du PMMA et démontré à travers l'équation 4, le lien entre la variation des coefficients de diffusion des n-alkyl acétates et les propriétés viscoélastiques.

$$\log \frac{D_T}{D_{T_g}} = \log \frac{\eta_{T_g}}{\eta_T} = \log \frac{1}{a_T} \quad (4)$$

Avec :

D_T : Coefficient de diffusion à la température T

η : Valeur de la propriété du polymère à étudier en rapport avec la mobilité des segments de chaînes à la température T

T_g : Température de transition vitreuse du polymère

a_T : Facteur de translation de l'équation de Williams, Landel et Ferry

Cette équation, également appelée équation de WLF peut se mettre sous la forme suivante :

$$\log a_T = \frac{-A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (5)$$

Avec A et B des constantes.

Cette relation est valable dans un intervalle de température donné :

$$T_g < T < T_g + 100$$

II.5.4.4. La théorie de BUECHE - La théorie de CHOMPFF

La relation entre propriétés physiques des polymères et la diffusion du colorant a également été développée par deux autres théories :

- **La théorie de BUECHE (1962)**

Encore appelée modèle des cavités, elle fait appel au concept des sauts d'une position d'équilibre à une autre, permettant la formation d'un site vacant. Cette théorie permet de montrer qu'avec l'élévation de la température, la fréquence des sauts augmente.

- **La théorie de CHOMPFF(1971)**

La théorie de CHOMPFF explique les variations de la température de transition vitreuse avec la structure, en s'appuyant sur le concept du volume libre.

Une autre théorie développée par HORI, SATO et SHIMIZU [70] combine le modèle des pores à celui du volume libre. Ils ont mené une étude sur la teinture du polyester par un colorant dispersé et ont démontré que le coefficient de diffusion était influencé par des paramètres tels que l'affinité du colorant, le gonflement de la fibre, la variation de l'enthalpie nécessaire à la création d'un volume libre, et la température de transition vitreuse. Ces paramètres sont liés par l'équation :

$$\ln D_f = \ln \frac{\phi_o \delta^2}{6} + \ln \frac{\theta}{\tau} - \ln K - \frac{\Delta H_H}{RT} - \frac{A * B}{B + (T - T_g)} \quad (6)$$

Avec :

ϕ_o : Fréquence de saut

δ : Distance de saut

θ : Volume des pores

τ : Facteur de tortuosité du réseau des pores

K : Coefficient de partage

ΔH_H : Changement d'enthalpie nécessaire pour créer un vide

A, B : Constance de l'équation WFL

II.5.5.Détermination du coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion dépend des conditions dans lesquelles s'effectuent les mesures : *stationnaires* ou *non stationnaires*.

II.5.5.1.Diffusion dans les conditions stationnaires.

Dans cette méthode qui s'applique à la diffusion à travers un film fin, une expérience est réalisée en plaçant de part et d'autre d'un film mince, deux solutions dont une seule contient du colorant. Le colorant diffuse à travers le film et il est possible de calculer la vitesse de diffusion du colorant de la solution colorante vers la solution sans colorant. Le colorant diffuse à une vitesse qui devient constante au bout d'un certain temps, qui correspond au temps de décalage mis pour atteindre l'état stationnaire. Le coefficient de diffusion est donc calculé à partir de ce temps, et dépend de l'épaisseur du film.

$$D = \frac{l^2}{6 * t_1} \quad (7)$$

Avec :

t_1 : Décalage

l : épaisseur du film

II.5.5.2.Diffusion dans les conditions non stationnaires

La diffusion en mode non stationnaire est la plus fréquente notamment en ce qui concerne la teinture des fibres textiles. Lors d'un processus de teinture d'une fibre textile, la fixation du colorant dépend du temps, mais aussi de la distance par rapport à la surface de séparation entre le bain de teinture et la fibre.

Dans cette méthode le coefficient de diffusion (D), est déterminé expérimentalement.

Au cours d'une opération de teinture à température constante, la quantité de colorant absorbée par la fibre est déterminée indirectement à des intervalles de temps réguliers.

En effet, la quantité de colorant absorbée par la fibre est déterminée par la différence entre la concentration en colorant de la solution de départ, et la concentration de la solution résiduelle après teinture.

La voie directe consisterait à déterminer, par extraction dans un solvant adéquat, la quantité de colorant fixée sur la fibre. La quantité (gramme) de colorant absorbée par (kilogramme) d'échantillon de fibre représente la cinétique d'absorption. Elle s'évalue également en pourcentage d'épuisement par rapport à la quantité de colorant initiale, ou par le rapport M_t/M_∞ avec M_t la quantité de colorant absorbée pendant un temps « t », et M_∞ la quantité maximale de colorant absorbée par la fibre à l'équilibre.

II.5.5.3.Couche de séparation lors de la diffusion

L'agitation influence la diffusion du colorant dans les fibres. En effet une agitation importante du bain de teinture va engendrer une augmentation de la vitesse de diffusion du colorant à la surface de la fibre.

Lorsque la vitesse d'agitation du bain est insuffisante une couche de séparation d'épaisseur (δ_D) se forme à la surface de la fibre. Dans cette zone de séparation, il existe un gradient de concentration dans lequel la concentration en colorant varie de la phase aqueuse (C), à la concentration en colorant sur la surface de la fibre (C').

Le gradient de concentration à l'intérieur de cette couche est supposé linéaire (conditions stationnaires). Dans ce cas précis le coefficient de diffusion (D_s) est déterminé par application de la première loi de FICK.

Par contre la diffusion du colorant de concentration C^* à travers la fibre se fait par un gradient de concentration non linéaire et est régie par des conditions « non stationnaires » et décrite par la deuxième loi de FICK.

L'équilibre du système permet l'obtention d'un paramètre L en présence d'une couche de séparation. La vitesse de diffusion de la fibre sera donc fonction du paramètre L proportionnel au rapport D_s / D_f et défini par la relation :

$$L = \frac{D_s * r}{D_f * \delta_D * K} \quad (8)$$

Avec D_s et D_f : Respectivement les coefficients de diffusion du colorant dans le milieu aqueux et dans le substrat.

K : Coefficient de partage

δ_D : Epaisseur de la couche de séparation

r : Rayon de la fibre.

II.5.6. Systèmes de teinture

Il existe différents types de bain dépendant de l'état du colorant présent dans la solution.

II.5.6.1. Le bain de teinture infini

Ce type de bain possède une solution saturée en colorant durant tout le processus de teinture. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Le colorant sous forme de particules est constamment en excès
- La concentration en colorant dissoute est constante pendant toute la teinture.
- La concentration en colorant à la surface de la fibre reste inchangée.

Ce type de bain existe à condition que :

$$C_0 \geq C_{sat} [1 + (1/\alpha)] \quad (9)$$

Où : C_0 représente la concentration initiale en colorant dispersé (colorant dissous +colorant sous forme de particules)

C_{sat} : Solubilité de saturation du colorant dans le milieu aqueux

α est défini par :

$$\alpha = \frac{1 - E_{\infty}}{E_{\infty}} \quad (10)$$

et

$$E_{\infty} = \frac{C_0 - C_{\infty}}{C_0} \quad (11)$$

Avec :

E_{∞} : Epuisement à l'équilibre

C_{∞} : Concentration en colorant à l'équilibre.

α peut aussi être défini par :

$$\alpha = \frac{Q}{K_{\infty}} \quad (12)$$

Avec Q le rapport de bain et K_{∞} le coefficient de partage

II.5.6.2.Le bain de teinture fini

Dans ce système la solution colorante est insaturée dès le démarrage de la teinture. On aura donc :

- Tout le colorant présent en solution se trouve sous forme dissoute
- La concentration en colorant dissous diminue tout au long de la teinture
- La concentration en colorant à la surface de la fibre diminue elle aussi.

Ce bain existe à condition que :

$$C_0 \leq C_{sat} \quad (13)$$

II.5.6.3. Le bain de teinture de transition

La solution de teinture colorante est saturée en début de teinture mais diminue au cours de la teinture. Dans ce cas, lors de la diffusion du colorant, la concentration du colorant à la surface de la fibre est constante en présence d'un excès de colorant solide. Puis la concentration en excès dans le bain de teinture diminue jusqu'à la fin de la teinture (une fois qu'une partie se fixe sur la fibre).

Cette situation est valable dans si :

$$C_{sat} < C_0 < C_{sat} [1 + (1/\alpha)] \quad (14)$$

Ce type de bain dépendra de la concentration initiale en colorant dans le bain (C_0), de la solubilité de saturation du colorant dans le bain et du coefficient de partage.

II.5.6.4. Equations de diffusion

Les équations de diffusion sont obtenues à partir de la deuxième loi de FICK. Elles sont représentées par le rapport M_t / M_∞ en fonction du temps, du rayon de la fibre, et du coefficient de diffusion.

- **Equation de bain infini**

Dans un bain infini, si les conditions de teinture favorisent une vitesse d'agitation du bain de teinture suffisamment élevée, sans toutefois former une couche de séparation à la surface de la fibre, on applique l'équation de HILL.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\beta_n^2} \exp\left(-\beta_n^2 \left(D_f t / r^2\right)\right) \quad (15)$$

Avec :

M_t : Concentration en colorant dans la fibre au temps t.

M_∞ : Concentration à l'équilibre

D_f : Coefficient de diffusion du colorant dans la fibre ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

t : Temps de teinture (s)

r : Rayon de la fibre (cm)

β_n : racines positives non nulles de l'équation : $J_0(\beta_n) = 0$, où J_0 est une fonction de Bessel à l'ordre 0.

L'équation de HILL se base sur les hypothèses suivantes :

- ★ La fibre est cylindrique, de longueur infinie, stable et homogène
- ★ Le coefficient de diffusion est constant et indépendant de la concentration
- ★ L'isotherme de sorption est linéaire
- ★ Il n'existe aucune couche de séparation à la surface de la fibre.

Si, par contre, le système de bain infini présente une vitesse de circulation du bain peu élevée, il se forme alors une couche de séparation à la surface de la fibre dont il faudra tenir compte. Dans ce cas, c'est l'équation de NEWMAN qui est appliquée :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \exp\left(-\beta_n^2 \left(D_f t / r^2\right)\right)}{\beta_n^2 (1 + \beta_n^2 / L^2)} \quad (16)$$

Où : β_n : racines positives non nulles de l'équation : $\beta_n J_1(\beta_n) - L J_0(\beta_n) = 0$

J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1

Lorsque la vitesse d'écoulement est élevée, l'épaisseur de la couche de diffusion s'approche de zéro et L tend vers l'infini. Dans ces conditions, cette équation est équivalente à l'équation de HILL.

- **Equation de bain fini**

Dans un bain fini la concentration en colorant dans le bain s'épuise au fur et à mesure que la diffusion s'effectue, mais la quantité totale de colorant dissoute dans le bain et fixée sur la fibre reste constante. Le processus de teinture dans le cas des bains finis est traduit mathématiquement par les équations de WILSON et CRANK :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)\exp(-q_n^2(D_f t / r^2))}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \quad (17)$$

Où q_n : représente les racines positives de l'équation : $\alpha q_n J_0(q_n) + 2 J_1(q_n) = 0$

Quand l'épuisement du bain est très élevé, l'équation de WILSON possède un nombre de paramètres très élevé à sommer pour les petites valeurs de $D_f t / r^2$.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4(1+\alpha)(1 - \exp(X^2) \operatorname{erfc}(X))}{4 + \alpha} \quad (18)$$

Avec **erfc** le complément de la fonction d'erreur et **X** correspondant à :

$$X = 2 \left(1 + \frac{\alpha}{4} \right) \frac{\sqrt{D_f t / r^2}}{\alpha} \quad (19)$$

Dans le cas des systèmes de teinture à faible agitation, où une couche de séparation se développe à la surface de la fibre, il n'existe aucune équation de bords finis semblable à celle NEWMAN dans le cas des bords infinis et qui tienne compte de la couche de séparation.

La méthode proposée par ETTERS consiste à déterminer la valeur de $(D_f t / r^2)$ pour un bain infini « $(D_f t / r^2)_0$ » correspondant à chaque valeur de Mt / M_∞ pour une valeur donnée de $\alpha = X$ et une valeur donnée de $L = y$

$$(D_f t / r^2)_0 = (D_f t / r^2)_1 + [(D_f t / r^2)_2 - (D_f t / r^2)_3] \quad (20)$$

Avec :

$(D_f t / r^2)_1$ calculée à partir de l'équation de WILLSON et CRANK, pour $\alpha = X$ quand L tend vers l'infini

$(D_f t / r^2)_2$ obtenu à partir de l'équation de NEWMAN pour $L = Y$ et $\alpha = \infty$

$(D_f t / r^2)_3$ calculé à partir de l'équation de HILL pour $\alpha = \infty$ et $L = \infty$

II.5.6.4.3. Equation de bain de transition

Le bain de transition représente un système dans lequel le passage du bain de teinture infini vers un bain de teinture fini est possible. Cette transition a lieu lorsque qu'une certaine valeur de Mt/M_∞ est atteinte.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{C_0 - C_{sat}}{C_0 E_\infty} \quad (21)$$

L'équation de HILL est appliquée lorsque le rapport Mt/M_∞ décroît et devient inférieur à la valeur de transition. Par contre si le rapport Mt/M_∞ est supérieur à la transition, c'est l'équation de WILSON qui est appliquée.

II.5.7. Paramètres de solubilité

La notion de paramètre de solubilité tend à expliquer l'affinité de certains colorants sur les fibres de PLA. Ceci permettra dans la suite de proposer des colorants susceptibles de teindre la fibre PLA avec un meilleur taux de sorption. Le paramètre de solubilité caractérise les interactions (forces de dispersions, liaisons hydrogène...) entre molécules chimiques. En règle générale, deux molécules dont les paramètres de solubilités sont proches, ont de bonnes affinités. Lorsqu'elles sont mélangées, elles forment une seule phase homogène.

Les paramètres de solubilité de certains colorants ont été déterminés par David Karst [63] à partir des énergies cohésives des groupes fonctionnels et des volumes molaires à 25°C en se basant sur les paramètres de Small [71].

Cette méthode est dénommée « méthode de contribution des groupes ». Elle permet, avec une certaine exactitude de prédire le pourcentage de sorption d'un colorant de dispersion donné, sur la fibre. L'expression du paramètre de solubilité est calculée expérimentalement par l'Equation (22).

$$\delta = \left(\frac{\sum Ecoh_i}{\sum Vm_i} \right)^{1/2} \quad (22)$$

Avec :

Δ = Paramètre de solubilité de la molécule

$Ecoh_i$ = Energie cohésive pour le groupe fonctionnel i de la molécule

Vm = Volume molaire

D'après le calcul par l'Equation 22, le paramètre de solubilité moyen du PLA serait de 20.2 j cm⁻³ [72].

Pour déterminer les paramètres de solubilité des colorants utilisés, il faut d'abord commencer par calculer le volume molaire ainsi que l'énergie cohésive à 25°C de chaque groupe ou fonction chimique constituant le colorant considéré. Ici, seront comparés les résultats de quatre groupes de chercheurs (Hayes ; Hoftyzer et Van Kkrevelen ; Small ; Hoy) afin d'obtenir une moyenne. Ces résultats sont récapitulés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Paramètre de solubilité du PLA calculé par différents chercheurs

Polymère	$\delta \text{ (J/cm}^3)^{0.5}$
	PLA
<i>Hayes</i>	19.3
<i>Hoflyzer and Van Krevelen</i>	20.2
<i>Small</i>	20.4
<i>Hoy</i>	21.0
Moyenne	20.2

Ainsi, les paramètres de solubilité de certains colorants dispersés ont été déterminés afin de les comparer à celui du PLA, ceci dans le but d'en déterminer la compatibilité (Tableau 6).

Tableau 6 : Estimation du paramètre de solubilité de certains colorants en fonction des valeurs d'énergie de cohésion et du volume molaire

Colorants	$\delta \text{ (J/cm}^3)^{0.5}$
Black 3	21.9
Red 41	22.3
Black 7	23.7
Orange 1	24.1
Violet 12	24.1
Yellow 31	22.3
Yellow 61	22.9
Blue 14	26.9
Violet 6	30.0
Red 4	31.5

Les colorants du tableau 6, dont les paramètres de solubilités ont été déterminées correspondent aux structures présentées sur la Figure 25.

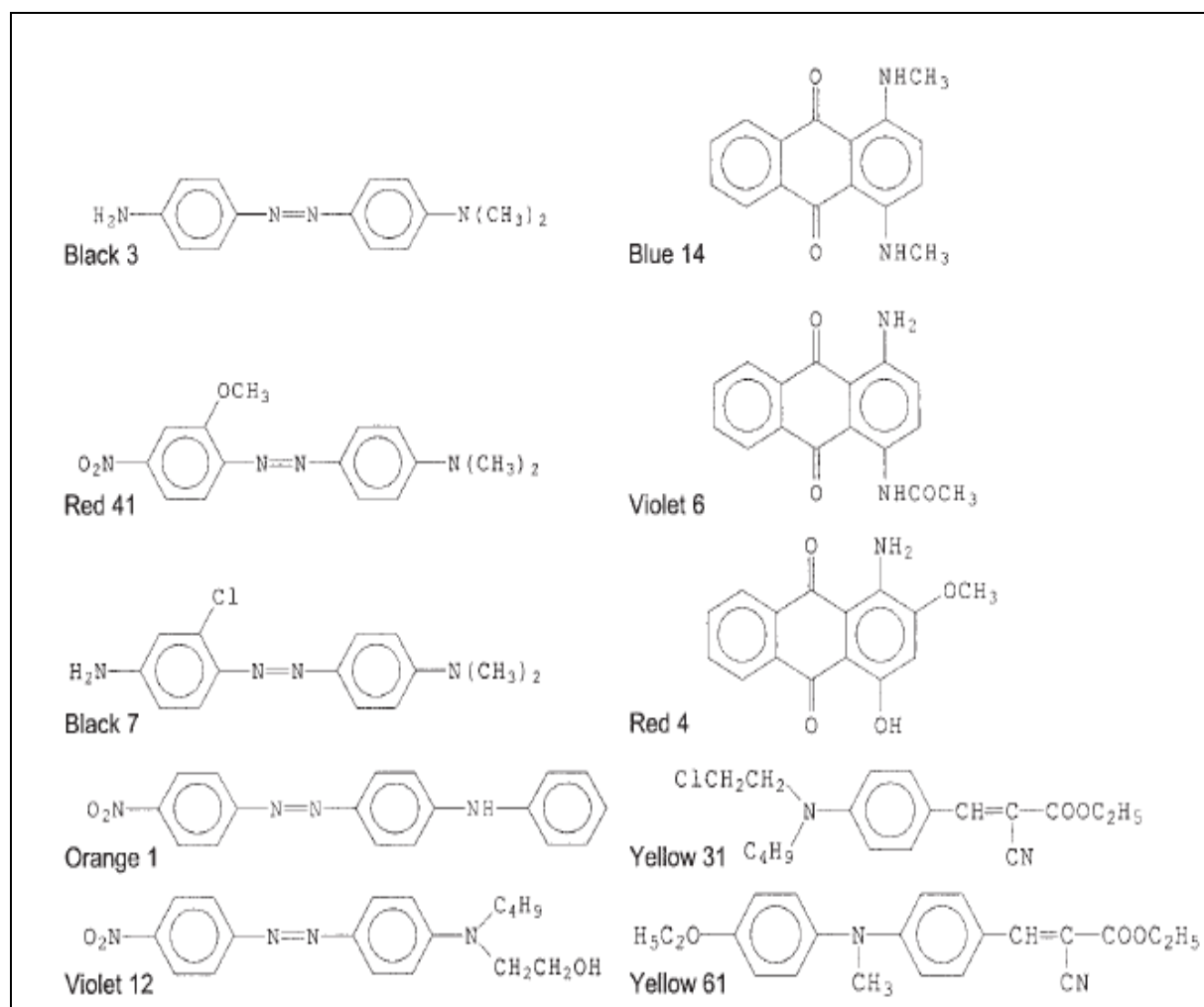


Figure 25 : Formules chimiques de quelques colorants de dispersion.

Les résultats montrent que les colorants dont les paramètres de solubilité sont les plus proches de celui de PLA appartiennent à la famille des AZO, tels le **Black 3** ; **Red 41** ; **Orange 1** et le **Violet 12**.

Par contre les colorants de la famille des ANTHRAQUINONIQUES ont des valeurs paramètres de solubilité un peu plus éloignées de celle du PLA, notamment pour les colorants **Red 4** ; **Violet 6** ; ou **Bleu 14**. Toutefois, c'est la qualité des groupements rattachés à la molécule de colorant qui va influencer sur la valeur de ce paramètre de solubilité. Les groupes qui favoriseront un paramètre de solubilité proche de $20.2 \text{ (j cm}^{-3}\text{)}$ seront : NHR , -NR_2 , -NHCOR , -COR , -OR , -COOR , avec $\text{R} = \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$, ou $\text{-C}_6\text{H}_5$ [63].

Cette approche sera très importante et guidera notre choix de colorant pour réaliser notre étude de cinétique de teinture.

Connaissant le paramètre de solubilité de notre polymère, il est par la suite plus aisé de trouver, parmi les colorants disponibles sur le marché et dans notre laboratoire, un colorant dont la structure se rapprocherait, ou au mieux correspondrait à celle des colorants dont les paramètres de solubilité connus sont proches de celui du PLA (Tableau 7).

Par contre, il est à noter que la seule connaissance du paramètre de solubilité ne permettra pas d'optimiser les conditions de teinture de la fibre PLA.

Tableau 7 : Pourcentage de sorption de quelques colorants sur le PLA, ainsi que les paramètres de solubilité correspondants.

Colorants	% sorption	δ (J/cm ³) ^{0.5}
	PLA	
Red 167	98.4	24.7
Violet 33	98.0	24.1
Blue 356	92.0	23.4
Yellow 42	85.4	24.9
Red 82	79.1	24.4
Blue 79	72.8	24.9
Blue 60	58.4	29.3
Brown 1	51.8	29.2
Blue 56	41.6	38.8
Blue 73	40.4	38.2
Violet 26	35.6	27.7
Blue 3	30.7	29.2
Yellow 82	26.8	24.6
Yellow 64	22.8	31.3
Orange 29	22.1	26.9
Yellow 211	17.6	27.6
Yellow 654	10.9	30.8

Des travaux menés par John SHORE en 1990 sur les colorants dispersés permettent de les classer par couleur et par classe chimique [73].

Tableau 8 : Répartition des colorants dispersés par couleur et classe chimique.

Répartition par couleur (%)									Pourcentage par rapport à la totalité des colorants dispersés
Classe chimique	Jaune	Orange	Rouge	Violet	Bleu	Vert	Marron	Noir	
Azoïque	48	92	73	47	27	30	100	100	59
Anthraquinonique	6	2	25	53	72	65			32
Nitré	16	3							3
Aminocétone	8	2	1		1	5			2
Méthine	14								2
Quinophtalone	4								1
Divers	4	1	1						1

D'après le tableau 8, nous constatons que la plupart des coloris rouge et orange sont obtenus à partir des colorants de la classe des Azoïques, tandis que les Anthraquinoniques permettent d'obtenir plus facilement des coloris vert, bleu ou violet. Cette dernière classe de colorants est plus coûteuse que la première du fait de sa synthèse beaucoup plus complexe. Par ailleurs, la faible taille moléculaire des particules des anthraquinoniques favorise l'obtention des teintes beaucoup plus uniformes.

Sur la base du tableau 7, nous sélectionnerons trois classes de colorants, abondants, disponibles dans le laboratoire (pour une première analyse) et chez des fournisseurs, en l'occurrence CIBA et CLARIANT.

II.5.8. Etude des isothermes d'adsorption.

Une isotherme de sorption représente la variation de concentration en colorant dans la fibre en fonction de la concentration en colorant en solution tout en gardant toutes les autres variables constantes, y compris la température. Cette notion fait également appel à la répartition de colorant entre deux phases que sont la fibre et le bain de teinture.

Il a été démontré qu'il existe trois modèles théoriques d'isothermes qui permettent de décrire le processus de sorption du colorant: LANGMUIR, NERNST, et FREUNDLICH (Figure 26).

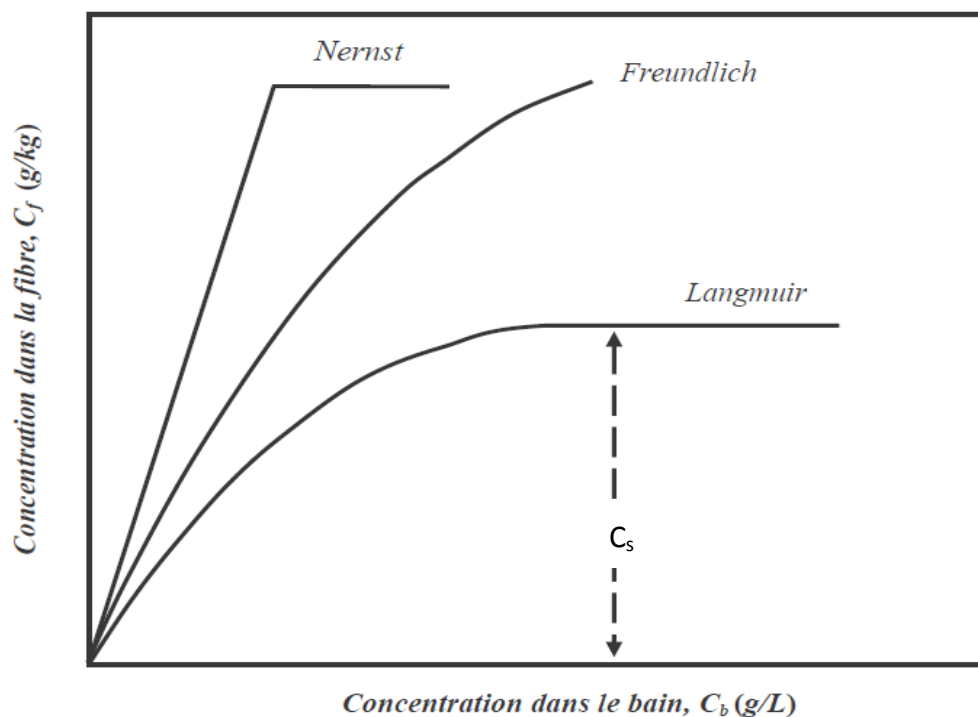


Figure 26 Isothermes d'adsorption

II.5.8.1. Isotherme de Langmuir

Ce type d'isotherme a été dans un premier temps établi pour décrire l'adsorption de substances gazeuses sur des surfaces solides. Actuellement, ce modèle est utile pour la description de l'adsorption de molécules de colorant à la surface de fibres textiles à partir des hypothèses suivantes :

- On suppose que l'adsorption du colorant se fait sur des sites spécifiques supposés identiques et dont le nombre est limité.

- L'adsorption se fait en monocouche (un site pour une seule molécule de colorant)
- La chaleur de sorption est indépendante du nombre de molécules de colorant déjà absorbées.

Selon cette base, la désorption du colorant de la fibre se fera à une vitesse proportionnelle à la concentration du colorant dans la fibre, décrite par :

$$-\frac{dC_f}{dt} = K_1 C_f \quad (23)$$

Le colorant, dans un premier temps va pénétrer dans la fibre à une vitesse qui dépend non seulement de la concentration en colorant dans la solution mais aussi du nombre de sites vacants dans la fibre. La vitesse d'adsorption est donnée par la formule :

$$\frac{dC_f}{dt} = K_2 C_b (C_s - C_f) \quad (24)$$

Avec :

C_s : Concentration du colorant dans la fibre lorsque tous les sites sont occupés

$(C_s - C_f)$: Représente le nombre de sites encore inoccupés par les molécules de colorant.

A l'équilibre, la fibre adsorbe à sa surface, un nombre de molécules de colorants équivalent à celui des molécules résorbées à la surface de cette fibre. On écrit alors :

$$K_1 C_{f\infty} = K_2 C_{b\infty} (C_s - C_{f\infty}) \quad (25)$$

En supposant le rapport $K_1/K_2 = K$, alors :

$$C_{f\infty} = \frac{K C_s C_{b\infty}}{1 + K C_{b\infty}} \quad (26)$$

Afin d'établir ce modèle, il faut supposer que la fibre est uniforme et homogène et que tous les sites d'adsorption ont une énergie potentielle identique. Or la réalité est toute autre. Les fibres ont une surface hétérogène et ceci rend les hypothèses fausses et donc limite l'application de l'isotherme de Langmuir.

II.5.8.2. Isotherme de Freundlich

Les isothermes de Freundlich sont établies sur la base de l'équation suivante :

$$C_{f\infty} = K(C_{b\infty})^a \quad (27)$$

Où **K** est une constante et **a** caractérise le système considéré. Sa valeur est comprise entre 0.5 - 0.8 dépendant de la fibre et du colorant utilisé.

Contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich s'applique pour des surfaces hétérogènes et ne nécessite pas de valeur limite de saturation en colorant de la fibre.

II.5.8.3. Isotherme de Nernst

L'isotherme de Nernst, qui est la plus simple des trois, constitue une simple partition du colorant entre deux phases que sont le bain de teinture et la surface de la fibre. Ce partage est représenté par l'équation 28:

$$C_{f\infty} = KC_{b\infty} \quad (28)$$

K est une mesure de l'affinité du colorant pour la fibre à une température donnée.

Ce type d'équation est habituellement utilisé pour décrire les solutions diluées. L'équation de Nernst reste vraie tant qu'il n'y a pas de concentration en excès dans le bain, Car il se forme des particules insolubles de colorant dans le bain. En d'autres termes, l'équilibre s'établit entre la concentration de colorant sur la fibre et le colorant dissous dans le bain. Donc l'ajout du colorant dans le bain de teinture n'augmente ni la concentration du colorant dissous dans le bain, ni la quantité de colorant fixée sur la fibre ($C_{f\infty}$ = constante).

L'équation de Nernst peut être considérée comme un cas particulier de l'équation de Langmuir dans la mesure où on travaille avec des solutions diluées ($KC_{b\infty}$ négligeable).

II.6. DEGRADATION THERMIQUE DU PLA - CINETIQUE DE DEGRADATION

Le PLA appartient à la famille des polyesters aliphatiques dont la stabilité thermique est limitée [74, 75]. La conséquence directe de cette faible stabilité thermique est la limitation de son utilisation dans certains domaines. Cette instabilité thermique sera accrue en milieu aqueux et à pH élevé.

L'expression « dégradation », implique une ou plusieurs réactions consistant à rompre une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une molécule, ce qui brise souvent cette molécule en plusieurs autres de plus petites tailles. Cette destruction ou altération des propriétés du matériau macromoléculaire, peut être d'origine thermique, photochimique, ou biologique.

Considérant une dégradation thermique, celle-ci peut être définie comme le nombre de coupures de chaînes produites dans un intervalle de temps déterminée. Elle est calculée suivant l'Equation 29 [76] :

$$\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + K_D t \quad (29)$$

Avec :

DP et **DP₀** respectivement les degrés de polymérisation moyen final et initial.

K_D : constante de la vitesse de dégradation.

t : temps.

L'Equation 29 reste valable lorsque la quantité de liaisons rompues est faible, en d'autres termes lorsque $K_D t \ll 1$. Ce type de dégradation inclut des réactions de thermohydrolyse, dépolymérisation cyclique, oligomérisation, transestérification intramoléculaires.

Plusieurs paramètres sont susceptibles d'influencer ce type de dégradation [77]. Nous pouvons citer la masse moléculaire du polymère, la température, le pH, l'humidité [78]. Ces paramètres sont encore plus complexes lorsqu'il s'agit d'une hydrolyse, qui est la voie de dégradation la plus courante pour les esters.

L'hydrolyse est une réaction au cours de laquelle les liaisons (notamment esters) sont rompues sous l'action de molécules d'eau. Ce processus tient compte de la complexité du système solide-liquide, également de l'accessibilité, réactivité ou réaction du polymère, vis-à-vis de l'eau ; entre autre :

- La taille des particules
- La morphologie
- La distribution des masses molaires
- La pureté du polymère et des catalyseurs
- La cristallinité [31, 60, 79-83]

Le mécanisme d'hydrolyse proposé par certains auteurs [22] se compose de deux étapes (Figure 27) :

- La première étape commence par une diffusion de l'eau des zones amorphes du polymère, favorisant des scissions aléatoires des liaisons esters des macromolécules, pour les transformer en oligomères de faibles masses moléculaires. En général, l'hydrolyse s'attaque préférentiellement aux zones amorphes situées entre les parties cristallines du polymère, indépendamment du milieu [79]. Cette étape peut être accélérée par la présence d'acide issu des bouts de chaînes.
- Dans la seconde étape de cette hydrolyse, commence quand la majorité de la phase amorphe est dégradée [84] et s'étend à tout le polymère. L'hydrolyse peut ainsi se poursuivre dans certains cas jusqu'à la conversion totale en monomères de toutes les macromolécules.

Le taux de dégradation est plus élevé à l'intérieur qu'à la surface du polymère à cause des effets d'autocatalyse des groupes acides carboxyliques pris au piège à l'intérieur [85]. En effet, lors de la première étape, les scissions aléatoires produisent un certain nombre de bouts de chaînes acides qui vont à leur tour catalyser la réaction d'hydrolyse [86].

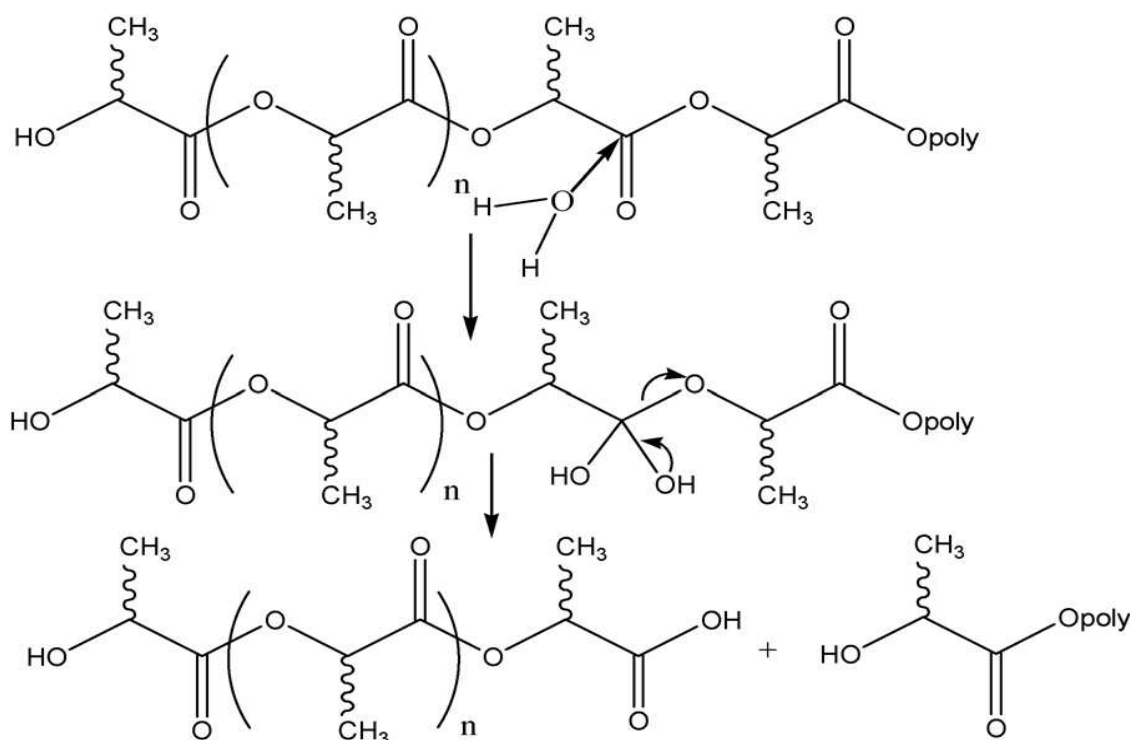


Figure 27 : Mécanisme d'hydrolyse du PLA

II.7. CONCLUSION

La recherche des produits alternatifs aux produits fossiles en l'occurrence le pétrole a permis le développement de nouveaux matériaux dérivés de l'amidon du maïs, de la betterave ou des pommes de terre, dont le PLA fait partie.

Ce polylactique, aliphatique et biodégradable, possède des propriétés mécaniques le rendant susceptible de jouer un rôle analogue à celui du PET. En plus d'avoir les mêmes modes de synthèse et de mise en forme que le PET, il a l'avantage d'être issu de ressources renouvelables à 100 %, et l'existence d'un centre chiral au sein de son monomère permet d'envisager différentes structures macromoléculaires et par ricochet, différentes applications parmi lesquelles le textile et l'habillement.

La fibre PLA, compte tenu de son caractère hydrophobe et de sa structure morphologique ne peut se teindre que par une série limitée de colorants, celle de la classe des colorants dispersés. Le PLA reste cependant une fibre thermiquement instable qui nécessite une caractérisation minutieuse afin de corrélérer les propriétés physico-mécaniques du matériau et les conditions de son utilisation.

PARTIE B :

ETUDES EXPERIEMENTALES

CHAPITRE III :

MATERIELS ET METHODES

INTRODUCTION

L'Acide Polylactique, est un polyester aliphatique dont les fibres trouvent de nombreuses applications dans le textile. Dans notre cas particulier, nous envisageons des applications textiles habillement. La biodégradabilité de ce polymère étant son principal attrait, il n'en demeure pas moins nécessaire qu'il possède de bonnes propriétés mécaniques, intimement liées à la structure cristalline du polymère. Il va sans dire que, cette structure cristalline dépendra de la nature et de la composition de la macromolécule. Rappelons tout de même que le PLA est issu de la polycondensation de l'acide lactique, présent sous deux formes isomériques, L et D. Un polymère constitué essentiellement de l'isomère D apparaîtrait complètement dépourvu de résistance mécanique, tandis qu'un PLA exclusivement à base de l'isomère L serait beaucoup trop cristallin et sans intérêt pour le textile habillement.

L'intérêt de cette fibre, serait qu'elle possède une structure cristalline favorable aux opérations d'anoblissement à des fins textiles précédemment mentionnées, mais également qu'elle soit mécaniquement satisfaisante pour répondre à certaines sollicitation éventuelles. Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques et les méthodes choisies pour caractériser la structure du polymère.

Les techniques qui nous permettront de réaliser nos objectifs sont : la RMN, la MICROELECTROPHOREZE, la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE, la VISCOSIMETRIE, et la DSC.

III.1. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

III.1.1. Introduction

La RMN est une technique d'analyse chimique très pointue et non destructive permettant d'analyser avec une très grande finesse les molécules organiques des matériaux.

Elle permet, dans le cas des polymères, d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur l'échantillon analysé notamment structurales (isomérisation, tacticité, microstructure...) et permet de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent les réactions de polymérisation, avec pour objectif d'établir des relations entre microstructures et propriétés physico mécaniques.

Il faut noter que les propriétés physiques des polymères telles la vitesse de cristallisation ou la dégradation sont directement liées à leur microstructure stéréochimique [87].

L'analyse structurale du PLA par RMN aura pour objectif de décortiquer ses macromolécules et d'apporter des réponses sur la microstructure de ce polymère. Après intégration et identification de tous les pics du spectre RMN, nous déterminerons dans un premier temps la masse moléculaire moyenne du polymère, sa composition, puis dans un second temps, l'agencement (séquençage) des différents monomères constitutifs, duquel découlera la tacticité globale du polymère, ainsi que la proportion respective du L-lactide et D-lactide utilisé pour la polymérisation. Cette étude permettra aussi de comprendre les différentes étapes de la formation du polymère, de déterminer le catalyseur utilisé pour la polycondensation et de prédire la pureté et les propriétés du PLA synthétisé.

III.1.2. Principe

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton est une technique spectroscopique qui se base sur une interaction particulière, celle qui existe entre la composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique que possèdent certains noyaux (moment magnétique nucléaire).

Le principe de la mesure de résonance magnétique nucléaire est de mettre le moment μ en mouvement de précession autour d'un champ B_0 puis de perturber ce mouvement à l'aide d'un deuxième champ magnétique B_1 appliqué pendant un court instant. Cela dévie la trajectoire de μ , mais une fois B_1 disparu, il retrouve son mouvement initial en présence de B_0 seul. Ce retour à l'équilibre s'accompagne d'une émission d'ondes électromagnétiques que l'on peut détecter : c'est le signal mesuré en RMN.

Examinons plus en détail ce qui se passe pendant une expérience de RMN. Pour cela considérons un ensemble de spins nucléaires non-nuls, par exemple les spins d'un groupe de proton, noyau de l'hydrogène, de spin $1/2$.

- On applique un champ magnétique statique B_0 . Tous les moments μ précessent autour de l'axe de B_0 avec une pulsation propre ω_0 . La résultante de l'ensemble des moments est une aimantation M alignée suivant B_0 (Figure 28). On s'intéresse maintenant à cette aimantation résultante M .

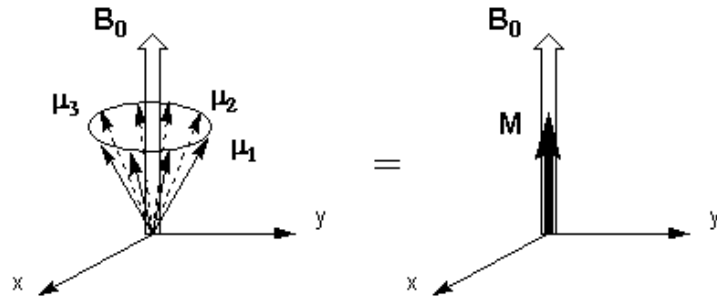


Figure 28 : Equilibre initial de spin soumis à un champ B_0 .

- On applique ensuite un champ B_1 dans une direction perpendiculaire à B_0 . Ce champ n'est pas uniforme mais alternatif de fréquence égale à la fréquence de précession des moments μ autour de B_0 que l'on appelle la fréquence de résonance. Les moments magnétiques subissent maintenant l'action de la résultante $B_0 + B_1$ qui a pour effet de déplacer M autour de l'axe de B_1 (Figure 29).

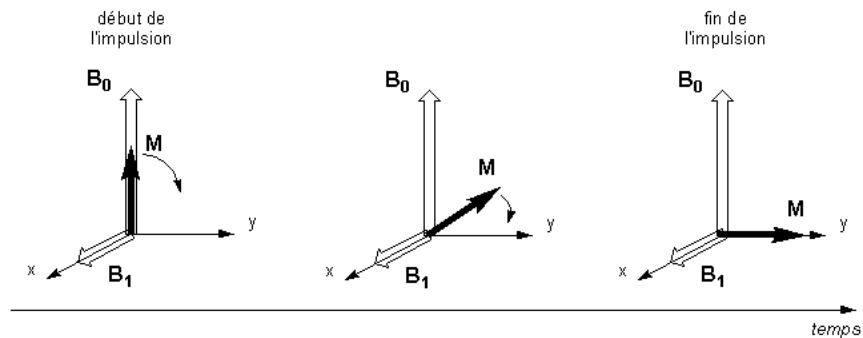


Figure 29 : Impulsion du champ B_1

- Une fois que M a basculé dans le plan perpendiculaire à B_0 , on coupe le champ B_1 . Le système est alors hors-équilibre et l'aimantation M tend à retrouver sa position initiale en présence de B_0 seul.
- On observe un retour à l'équilibre (Figure 30) qui s'accompagne d'une émission d'onde électromagnétique que l'on peut détecter : c'est le signal de RMN.

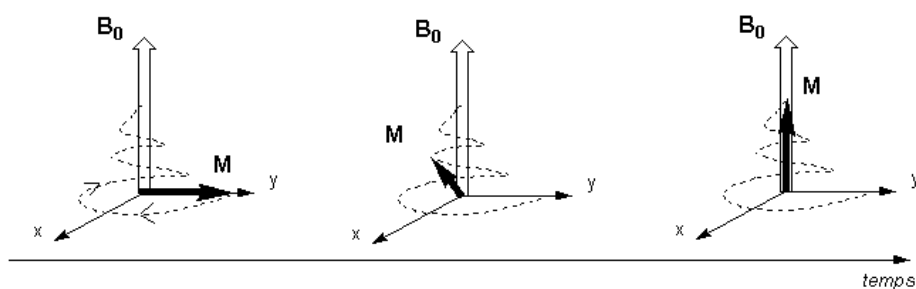


Figure 30 Retour à l'équilibre sous B_0 seul.

Pour que la séquence précédente puisse se dérouler convenablement, les champs magnétiques mis en jeu doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- B_0 doit être très intense. Aujourd'hui, les spectromètres de RMN usuels génèrent un champ entre dix et vingt teslas (de l'ordre de 10^5 fois le champ magnétique terrestre.) Pour obtenir des champs d'une telle intensité, il faut avoir recours à des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide.
- B_1 est un champ radiofréquence alternatif de fréquence égale à la fréquence de précession des moments μ autour de B_0 et de faible intensité (de l'ordre de 10^{-3} T.) Il n'est activé que durant une courte impulsion (de l'ordre de quelques μ s.) Il est généré par l'application d'un courant sinusoïdal dans une bobine d'axe perpendiculaire à B_0 .

III.1.3. Mesure du signal en RMN.

La mesure du signal RMN est étroitement liée au dispositif d'émission de l'impulsion. Le champ B_1 est induit par la circulation d'un courant dans une bobine solénoïde (Figure 31 a.). Lorsque l'on coupe l'impulsion B_1 le système de spin retourne à l'équilibre en produisant un champ électromagnétique qui induit un courant dans cette même bobine (Figure 31 b). Elle sert donc à la fois de système d'émission et de réception.

Ce courant induit est le signal effectivement mesuré.

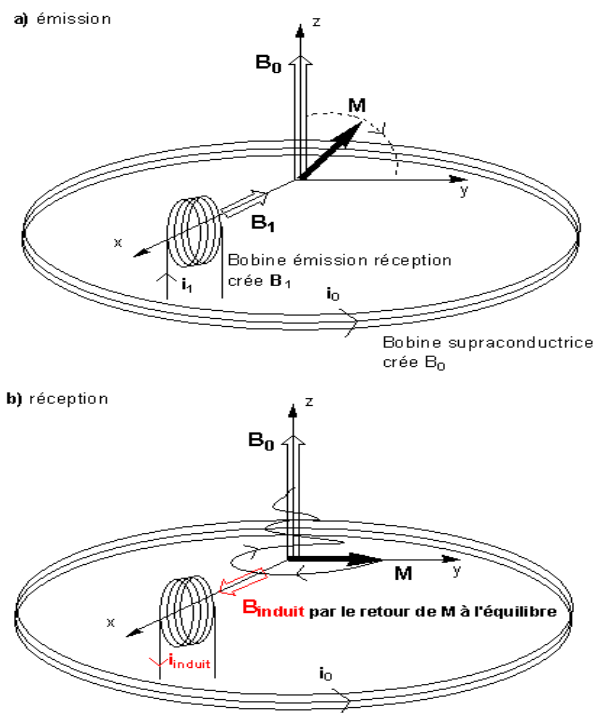


Figure 31 : Emission-Réception du signal.

La courbe qui donne le courant induit en fonction du temps est appelée FID pour Free Induction Decay ou « signal de précession libre » en français. Son allure pour un système élémentaire (un proton isolé) est relativement simple : il s'agit d'une sinusoïde amortie exponentiellement dans le temps (Figure 32 a).

Mais elle se complique très vite avec le nombre de noyaux mis en jeu : on obtient alors une somme de sinusoïdes amorties de caractéristiques différentes et le FID devient ininterprétable (Figure 32 b). Pour pouvoir exploiter la mesure il faut faire appel à une opération mathématique de traitement du signal : la transformée de Fourier qui permet de passer du domaine temporelle au domaine des fréquences.

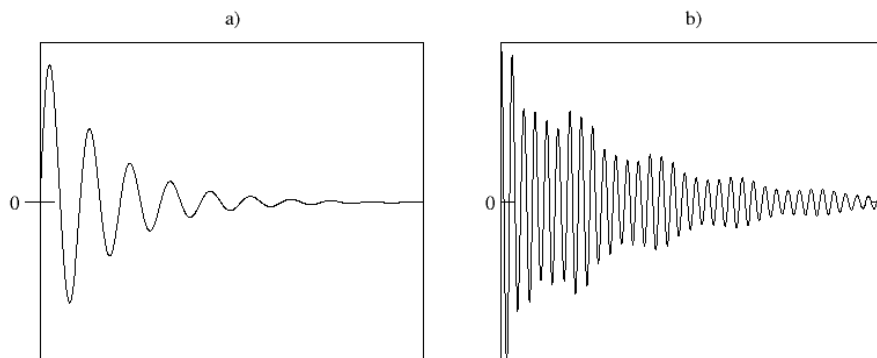


Figure 32 : FID d'un système élémentaire (un proton isolé) a); FID d'un système complexe b).

La transformée de Fourier du FID d'un système complexe permet d'obtenir un spectre de raies dans le domaine des fréquences et donne des informations sur les différentes contributions au signal : chaque pic est centré sur la fréquence d'une contribution et sa surface est proportionnelle à l'amplitude de la contribution (Figure 33).

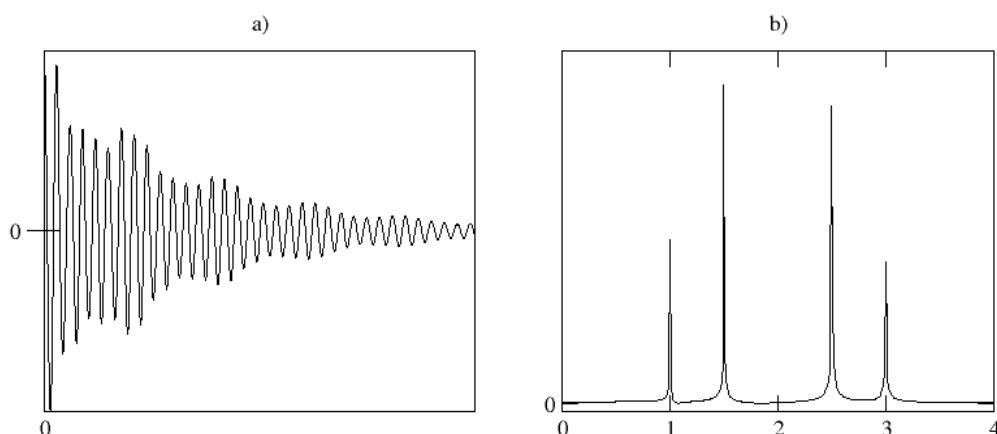


Figure 33 : FID d'un système complexe a) et sa transformée de Fourier b).

III.2. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage encore appelée, «**Differential Scanning Calorimetry**» (DSC) est une des techniques d'analyse thermique les plus utilisées pour la caractérisation de changement d'état, de phase ou de structure des matériaux. Elle permet de déterminer leurs températures de fusion, cristallisation ou transition vitreuse. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Principe :

Lorsqu'un système subit une transformation sous l'effet d'un chauffage ou d'un refroidissement, sa température évolue différemment de celle d'un matériau inerte à la chaleur (la référence). La calorimétrie différentielle, mesure la différence de température (ΔT) qui s'établit entre le matériau qui réagit (l'échantillon) et le matériau inerte (la référence).

Celle-ci est proportionnelle à la chaleur échangée au cours de la réaction (Equation 30).

$$\Delta H = mc_p \Delta T \quad (30)$$

Avec :

ΔH = quantité de chaleur échangée (J),

ΔT = différence de température (K),

C_p = capacité thermique massique ($J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$),

m = masse de l'échantillon ou de la référence (g).

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage est donc capable de mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition.

III.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

III.3.1. Description et Schéma de principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse très largement employée pour l'identification de composés ou pour la détermination la composition d'un échantillon. C'est également une technique très appropriée pour l'étude des modifications de structure due à la dégradation dans les polymères.

D'une façon plus générale, la spectroscopie infrarouge étudie les interactions entre la matière et les radiations électromagnétiques. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouge. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 10 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , le moyen allant approximativement de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , et le proche infrarouge, plus énergétique, allant de 4000 cm^{-1} à 14000 cm^{-1} .

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25 \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

III.3.2. Identification des groupements absorbants en infrarouge

Les radiations infrarouges de fréquences (nombres d'ondes) comprises entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Les fréquences de vibration peuvent être déterminées par la loi de Hook (équation 31):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2 * \pi * C} \sqrt{\frac{f(M_X + M_Y)}{M_X + M_Y}} \quad (31)$$

Avec :

$\bar{\nu}$ = fréquence de vibration (cm^{-1})

C = vitesse de la lumière (cm sec^{-1})

f = constante de force de la liaison (dyne cm^{-1})

M_X et M_Y = masses des atomes X et Y (g)

← force de liaison croissante		
$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{C}$
2150	1650	1200 cm^{-1}
← fréquence croissante		

masse atomique croissante →				
$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$
3000	1200	1100	800	550 cm^{-1}
← fréquence croissante				

Figure 34 : Force de liaison croissante Figure 35 : Masse atomique croissante

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. L'absorption infrarouge par la molécule met en jeu deux types de vibration (Figure 36):

- Vibration d'élongation correspondant à l'étirement d'une liaison A - B, notée ν_{AB}
- Vibration de déformation (ou flexion) correspondant à la variation d'un angle de valence, notée δ_{AB} .

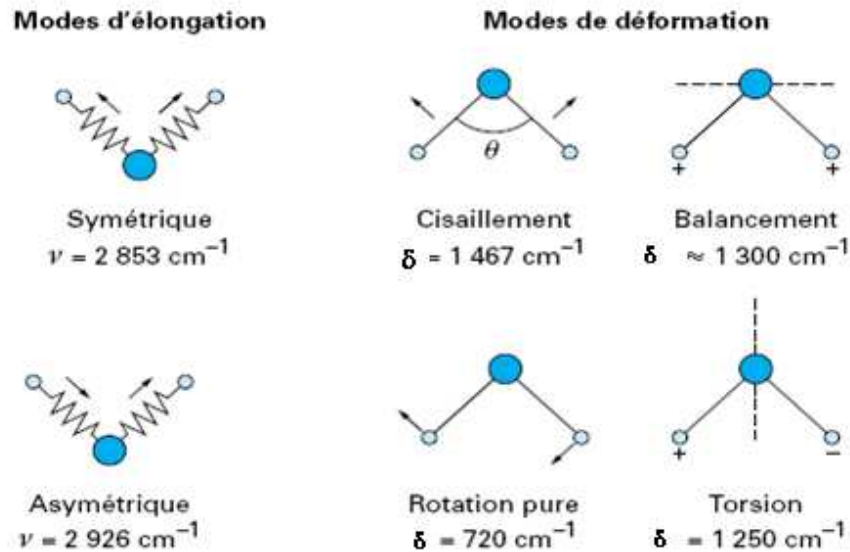


Figure 36 : Vibrations d'élongation et de déformation du méthylène La spectrométrie IRTF.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Aussi, les spectromètres mesurent les nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration. La spectrométrie infrarouge permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

- La structure chimique des macromolécules et la composition du polymère : identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaînes, détermination de la nature et de la concentration des additifs, des défauts de structure, des impuretés;
- Les interactions intra- ou intermoléculaires, la conformation des chaînes, la cristallinité du polymère, l'orientation des macromolécules.

III.4. LA VISCOSIMETRIE

Lorsqu'on soumet un liquide à un écoulement laminaire on peut introduire une grandeur dynamique appelée viscosité absolue. La viscosité d'un fluide se manifeste par sa résistance à la déformation ou bien au glissement relatif de ses couches au cours de l'écoulement d'un fluide visqueux dans un tube capillaire.

Suivant l'hypothèse exprimée pour la première fois par Newton, les forces tangentielles, dans les fluides, dépendent de la nature du fluide considéré et du régime de son écoulement.

La détermination expérimentale de la viscosité constitue actuellement l'une des techniques les plus répandues en chimie macromoléculaire pour caractériser les polymères en solution. Les données expérimentales sont, de plus, très rapidement exploitables. La mise en solution d'un échantillon de polymère s'accompagne, en effet, d'un accroissement très important de la viscosité du solvant, même lorsque le soluté se trouve en faible quantité. La viscosité ainsi obtenue permet de caractériser le polymère en solution par la détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique.

D'après la loi de Poiseuille on a une relation linéaire entre la viscosité d'une solution et le temps d'écoulement d'un volume donné V à travers le capillaire. Le viscosimètre est placé dans un thermostat maintenu à température constante. On mesure le temps d'écoulement d'un volume constant V défini par deux traits de repères (x et y) situés de part et d'autre d'un petit réservoir surmontant le capillaire.

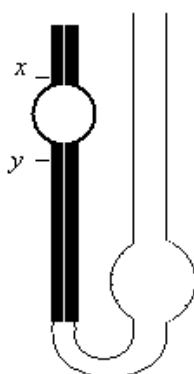


Figure.37 Schéma d'un viscosimètre capillaire.

On relie la viscosité intrinsèque, notée $[\eta]$, à M_v (Masse moléculaire viscosimétrique) par la relation de Mark Houwink :

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (32)$$

où K et α sont des paramètres caractéristiques du système polymère-solvant à une température donnée.

Pour les polymères linéaires flexibles, on peut considérer que $0,5 < \alpha < 0,8$. Si η est la viscosité de la solution macromoléculaire.

Introduisons tout d'abord les notations suivantes : soit η la viscosité du solvant en l'absence de polymère dissous. Soit $\eta_0(c)$ la viscosité de la solution contenant une concentration c de polymère dissous.

- Viscosité relative : c'est le rapport de la viscosité de la solution sur la viscosité du solvant :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_0(c)}{\eta} \quad (33)$$

- Viscosité spécifique : (également sans dimension)

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta_0 - \eta)}{\eta} \quad (34)$$

- Viscosité réduite : il s'agit du rapport de la viscosité spécifique sur la concentration en polymère dissous. La viscosité réduite a donc la dimension de l'inverse d'une concentration.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (35)$$

- Viscosité intrinsèque : notée $[\eta]$, il s'agit de la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro. La viscosité intrinsèque a également la dimension de l'inverse d'une concentration.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (36)$$

- Viscosité inhérente : (dimension de l'inverse d'une concentration)

$$[\eta]_{inh} = \left(\frac{1}{c} \right) \times \ln(\eta_{rel}) \quad (37)$$

Connaissant $[\eta]$, on peut remonter à M , la masse molaire viscosimétrique, puis calculer approximativement le nombre de motifs que possède la macromolécule.

III.5. MICROELECTROPHOREZE

III.5.1. Principe

La plupart des substances acquièrent une charge électrique de surface lorsqu'on les met en contact avec un milieu polaire. Cette charge de surface agit sur la distribution des ions voisins en solution. Ainsi, des ions de charge opposée (appelés contre-ions) sont attirés par la surface et les ions de charge similaire (co-ions) en sont repoussés. Ce phénomène, en plus de l'agitation thermique, conduit à l'établissement de la double couche électrique. Du fait de la neutralité électrique, il doit y avoir un parfait équilibre des charges de part et d'autre de l'interface séparant la double-couche.

La théorie de la double couche électrique donne la distribution des ions et, par conséquent, l'intensité des potentiels électriques qui s'établissent au voisinage de la surface chargée.

III.5.2. Origine de la charge électrique de surface

La charge électrique de surface peut se former suivant différents mécanismes selon la substance considérée:

- *adsorption de protons et d'hydroxydes sur les sites amphotères de surface* dans le cas des oxydes métalliques. Ces ions sont les ions déterminants du potentiel pour ce type de système.
- *formation en solution d'hydroxydes métalliques* se déposant en surface des oxydes métalliques.
- *dissociation et ionisation de groupements de surface* : c'est par ce mécanisme qu'est générée la charge de protéines en solution par dissociation des fonctions carboxyliques et protonation des fonctions amines, de même que pour les latex qui possèdent des fonctions carboxyliques, sulfates et sulfonates à leur surface.
- *Adsorption ionique* : une charge de surface peut être générée par adsorption préférentielle d'ions en solution. En général, en milieu aqueux, les surfaces adoptent très souvent une charge négative en raison de l'adsorption préférentielle des anions au détriment de cations.

C'est une conséquence de l'hydratation moins importante des anions par comparaison aux cations, qui présenteront plus d'affinité pour la phase aqueuse et resteront plus facilement en solution. Si la surface est déjà chargée par ionisation, alors il se produit une adsorption préférentielle des contre-ions, surtout si leur charge est importante.

III.5.3. Structure de la double couche électrique

La double couche électrique décrit l'environnement d'une particule en solution. Elle est globalement composée de deux parties : une première région, adjacente à la surface et contenant les ions adsorbés, et une seconde région dans laquelle les ions sont soumis aux interactions électrostatiques et à l'agitation thermique.

Cette structure de la double couche électrique communément acceptée, a été développée par Stern en 1924. Ce dernier avait adapté des principes énoncés par Von Helmholtz en 1879, Gouy en 1910 et 1917 et Chapman en 1913. Puis Graham a amélioré la théorie en 1947 par des considérations sur la couche de Stern.

III.5.3.1 La théorie de Helmholtz (1879)

Helmholtz considéra la double couche électrique comme un condensateur plan. Il assimila le système à une couche d'épaisseur « δ » égale au diamètre des ions adsorbés. Une diminution linéaire du potentiel électrique est observée, allant de ψ_0 à la surface jusqu'à 0 à la distance « δ » de celle-ci.

La densité de charge de surface s'écrit alors $\sigma_0 = \psi_0 \frac{\epsilon}{\delta}$ où $\frac{\epsilon}{\delta}$ représente la capacité du condensateur. Ces considérations sont représentées sur la Figure 38.

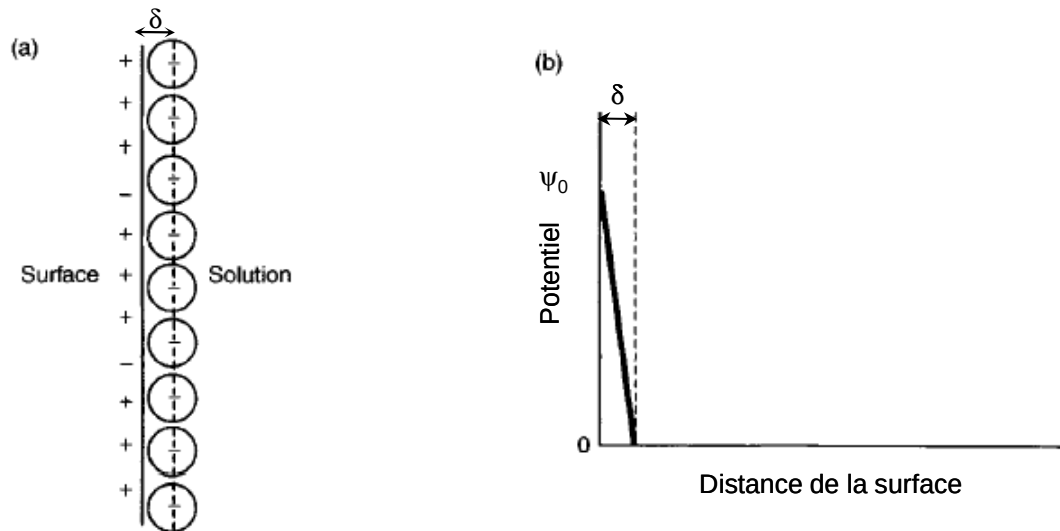


Figure 38 : Représentation schématique du modèle de Helmholtz de la double couche électrique (a) distribution des contreions au voisinage de la surface (b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface.

III.5.3.2 La théorie de Gouy-Chapman

Gouy et Chapman suggérèrent, chacun de leur côté, que l'agitation thermique empêche l'existence d'une double couche électrique compacte comme proposé par le modèle de Helmholtz et que, par conséquent, elle favorise la distribution des ions dans le milieu ambiant. Ainsi, ils postulèrent l'existence d'une atmosphère ionique diffuse. La théorie qu'ils ont élaborée repose sur les données suivantes :

- la surface est supposée plane, infinie et uniformément chargée ;
- les ions en solution sont assimilés à des charges ponctuelles ;
- le solvant est considéré comme un milieu homogène, n'influençant la double couche que par sa constante diélectrique ;
- l'électrolyte est un électrolyte simple.

L'équation de Poisson-Boltzmann permet d'accéder aux profils du potentiel électrique dans la couche diffuse et des concentrations ioniques au delà de la surface chargée qui sont représentés en Figure 39.

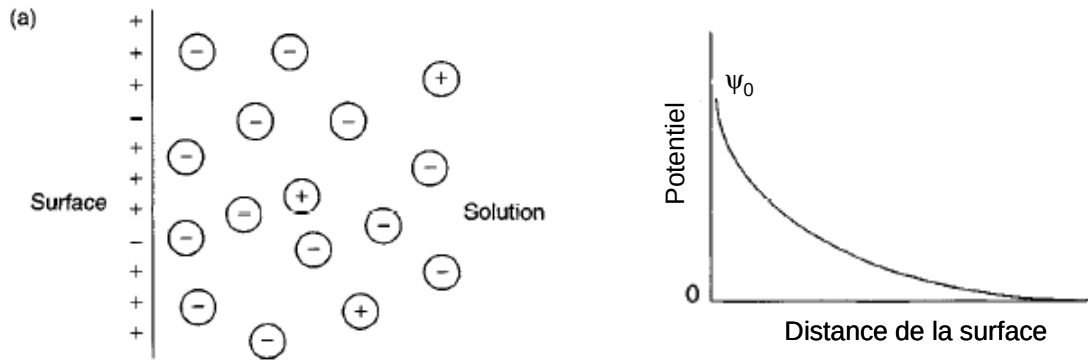


Figure 39 : Représentation schématique du modèle de Gouy-Chapman de la double couche électrique (a) distribution des ions au voisinage de la surface (b) variation du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée.

Ce modèle s'avère inapproprié dans le cas de surfaces présentant une densité de charge élevée ou lorsque l'on est proche de cette surface car ce modèle néglige le diamètre ionique des charges qui sont considérées comme ponctuelles.

III.5.3.3 La théorie de Stern

Stern a proposé une théorie dans laquelle il considère que la plus petite distance à laquelle un ion peut s'approcher de la surface d'un solide est fixée par le rayon de l'ion hydraté. Il considère en surface une couche d'épaisseur « δ » dans laquelle le potentiel électrique varie linéairement de ψ_0 (potentiel de surface) à ψ_δ (potentiel de Stern). À partir de la distance « δ », une distribution statistique du type Gouy-Chapman s'établit. Stern définit ainsi deux parties distinctes : la couche de Stern et la couche diffuse séparées par un plan dit plan de Stern.

Ce modèle a ensuite été affiné par Graham qui reconsidéra la couche de Stern en définissant deux nouveaux plans (modèle dit de triple couche) :

- le plan externe d'Helmholtz (PEH) situé à la distance minimale d'approche des ions solvatés
- le plan interne d'Helmholtz (PIH) situé à la distance minimale d'approche des ions déshydratés et qui correspond à leur rayon.

Généralement, les cations sont plus hydratés que les anions. L'adsorption spécifique par la surface se fera plus facilement pour ces derniers et surviendra lorsque la particule sera chargée positivement. La représentation du modèle de Stern est présentée en **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** 40.

Les difficultés de localisation expérimentale des PEH et PIH font que certains auteurs considèrent un plan moyen β contenant tous les centres des contreions de la couche de Stern

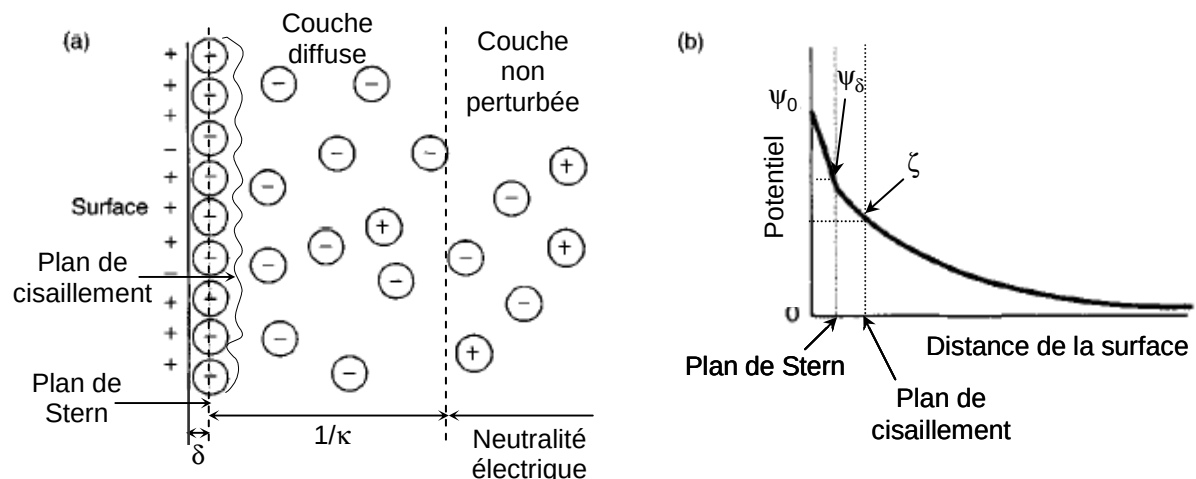


Figure 40 : Représentation simplifiée selon Stern de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance de la surface chargée.

Le traitement mathématique de la partie diffuse de la double couche électrique a abouti au concept d'une épaisseur effective $\lambda = 1/\kappa$. Il s'agit de la longueur de Debye qui correspond à la distance de la surface chargée en solution à laquelle la majeure partie des interactions électriques se produisent. La longueur de Debye est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{4\pi F^2 \sum_i C_i Z_i^2} \quad (38)$$

Où

ϵ_r : constante diélectrique du solvant

ϵ_0 : permittivité du vide

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

F : constante de Faraday

C_i : concentration molaire de l'ion i en solution

Z_i : valence de l'ion i en solution

III.5.3.4 La relation de Smoluchowski (1918)

Smoluchowski établit la relation entre la mobilité électrophorétique μ_e et le potentiel ζ :

$$\mu_e = \frac{\zeta \epsilon}{\eta} \quad (39)$$

Les approximations nécessaires sont les suivantes :

- $\kappa a > 100$
- particule non conductrice
- la conductivité, la permittivité (ϵ) et la viscosité (η) sont les mêmes dans la double couche et dans le milieu continu
- le champ électrique appliqué s'ajoute à celui de la double couche
- le gradient de vitesse s'applique à partir de la surface

Cette équation est valable quelque soit la forme de la particule.

III.5.3.5 La relation de Hückel (1924)

Par la suite, Hückel a proposé une autre relation, analogue à la précédente, mais dépendante de la forme et de la taille de la particule :

$$\mu_e = \frac{c \zeta \epsilon}{\eta} \quad (40)$$

Où

c : facteur de forme.

Dans le cas d'une particule sphérique, $c = \pi/6$ et la relation devient :

$$\mu_e = \frac{\zeta \epsilon}{1.5\eta} \quad (41)$$

Ce modèle n'est valable que pour les milieux de faible force ionique et les milieux organiques.

Henry a ensuite proposé une équation électrophorétique générale pour des sphères conductrices et non conductrices.

- Pour des sphères conductrices, la relation établie par Henry est de la forme suivante :

$$\mu_e = \frac{\zeta_\varepsilon}{1.5\eta} (1 + \lambda f(\kappa a)) \quad (42)$$

- ❖ Pour $\kappa a < 0.1$, $f(\kappa a) \cong 0$ et $\mu_e = \frac{\zeta_\varepsilon}{1.5\eta}$

- ❖ Pour $\kappa a > 100$, $f(\kappa a) \cong 1$ et $\mu_e = \frac{\zeta_\varepsilon}{1.5\eta} (1 + \lambda)$ où λ dépend de la conductivité de l'électrolyte et de la particule

- Pour des sphères non conductrices, la relation de Henry devient :

$$\mu_e = \frac{\zeta_\varepsilon}{1.5\eta} f(\kappa a) \quad (43)$$

$f(\kappa a)$ varie entre 1 pour κa petit (on obtient la relation de Hückel) et 1.5 pour κa grand (on retrouve la relation de Smoluchowski).

Des études plus récentes apportent des affinements à la relation existant entre ζ et μ_e . Elles tiennent compte d'effets de retard et de relaxation.

CHAPITRE IV :

RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1. ANALYSES DES SPECTRES RMN DU PROTON

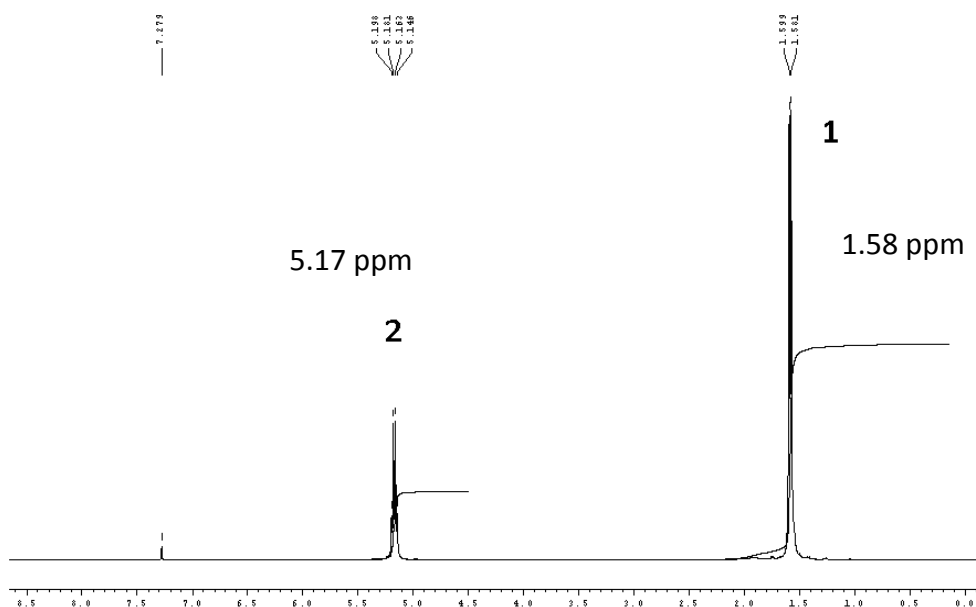
IV.1.1. Protocole expérimental

L'appareillage utilisé pour l'analyse RMN ^1H est constitué un spectromètre Bruker Avance 400 MHz muni d'une sonde QNP Z-gradient. Afin de s'affranchir de la relaxation des protons, on laisse un délai entre chaque impulsion de 8s. Le traitement des spectres obtenus est corrigé par le logiciel Topspin 1.3 (BRUKER). La déconvolution des signaux de RMN s'effectue à l'aide du logiciel 1D NMR processor 11.0 (ACD/ Labs).

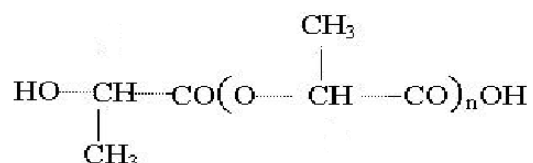
Les échantillons fibreux de quelques milligrammes de PLA sont solubilisés dans le chloroforme deutéré à 25°C (ne contient pas de protons pouvant interférer avec ceux du PLA), auquel on rajoute une petite quantité de TMS (tétraméthyl-silane) qui joue le rôle de référence ($\delta = 0$ ppm) sur l'échelle de déplacements chimiques.

IV.1.2. Identification des signaux RMN du PLA

La Figure 40 représente le spectre RMN ^1H intégral du PLA, obtenu entre 0 et 8 ppm. Sur ce spectre on distingue principalement deux signaux très prononcés. Signal 1 : protons du $-\text{CH}_3$ dont le déplacement chimique est $\delta = 1.58$ ppm; Signal 2 proton du $-\text{CH}$ de déplacement chimique $\delta = 5.17$ ppm.



La structure chimique du PLA, permet de mettre en évidence deux types de protons, susceptibles de donner des signaux par RMN à savoir les méthyles ($-\text{CH}_3$) et les méthynes ($-\text{CH}$).



Espartero et al.[2], ont analysé le PLA par RMN ^1H dans le DMSO et trouve un spectre contenant deux principaux signaux, l'un à 1.46 ppm et l'autre à 5.19 ppm qu'il a attribué respectivement aux méthyles ($-\text{CH}_3$) et aux méthynes ($-\text{CH}$).

IV.1.3.Détermination de la masse moléculaire moyenne du polymère par RMN du proton.

Afin de déterminer la masse moléculaire moyenne du PLA par RMN ^1H on doit identifier dans une première étape les protons de bouts de chaînes et comparer dans une seconde étape, leur intégration à celle des protons du motif répétitif du polymère. Nous avons précédemment identifié deux types de signaux : les $-\text{CH}$ et les $-\text{CH}_3$. Cependant, l'analyse approfondie du spectre RMN ^1H du PLA révèle que les signaux obtenus sont en réalité une superposition de différents signaux.

Dans la structure chimique du PLA, les protons $-\text{CH}_3$ ont pratiquement tous le même environnement chimique. Leurs déplacements chimiques seront très proches. Nous aurons une superposition quasi parfaite de tous les signaux $-\text{CH}_3$, ce qui ne permettra pas de les différencier. Par contre, les protons $-\text{CH}$ de bouts de chaîne diffèrent des protons $-\text{CH}$ du motif répétitif du polymère, de part leur environnement chimique. Leurs déplacements chimiques seront différents et seront de ce fait différenciables. Ceci se traduit en RMN par une apparition de deux signaux. Nous aurons principalement deux signaux relatifs aux protons $-\text{CH}$.

La figure 41 représente le spectre RMN ^1H relatif à tous les pics des protons $-\text{CH}$ ainsi que les OH des bouts de chaînes.

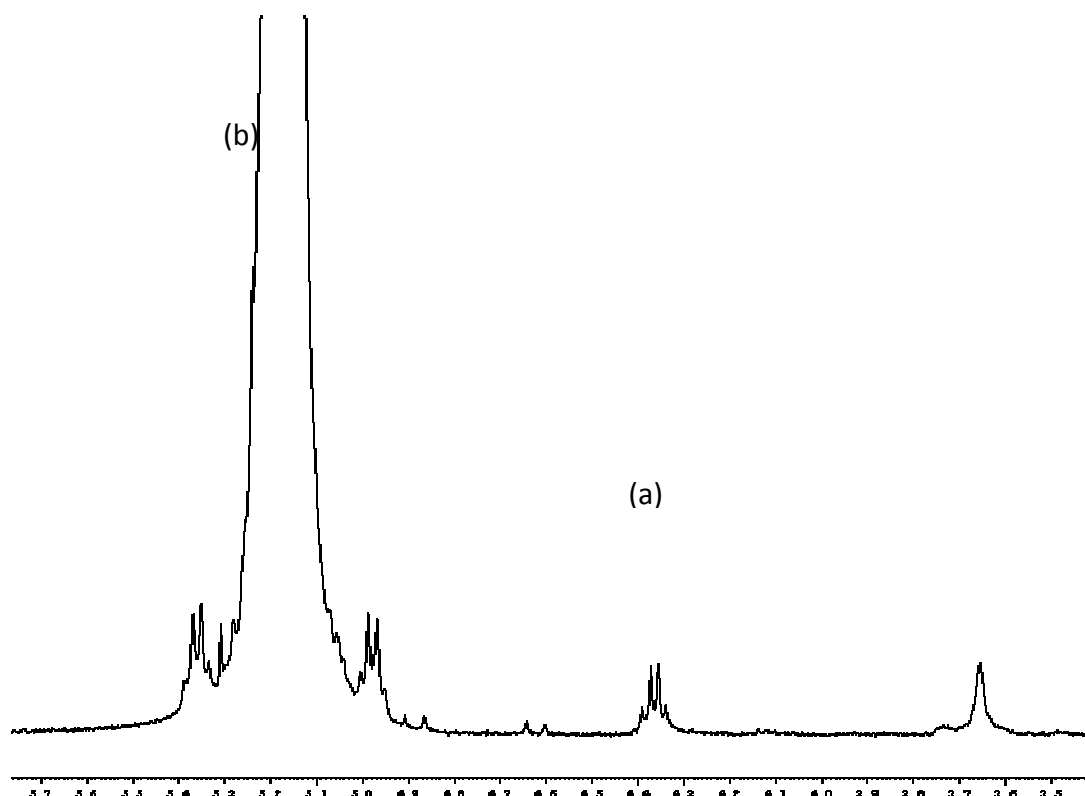


Figure 41 : Spectre RMN ^1H des pics -CH du cœur de la molécule et des bouts de chaînes

Sur ce spectre, on distingue différents signaux :

- Un quadruplet de faible intensité (signal a), résonnant à 4.37 ppm et correspondant aux -CH des bouts de chaînes.
- Un quadruplet de très forte intensité (signal b), correspondant aux -CH du motif répétitif (cœur du polymère) apparaissant à un déplacement chimique de $\delta = 5.17$ ppm.

Deux quadruplets de faibles intensités de part et d'autre du signal -CH répétitif respectivement à 4.98 ppm et 5.35 ppm. Ces quadruplets sont relatifs aux satellites C_{13} du -CH du cœur du polymère.

En effet, le C_{13} a un spin $\frac{1}{2}$ et une abondance naturelle de 1.1 % et montre un couplage avec les protons qu'il porte. Mais cette probabilité reste très faible ; Ce qui explique la présence de deux quadruplets de faibles intensités.

Considérons une chaîne macromoléculaire : elle comporte « n » protons -CH du cœur du polymère (motif répétitif) et « un » proton -CH en bout de chaînes.

L'intégration de ces différents pics permet de quantifier le nombre de protons « n » égal au nombre de motifs répétitifs.

Le calcul de la masse moléculaire moyenne du PLA se fait alors en appliquant la formule

$$\overline{M}_n = M_0 \times \overline{DP} + M_G \quad (44)$$

Avec :

M_n : Masse moléculaire moyenne du polymère

DP = n: degré de polymérisation du polymère, correspond au nombre d'unités répétitives.

M_G : masse des groupements terminaux

M₀ : Masse d'une unité monomère

Dans le cas du PLA, la masse moléculaire moyenne est déterminée à partir des données suivantes :

M₀ = 72g/mol ; DP = 311.3 unités ; M_G = 90 g/mol, M_n = 22500g/mol

IV.1.4. Séquençage

L'acide lactique est un composé qui possède un carbone asymétrique dans sa molécule et se présente donc sous deux configurations spatiales, R et S. L'isomère de configuration S est aussi appelé acide L-lactique tandis que l'isomère R se rapporte à l'acide D-lactique. Nous avons présenté dans le chapitre II, la synthèse (polycondensation) du PLA par ouverture de cycle du lactide qui est un dimère cyclique pouvant exister sous trois formes : L-lactide (SS), D-lactide (RR) et le méso-lactide (RS) [88, 89] (Figure 42).

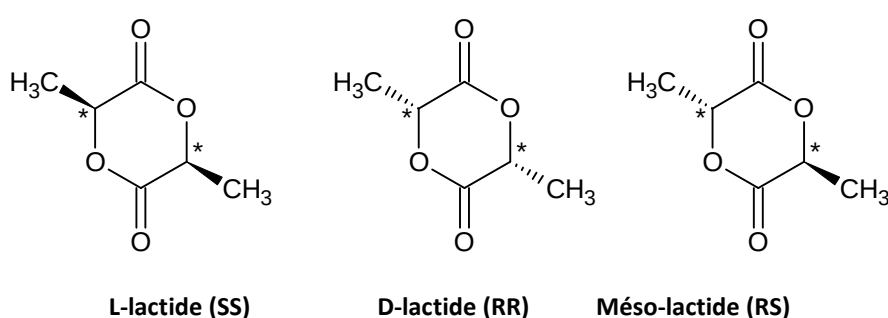


Figure 42 Les différents dimères du lactide

La polymérisation à partir du L-lactide ou D- lactide pur va générer des polymères isotactiques, tandis que la polymérisation à partir du méso lactide pur donnera un polymère syndiotactique [90].

Nous désignerons par « i » un enchainement isotactique (-RR- ou -SS-) et par « S » un enchainement syndiotactique (-RS- ou -SR-).

L'analyse par RMN du proton, ne permet pas de différentier les diades -RR et -SS- car elles ont les mêmes déplacements. Il en est de même pour les diades -RS- et -SR-. Pour une meilleure identification et résolution des signaux nous considérerons un enchaînement de quatre unités répétitives (une tétrade), obtenu à partir des lactides méso et racémique.

Les études statistiques menées par Bernoulli permettent de prédire la séquence des tétrades, en fonction du lactide :

- Mélange racémique lactide ; **iii, sis, isi, sii, iis**
- Méso lactide ; **sss, sis, isi, ssi, iss**

La Figure 43 Représente les séquences de tétrades obtenues à partir d'une part, d'un mélange racémique de lactide et d'autre part un lactide méso. Ces séquences sont les résultats des prévisions statistiques de Bernoulli.

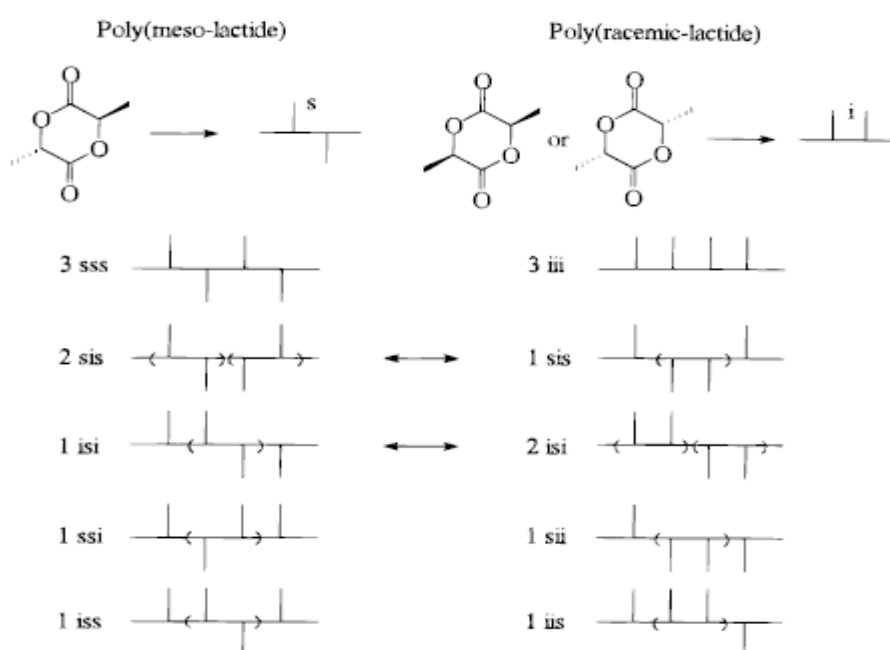


Figure 43 : Prédictions statistiques de Bernoulli de formation des tétrades à partir du racémique lactide (droite) et du méso lactide (gauche).

Ces prédictions mettent en évidence 5 différentes séquences de tétrades, pour chaque lactide considéré. Le méso lactide présente une abondance en séquence **sss**, tandis que le racémique abonde en **iii**.

Il existe cependant des séquences communes aux deux lactides : **sis** et **isi**, dans des proportions différentes. Rappelons que la tétrade **iii** est issue de la polymérisation du D ou L lactide pur et que la tétrade **sss** est favorable à la polymérisation du méso lactide. De ces prédictions, des représentations schématiques des spectres RMN ^1H ont pu être proposées, mettant en évidence les différentes séquences de tétrades observables.

La Figure 44 regroupe les représentations schématiques des tétrades obtenues à partir du racémique et du méso lactide, par RMN ^1H et C_{13} . Elles sont considérées comme des références pour la détermination de séquences à partir des mélanges racémiques (D, L) ou méso lactide.

Sur ces représentations figurent toutes les tétrades prédites par les statistiques de Bernoulli. Pour un mélange racémique des D, L-Lactide, on observe des déplacements chimiques différents pour les cinq tétrades. Toutefois, on ne fait pas de différence entre les tétrades **sii** et **iis**. Par contre, pour le méso-D, L-lactide, on observe deux signaux avec pour l'un la superposition des déplacements chimiques de quatre tétrades (**sss,isi,ssi,iss**).

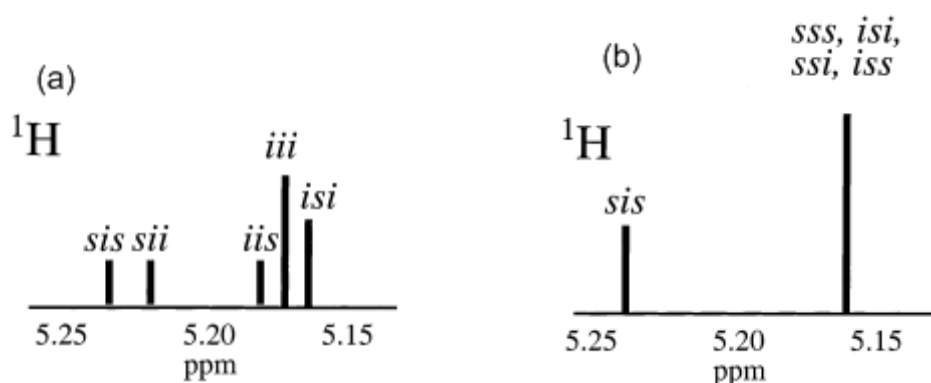


Figure 44 : Représentation schématique des Séquences de tétrades pour le lactide racémique (a) et pour le méso-lactide (b).

Afin de déterminer par RMN les protons méthynes liés aux différentes raies, et de simplifier le spectre, nous avons effectué un découplage sélectif des méthyles de façon à ce que les signaux méthynes sortent tous sous forme d'un singulet.

L'analyse du spectre RMN ^1H du PLA pour les régions méthynes découplées, permet d'observer cinq pics dont les déplacements chimiques sont compris entre 5.15 et 5.25 ppm.

Par comparaison avec les représentations schématiques proposées par Kricheldorf [42, 88, 91], nous pouvons identifier les différents signaux et nous constatons que le spectre RMN s'apparente fortement à celui du mélange racémique D,L-lactide ; ce qui est en parfaite conformité avec les prédictions statistiques de Bernoulli. Il en découle donc que notre polymère a comme produit de départ un mélange racémique, entre autres. Cependant, Kricheldorf a démontré qu'un polymère issu d'un mélange racémique présente un spectre dont les tétrades **iii** et **isi** possèdent les mêmes intensités. Il précise également que la disparité entre ces pics augmente avec l'ajout dans le mélange racémique du L-lactide [92].

Sur le spectre de la Figure 45, nous observons une très grande disparité entre la tétrade **iii** très abondante et la tétrade **isi**, ce qui prouve qu'au mélange racémique de départ, une importante quantité de L-lactide a été ajoutée avant la polycondensation.

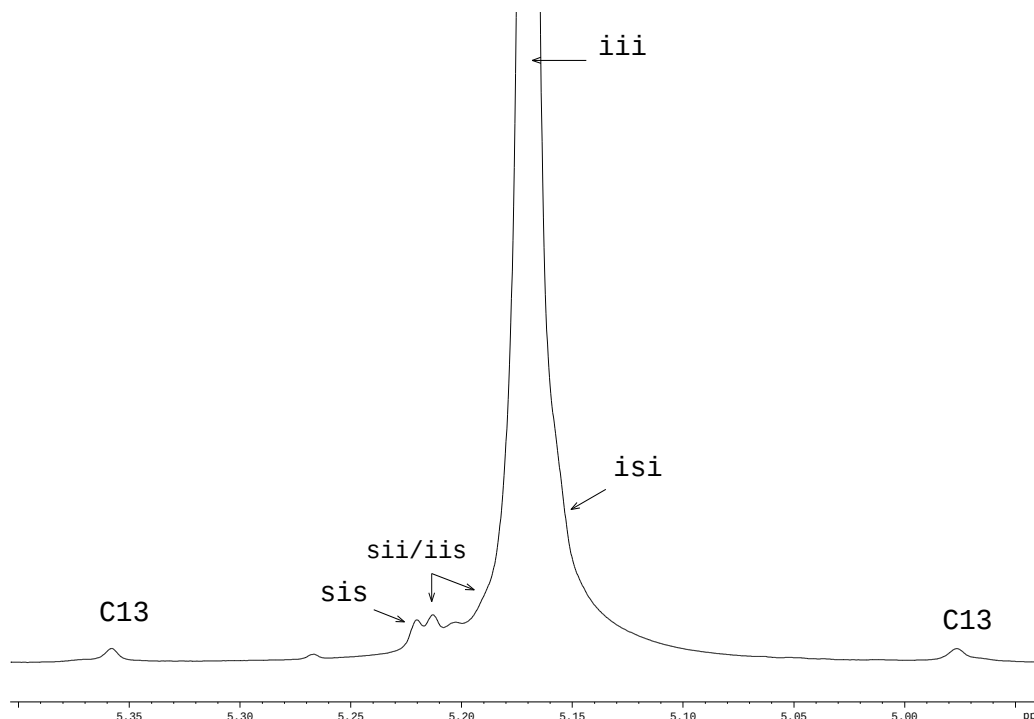


Figure 45 : Spectre RMN ^1H des signaux méthynes du cœur du PLA avec découplage méthyle.

Le polymère possède donc une très large majorité de tétrade **iii** qui correspond à un enchaînement de motifs isotactiques.

En d'autres termes, la réaction de polycondensation aboutissant à ce type d'enchaînement privilégie la même approche de fixation du dimère lactide sur la chaîne macromoléculaire en formation.

Le PLA dont nous disposons est donc un polymère que nous qualifierons d'isotactique. Cette tacticité aura pour conséquence, une bonne organisation de la structure cristalline du polymère de laquelle découleront des propriétés mécaniques importantes.

IV.1.5. Détermination de la composition isomérique du polymère

Les études de probabilités statistiques de Bernoulli permettent de prédire la formation des séquences à partir d'un lactide donné. Elles permettent également à partir du spectre, de calculer la proportion de chaque isomère dans le mélange considéré.

Pour calculer la fraction de chaque tétrade représentée dans le spectre RMN du proton, il est impératif de connaître l'aire de chaque pic (tétrade).

Sur le spectre intégral du PLA, certains pics se chevauchent, ce qui rend très délicat le calcul des aires sans risque d'erreurs majeures. Pour cette raison, nous avons, à partir du logiciel 1D NMR processor 11,0 (ACD/ Labs), simulé le tracé de tous les pics afin de les déconvoluer et de calculer avec la plus grande précision leurs aires respectives.

La Figure 46 représente le tracé simulé du spectre RMN 1H du PLA avec découplage méthyle.

Les différentes couleurs correspondent respectivement à :

- En **noir**, le tracé réel du spectre intégral
- En **orange**, la simulation du spectre intégral
- En **bleu** la simulation de chaque aire de pic
- En **rouge**, le décalage éventuel entre le tracé réel du spectre intégral et la simulation.

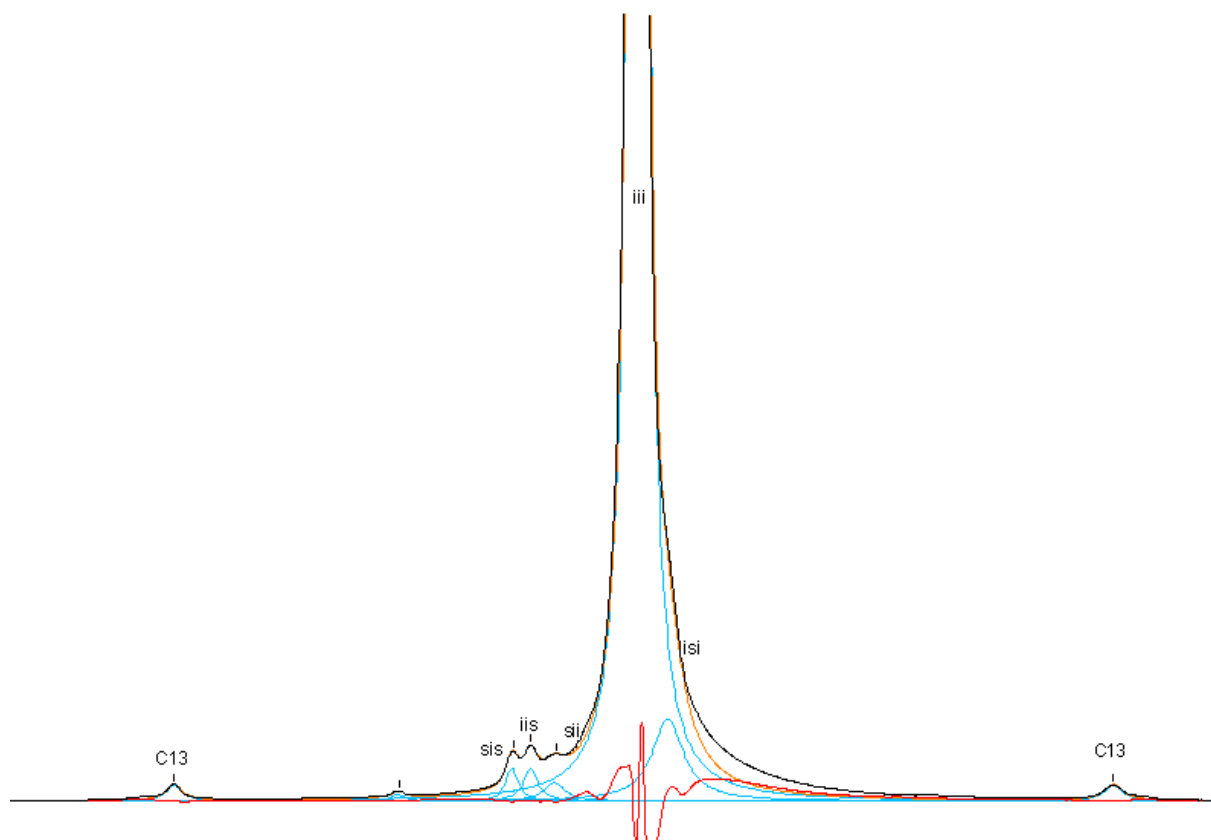


Figure 46 : Simulation du spectre RMN du proton du PLA avec déconvolution des pics.

Cette simulation permet de retrouver et représenter au mieux les aires de pics et l'idéal dans ce cas serait de retrouver un écart nul entre la simulation du spectre intégral et le tracé réel. Un tout petit écart est néanmoins observé, due à l'intensité de la tétrade iii. Les valeurs correspondantes à la simulation sont consignées dans le tableau 9.

Tableau 9 : Valeurs des aires et intensités de chaque pic obtenu par simulation.

No.	(ppm)	(Hz)	*(ppm)	*(Hz)	Height	*Height	*FWHH	*Area	*LF	*Function
1	4.99	1996.2	4.99	1996.55	0.0048	0.0046	5.38	42446488.00	0.97	Gauss+Lorentz
2	5.17	2068.2	5.17	2068.93	0.0746	0.0319	2.31	127376848.00	0.96	Gauss+Lorentz
3	5.18	2073.5	5.18	2073.59	1.0000	1.0084	3.19	5019109376.00	0.62	Gauss+Lorentz
4	5.21	2085.1	5.21	2085.11	0.0151	0.0031	1.59	7728479.00	0.66	Gauss+Lorentz
5	5.22	2087.4	5.22	2087.56	0.0125	0.0038	1.63	8166513.00	0.14	Gauss+Lorentz
6	5.23	2092.4	5.23	2092.51	0.0176	0.0128	1.89	41965828.00	0.96	Gauss+Lorentz
7	5.24	2097.4	5.24	2097.32	0.0167	0.0139	1.96	47022048.00	0.96	Gauss+Lorentz
8	5.37	2149.3	5.37	2149.13	0.0055	0.0052	3.77	33625188.00	0.91	Gauss+Lorentz

Pour chaque pic, une fonction permet de calculer l'aire associée ainsi que l'intensité, ce qui permet de calculer la fraction de chaque pic (tétrade) par rapport au spectre global.

Tous calculs fait, les proportions de chaque tétrade sont les suivantes : $iii=0.96$; $isi=0.016$; $iis=sii=sis=0.008$.

Le polymère est donc constitué de 96 % de tétrades iii (isotactiques).

A partir de ce résultat, nous allons calculer la fraction de chaque lactide présent dans le mélange polymère.

Bernoulli propose un tableau dans lequel il regroupe les différentes tétrades pour un mélange racémique (vu que c'est ce qui nous intéresse) ainsi que leurs probabilités avec les formules associées.

Tableau 10 : Probabilités de Bernoulli pour les diades et tétrades du mélange racémique en fonction de l'ajout du l-lactide.

Séquence	Formules	Probabilités en fonction de la fraction molaire L : X			
		1.00	0.80	0.60	0.50
Diades					
i	$(1+x^2+z^2)/2$	1.00	0.84	0.76	0.75
s	xz	0	0.16	0.24	0.25
Tétrades					
iii	$(x^3+z^3+x^2+z^2)/2$	1.00	0.60	0.40	0.375
isi	$(2xz)/2$	0	0.16	0.24	0.250
iis	$(x^2z+z^2x)/2$	0	0.08	0.12	0.125
sii	$(x^2z+z^2x)/2$	0	0.08	0.12	0.125
sis	$(x^2z+z^2x)/2$	0	0.08	0.12	0.125
sss	-	0	0	0	0

Avec :
$$X = \frac{[L]}{[L]+[D]} \quad \text{et} \quad Z = \frac{[D]}{[D]+[L]} \quad (45)$$

Les données du tableau de probabilité montrent que quelle que soit la fraction D/L, les tétrades iis, sii et sis seront réparties dans les mêmes proportions, deux fois inférieures à la tétrade iii.

Connaissant les proportions pour chaque tétrade, déterminées à partir de la simulation des aires des pics, nous appliquerons les formules correspondantes à chaque tétrade. Le résultat de ces calculs donne $X = 98 \%$ et $Z = 2 \%$.

IV.1.6. Conclusion

La détermination de la séquence ainsi que la fraction de chaque constituant sont des étapes très importantes dans l'étude du mode polymérisation.

Le mode de polymérisation selon lequel se forme un polymère est un indicateur de la structure cristalline de ce polymère.

Un polymère peut être atactique, avec un arrangement aléatoire des motifs monomères, syndiotactique ou isotactique. Le dernier cas est le plus intéressant car c'est cette structure ordonnée dans l'agencement des motifs monomères qui favorise la croissance des cristallites suivant une orientation bien définie. A partir de la tacticité d'un polymère, il est également possible de retrouver le mode de polymérisation et la nature des catalyseurs utilisés. Ceci dans le but de juger et expliquer l'état de pureté d'un produit. Cette pureté elle-même sera à la base de la dotation en propriétés mécaniques. Plus le polymère est organisé meilleure est sa structure cristalline et mieux il résistera à une dégradation.

IV.2. ETUDES DES EFFETS THERMIQUES SUR LA STRUCTURE DU PLA

IV.2.1. But du traitement thermique

Les polyesters (y compris le PLA), sont des macromolécules thermiquement instables et sensibles à l'humidité. Leur principale cause de dégradation reste incontestablement l'hydrolyse. Même en faible quantité, et catalysée par la température, l'eau présente dans un polymère peut entraîner des scissions des liaisons esters des chaînes macromoléculaires et réduire progressivement leurs masses.

On comprend bien pourquoi lors d'une réaction d'estérification le rendement de celle-ci est lié à l'élimination de l'eau. Il devient donc très important de s'assurer de la pureté du polymère, issu de la polycondensation. Les traitements thermiques que nous ferons subir au PLA auront pour objectif de quantifier son taux d'humidité.

IV.2.2. Protocole expérimental et mesures

Les essais sont réalisés dans un four sous vide équipé d'un thermostat dont la température de chauffe peut varier entre 25°C et 180°C. Les échantillons disponibles sous forme de tricots ont été découpés et pesés, pour des masses comprises entre 3.43 g et 3.44 g. Quatre isothermes (60°C, 85°C, 100°C, 110°C) dont les températures se situent entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du polymère, ont été choisies. Le four est préalablement réglé à la température de l'isotherme considérée et une fois cette température atteinte, les échantillons soigneusement pesés sont placés dans le four dont la température est maintenue constante pendant environ 8 h.

IV.2.3. Détermination de la teneur en humidité du polymère

Les échantillons, après un séjour de 8h dans le four à température constante, sont immédiatement pesés avec la plus grande des précisions. Par différence de masse, nous déterminons la teneur en humidité du polymère. Le Tableau 11, récapitule l'exemple de l'isotherme 110°C.

Tableau 11 : isotherme à 110°C

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Masse initiale (g)	3.4320	3.4306	3.4407
Masse finale (g)	3.4202	3.4174	3.4254
Isotherme	110°C		
% Moyen d'humidité perdue	0.38 %		

IV.2.4. Conclusion

Nous constatons à travers cette étude que les PLA, bien qu'hydrophobes, renferment tout de même une certaine quantité d'humidité. Le taux d'humidité du PLA déterminé ici est très proche de celui des PET utilisés pour les mêmes applications (0.2 - 0.4) %. La température de l'isotherme n'affecte pas le taux de déshydratation du polymère.

Lors de cette expérience, la reprise en humidité est assez rapide et il est nécessaire d'effectuer la pesée des échantillons sitôt sortis du four. En général, la reprise en humidité dépend de la surface spécifique du polymère.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats de cette étude, les essais ont été répétés trois fois.

IV.3. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

IV.3.1. Préparation des échantillons et mesures

Dans un creuset en aluminium de 30 μ l, 10 mg d'échantillon disponible sous forme de tricot, y ont été déposés. Le creuset a ensuite été refermé par compression et placé dans un four du microcalorimètre de marque STAR SW 8.10. Le programme thermique de balayage s'effectue entre -100°C et 250°C. La vitesse de chauffage est de 10°C /min, et le refroidissement jusqu'à 20°C se fait à une vitesse de 40°C /min sous un flux d'azote.

IV.3.2. Détermination de la température de fusion, de transition vitreuse et du taux de cristallinité du polymère.

A l'issue des différentes transformations thermiques, les informations sur ces changements d'état sont converties en spectres, décomposables en trois parties : transition vitreuse, taux de cristallisation et fusion (Figure 47).

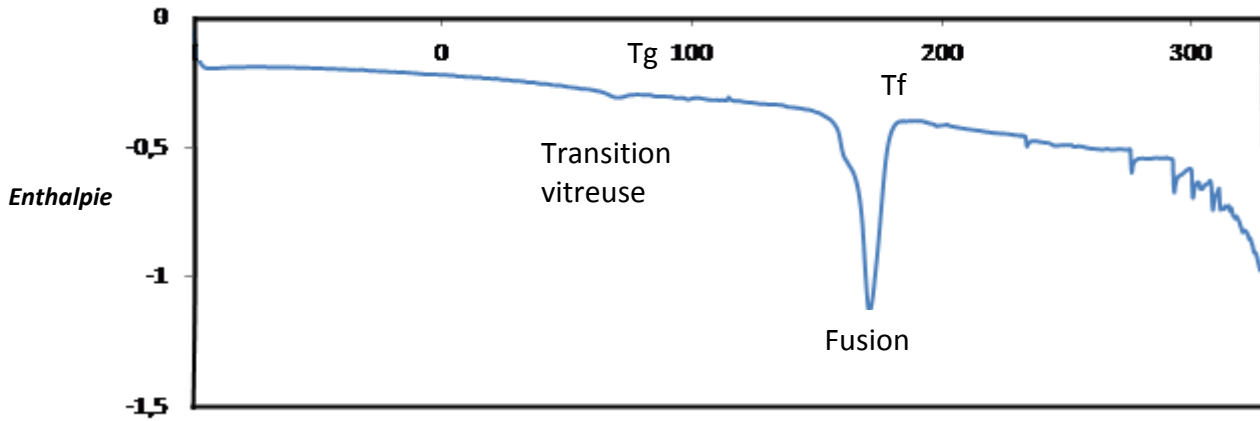


Figure 47 : Spectre de changements d'état

L'analyse de ce spectre révèle deux importantes transformations : la transition vitreuse, matérialisée par un petit saut sur le spectre, apparaît vers 54°C et la fusion qui se distingue par un grand pic endothermique à 170°C, proportionnel à l'enthalpie de transformation. L'aspect de la courbe est propre aux polymères de synthèse semi-cristallins, type PET, et le taux de cristallinité est déterminé suivant l'Equation 46:

$$\chi = \frac{100 \times (\Delta H_m + \Delta H_c)}{93} \quad (46)$$

Avec :

χ : Taux de cristallinité,

ΔH_m : Enthalpie de fusion du polymère ;

ΔH_c : Enthalpie de cristallisation du polymère ;

93 : Enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin.

Le calcul donne un taux de cristallinité relativement élevé (46%). Ceci va conférer au polymère des propriétés mécaniques intéressantes.

La température de transition vitreuse, la température de fusion et le taux de cristallinité, dépendent des paramètres tels que la masse moléculaire du polymère, sa pureté optique, et son histoire thermique. Ces paramètres influencent et définissent les applications finales du polymère.

Les applications textiles auxquelles nous destinons notre polymère risquent être influencées par le taux de cristallinité élevé vu que les colorants dispersés se fixent mal sur les zones cristallines du polymère. Par contre, ce polymère résistera assez bien à une dégradation thermique. La valeur de la température de fusion renseigne également sur la nature du mélange polymère. Rappelons que dans un mélange d'isomère D et L lactide, une teneur en D supérieure à 15% entraîne la formation d'un polymère complètement amorphe [93]. Par contre un mélange équimolaire aboutit à la formation d'un stéréocomplexe dont la température de fusion atteint 230°C [94].

Les résultats obtenus par DSC montrent bien que nous avons un mélange de l'isomère D et L, dont la fraction en isomère D est inférieure à 15%. Ce qui va dans le sens des résultats obtenus précédemment par RMN.

IV.4. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

IV.4.1. Préparation des échantillons

Afin de mener à bien l'analyse, les échantillons disponibles sous la forme de fibres textiles ont préalablement été séchés avec le plus grand soin.

Il a été nécessaire de prendre une masse comprise entre 0.5 à 1.0 mg d'échantillon et de la mélanger à 100 mg de KBr sec et comprimé pour former une pastille solide.

IV.4.2. Appareillage et mesures

L'appareillage utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de type BRUKER. Le balayage s'effectue sur une longueur d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Chaque spectre représente la moyenne de 200 balayages avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les spectres obtenus sont ensuite traités par le logiciel OPUS de BRUKER.

IV.4.3. Résultats

La technique infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur le spectre. En pratique, les interprétations s'appuient essentiellement sur des bibliothèques de spectres et actualisées dans le domaine des produits organiques.

IV.4.3.1. Groupements fonctionnels

Généralement le spectre infrarouge se divise en deux grandes parties :

Une partie à droite appelée empreinte digitale ($< 1500\text{ cm}^{-1}$) et qui comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées.

Une partie à gauche ($> 1500\text{ cm}^{-1}$) comporte la plupart des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels (C=O, OH, COOH...) qui procurent des informations structurelles importantes.

IV.4.3.2. Interprétation des spectres

Les études antérieures sur différents PLA ont permis d'établir des tableaux de référence dans lesquels se retrouvent les longueurs d'ondes et les groupements associés.

Ceci facilite l'identification des différentes bandes d'absorption. Le Tableau 12 présente les différentes bandes observées pour le PLA semi cristallin en spectroscopie infrarouge.

Tableau 12 : Bandes infrarouges observables pour le PLA semi cristallin

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

Nous avons dans les analyses précédentes établis que le PLA qui fait l'objet de notre étude est un polymère semi cristallin. Nous pouvons de ce fait nous appuyer sur le tableau proposé par Kister pour faire une identification.

A partir du spectre infrarouge que nous avons obtenu expérimentalement, il est question d'identifier chaque pic et confirmer la nature réelle du polymère analysé. Suivant les différents groupements chimiques présents dans la molécule du PLA, le spectre infrarouge sera divisé en cinq régions représentées sur la Figure 48

- La bande d'absorption d'intensité moyenne, apparu vers 864 cm^{-1} , correspondent au signal d'élongation de la fonction alcane **-C-C-**.
- A $1090 - 1100\text{ cm}^{-1}$ on retrouve des bandes d'absorptions assez intenses qui s'épaulent et qui confirment la présence de la fonction ester **-C-O-** qu'on retrouve également vers 1200 cm^{-1} .
- Les **-C-H** présents sous forme d'un mélange de vibrations de déformations symétriques et asymétriques se matérialisent par l'apparition de bandes d'absorptions prononcés dans la zone $1300 - 1452\text{ cm}^{-1}$.
- Le groupement carboxylique **-C=O** peut être identifié grâce une bande d'absorption très intense présent à 1757 cm^{-1} .
- Les bandes d'absorptions à 2997 et 2950 cm^{-1} sont attribuables aux **-CH-** des groupements méthyles.

En accord avec les résultats de ZHOU et al. [95], nous avons également pu constater sur un spectre obtenu à partir d'un autre appareil, qu'il existait un pic assez étalé, centré à 3500 cm^{-1} qui est typique de la présence de groupements hydroxyles **-OH**, dans notre cas ce sont les bouts de chaînes.

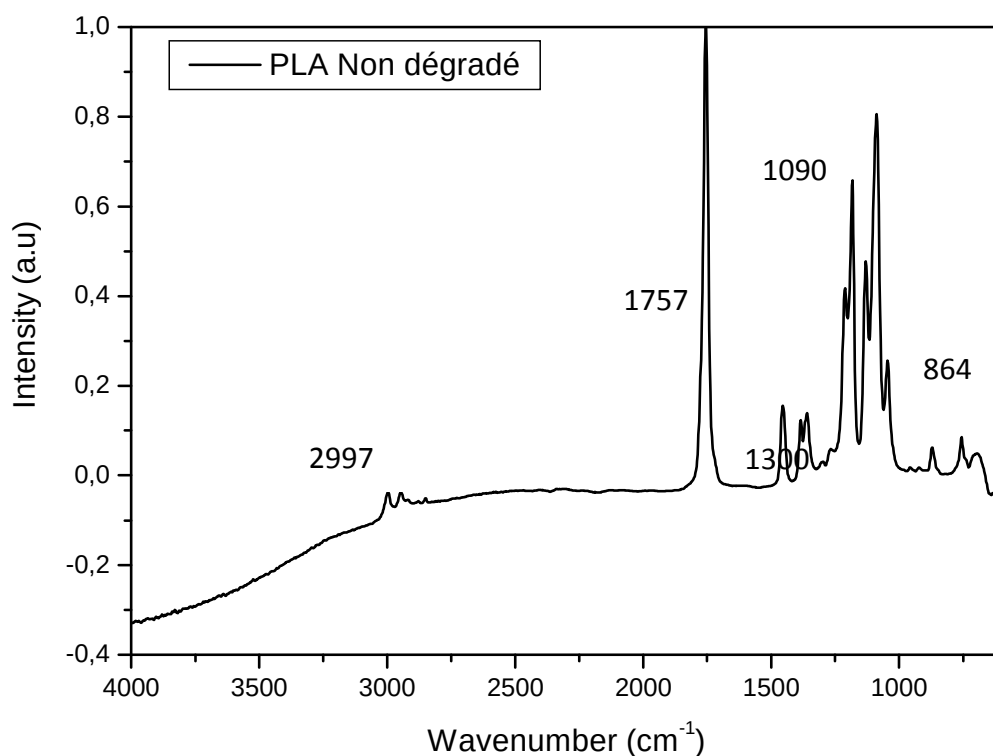


Figure 48 : Spectre FTIR de l'acide polylactique

IV.5. CONCLUSION

Les investigations menées sur la détermination de la structure chimique du polymère par spectroscopie infrarouge permettent de mettre en évidence un polyester, semi cristallin, ramifié, avec des bouts de chaînes hydroxyde. Les positions et intensités des bandes d'absorption correspondent aux différents groupements constituant le PLA. Ces résultats, en parfait accord avec la littérature [95, 96] sont également en conformité avec l'analyse effectuée par RMN. Ces analyses RMN ont permis de mettre en évidence la composition du polymère, mais aussi de déterminer le mode d'agencement des différents monomères constitutants. Il ressort de cette analyse que le polymère (PLA) est synthétisé à partir d'un mélange racémique (mélange équimolaire de ses deux monomères) auquel on a ajouté une très grande quantité de l'isomère L. Ce qui permet de faire de lui un polymère isotactique, donc la structure cristalline est ordonnée. Le taux de cristallinité de 54 % déterminé par DSC est une valeur assez élevée, qui indique une bonne organisation des phases cristallines.

Avec cette valeur élevée du taux de cristallinité, le polymère est sensé avoir des propriétés mécaniques relativement intéressantes pour des applications textiles.

Par contre, cette cristallinité élevée pourrait être vue comme un frein pour les opérations d'ennoblissement ultérieures.

CHAPITRE V :

CINETIQUE DE TEINTURE DU PLA

Introduction

La fibre PLA trouve aussi ses applications dans le domaine du textile. Ces applications nécessitent parfois des traitements d'ennoblissement telle que la teinture afin d'en faire un produit fini. Mais l'utilisation de cette fibre textile teintée reste limitée, compte tenu de sa stabilité hydrothermique faible. La teinture du PLA en milieu aqueux n'est pas évidente car l'hydrophobicité du polymère ne lui permet pas d'absorber de l'eau. Il gonfle très peu et ne peut donc pas faciliter la migration des particules de colorant. Les colorants plastosolubles, susceptibles de se fixer sur le PLA avec un taux d'épuisement supérieur à 90 % et de façon durable, sont limités, ce qui représente un handicap mais sans gravité.

La cinétique de teinture des fibres de PLA pourrait s'apparenter à un simple processus de transfert de colorant de la solution dispersée vers l'intérieur de la fibre pour atteindre un équilibre. Le mécanisme s'avère être plus complexe qu'il n'y paraît, car il faut tenir compte des interactions entre le colorant et la matière, des mécanismes de diffusion et des changements possibles de la structure de la fibre lors de ce processus.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la cinétique de fixation de colorants dispersés, choisis pour leurs caractéristiques moléculaires et structurales. Les résultats de cette étude nous permettront d'analyser et de comprendre les mécanismes de sorption des colorants par la fibre textile de PLA. Nous établirons des corrélations entre la structure, les caractéristiques spécifiques du colorant et le rendement tinctorial.

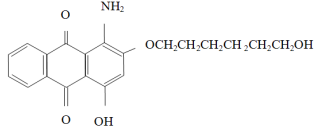
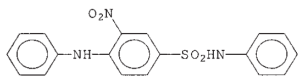
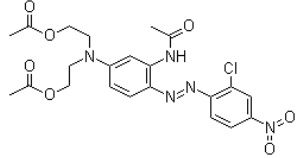
V.1. LES COLORANTS

L'étude cinétique est réalisée sur un textile en PLA. Pour ce faire, trois familles de colorants dispersés ont été sélectionnées, en fonction de :

- leur disponibilité dans le laboratoire
- leurs caractéristiques moléculaires structurales
- La masse moléculaire
- Le paramètre de solubilité
- La couleur

Les colorants sélectionnés pour cette étude sont reportés dans le tableau 13.

Tableau 13 : Classification des colorants étudiés

Type de colorant	Nom	Origine	Masse moléculaire	Formule chimique
Anthraquinonique	Rose brillant (C.I.palanil brillant pink « 60753 »).	BASF	355 g/mol	 $C_{20}H_{21}NO_5$
Nitrodiphénylamine	Térasil Yellow GWL (C.I.Disperse Yellow 42 « 10338 »)	CIBA	369 g/mol	 $C_{18}H_{15}N_3O_4S$
Azoïque	Foron rubine S-2GFL (C.I.Disperse Red 167 « 11338 »)	CLARIANT	505 g/mol	 $C_{22}H_{24}ClN_5O_7$

V.2. DESENSIMAGE

L'ensimage est une opération indispensable dans le processus de filage d'une fibre textile. Les fibres lors de cette transformation, sont recouvertes d'une fine couche d'huile pour limiter l'incidence du frottement sur les propriétés mécaniques.

Désensimer consistera donc à éliminer ces huiles et autres graisses de manutention, ainsi que les poussières afin de permettre au colorant de se fixer plus aisément sur les fibres pendant les opérations de teinture.

Les huiles d'ensimages sont généralement insolubles dans l'eau et s'éliminent sous l'action combinée de la température et d'un pH alcalin.

Dans notre cas, les échantillons soumis au désensimage ont été immergés dans un bain alcalin ($\text{pH} = 10$) sous agitation, maintenu, à 60°C pendant 30 min. Ils ont ensuite été rincés abondamment à l'eau distillée puis séchés, avant de subir une opération de stabilisation dimensionnelle.

V.3. THERMOFIXAGE

Le thermofixage peut être défini comme un traitement garantissant une stabilité dimensionnelle des tissus.

Au cours de la fabrication d'une fibre textile synthétique, les opérations d'étirage, qui permettent d'améliorer les propriétés mécaniques des fibres, vont également créer en son sein des tensions internes. Celles-ci sont susceptibles de disparaître au cours du lavage, pendant une opération de teinture ou encore lors d'un traitement thermique, provoquant ainsi un retrait dimensionnel du matériau.

Pour éliminer ces tensions, un traitement thermique est indispensable à la relaxation de ces contraintes.

Le thermofixage des polyesters se fait à une température voisine des 200°C mais pendant une durée très courte entre 20 et 30 secondes. Ce traitement agit à la fois sur la relaxation des traitements induits pendant le filage et étirage et sur la morphologie du matériau. Une désorientation partielle de la phase amorphe et une légère augmentation du taux de cristallinité peuvent se produire au cours de ce traitement thermique flash.

Une combinaison de la température et du temps de traitement conduit à la fois à une stabilisation dimensionnelle et morphologique ainsi qu'à une meilleure reproductibilité et qualité de teinture sur le produit fini.

L'opération de stabilisation dimensionnelle peut se faire:

- Par voie humide (dans l'eau ou à la vapeur)
C'est une opération de formage, étudiée par LI HAN [97].
- Par voie sèche
C'est la technique la plus utilisée et notamment dans les industries de teinture.

L'échantillon, maintenu sur des picots de façon à assurer la régularité de la laize, passe sur une rame dans laquelle l'air chaud est soufflé perpendiculairement et de deux côtés du tissu.

Certains paramètres tels que la tension appliquée lors du thermofixage peuvent influencer la fixation ultérieure du colorant sur la fibre. Si la fibre n'est pas maintenue sous tension lors du thermofixage, elle peut facilement et librement se rétracter. Par contre, maintenue sous tension, l'augmentation de la température va provoquer l'alignement des chaînes dans l'axe des fibres et développer des forces de cohésion. Par conséquent, le thermofixage sous tension provoque une augmentation d'orientation de la chaîne macromoléculaire, d'où une diminution de la fixation du colorant sur les fibres [98, 99].

V.4. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DE TEINTURE DU PLA

Dans cette partie, nous nous sommes proposés d'examiner la cinétique de fixation du colorant sur la fibre textile de PLA. Les échantillons qui ont fait l'objet de notre étude ont été stabilisés thermiquement sous les conditions suivantes.

Trois types de thermofixage, ont été réalisés, d'une part en faisant varier le temps de passage dans la rame pour une température fixe, d'autre part en faisant varier la température de thermofixage :

1. Température de thermofixage 130°C-----Durée 30 secondes
2. Température de thermofixage 130°C-----Durée 45 secondes
3. Température de thermofixage 150°C-----Durée 60 secondes

Les échantillons ainsi traités ont été teints avec trois colorants différemment sélectionnés précédemment. La cinétique de teinture a été suivie pour les 9 échantillons traités. Ce qui a permis, d'une part, de mettre en évidence l'effet du traitement thermique et, d'autre part, l'effet de la nature physico-chimique du colorant utilisé.

V.4.1. Appareillage et Conditions opératoires

L'expérience de cinétique de teinture a été réalisée dans les conditions suivantes :

- ★ **Echantillons** : Etoffes de PLA sous forme de tricot désensimées et blanchies
- ★ **Rapport du bain** : 1 / 20
- ★ **Température de l'expérience** : 100°C
- ★ **pH des solutions** : 5 (ajusté à l'acide acétique)
- ★ **Pourcentage du colorant** : 1%

V.4.2.Mode opératoire

Différentes solutions colorantes sont préparées en introduisant dans le bain de teinture avec précision, 1% de colorant et un volume d'eau déterminé de manière à obtenir un rapport de bain égal à 1/20.

Les bains de teinture sont fermés et maintenus étanches dans un thermostat réglé en température fixée à 100°C.

Au temps $t = t_0$, le premier échantillon est introduit dans un biberon dont la température du bain est stable à 100°C et le chronomètre est mis en marche. A $t_0 + 1$ min le second échantillon peut être introduit, et ainsi de suite.

Au temps voulu, chaque biberon est sorti du bain de glycol et refroidi brutalement dans un bac d'eau froide pour stopper la fixation du colorant.

Les échantillons sont ensuite extraits du bain de teinture et rincés à l'eau distillée pour éliminer le colorant non fixé sur le tissu.

L'eau de rinçage est additionnée à l'eau du bain restant après teinture. La différence entre la concentration du bain à l'état initial et celle du bain après la teinture correspond à la concentration du colorant fixé sur le tissu.

L'évaluation de la concentration a été faite par spectrophotomètre dans le domaine du visible par application de la loi de Beer-Lambers.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon * l * c \quad (47)$$

Avec:

I_0 et I : intensité du faisceau à l'entrée et à la sortie de la cuve

ε : Coefficient d'extinction

C : concentration en colorant

L : longueur du chemin optique à travers la cuve.

Le spectrophotomètre a été étalonné avec les colorants utilisés pour la teinture.

A chaque colorant, correspond une longueur d'onde à laquelle la valeur de l'absorbance est maximale. Cette longueur d'onde déterminée expérimentalement est notée $\lambda_{\max}$.

V.4.3. Résultats expérimentaux

V.4.3.1. Cinétique de teinture : Influence du thermofixage

Dans l'étude cinétique réalisée, nous avons suivi l'évolution de la fixation du colorant sur la fibre jusqu'à l'atteinte d'un équilibre de « saturation ». Nous avons ainsi représenté, sur des graphes, les quantités de colorant fixées par gramme d'échantillon en fonction du temps du déroulement de la réaction.

V.4.3.1.1. Cas du Rose Brillant

Afin d'évaluer l'influence du thermofixage sur la capacité d'adsorption du colorant sur la fibre, les échantillons thermofixés ont été teints par chacun des trois colorants.

Les résultats de la cinétique de teinture représentés sur un graphe mettent en évidence les différentes opérations de thermofixages en fonction de chaque colorant utilisé.

La Figure 49 présente la courbe cinétique de fixation du colorant « rose brillant » sur les fibres de PLA.

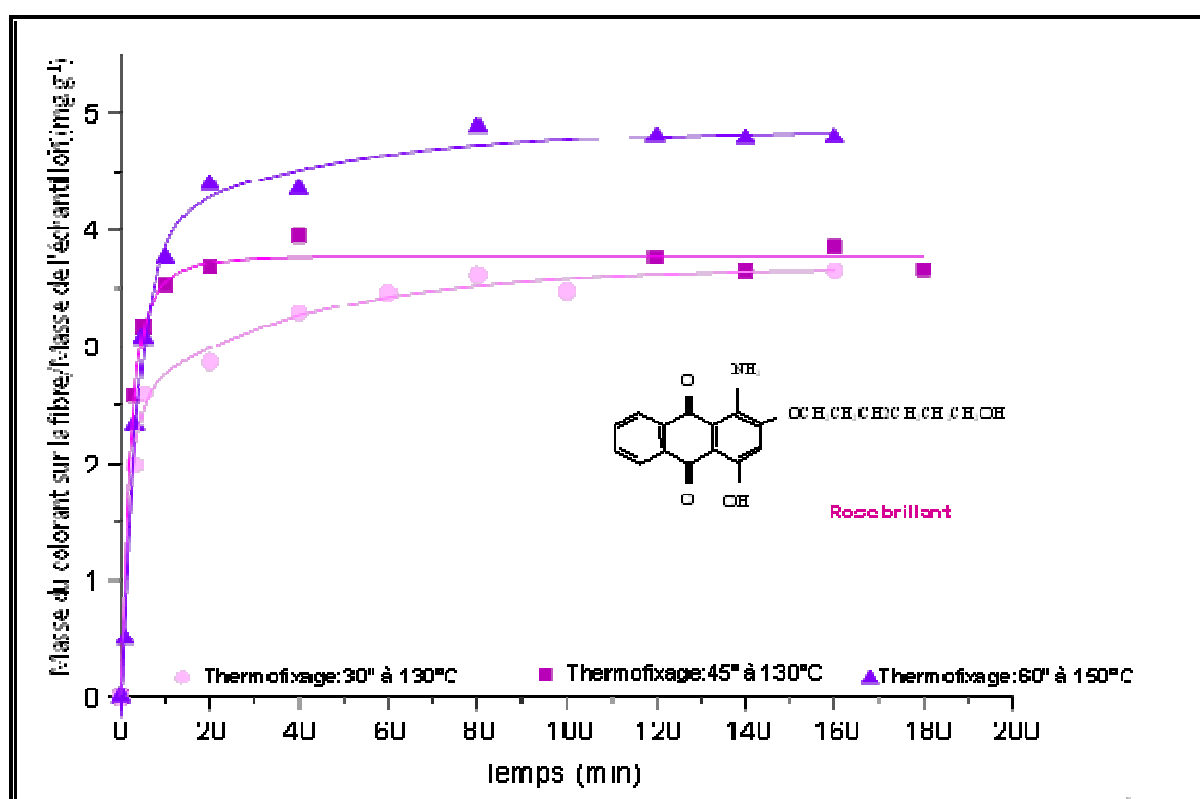


Figure 49: Cinétique de teinture du PLA en fonction des traitements thermiques avec 1% de Rose brillant à 100°C.

Au regard de la Figure 49, nous constatons que la vitesse de fixation du colorant est très rapide pendant les 20 premières minutes : ce qui se remarque par un saut important.

Dans cette étape, les molécules de colorant vont diffuser dans la fibre qui dispose encore de tout son volume libre. Au fur et à mesure que la réaction évolue, les sites vacants dans la fibre se raréfient et l'adsorption du colorant commence à diminuer ce qui se traduit par une baisse de la vitesse et on aboutit à la formation d'un palier qui marque l'équilibre entre le colorant adsorbé sur la fibre et celui restant encore en solution.

Notons également que les trois courbes obtenues ne sont pas superposables.

Les fibres ayant subi un traitement thermique effectué à 130°C pendant 30'' adsorbent apparemment moins de colorant que celles dont le traitement s'est fait à 130°C pendant 45'', elles mêmes moins adsorbantes que celles dont le traitement est réalisé à 150°C pendant 60''.

Ce qui permet de penser que le traitement thermique a une réelle influence sur la structure de la fibre.

Si le traitement thermique a eu une influence sur la structure de la fibre, cela pourrait laisser penser que la structure cristalline de la fibre a évolué et de ce fait que la phase amorphe sur laquelle se fixerait le colorant aurait évolué au détriment de la phase cristalline. Or, les traitements thermiques, en général, ne vont pas dans le sens de l'augmentation de la phase amorphe mais plutôt dans le sens inverse. Cette augmentation de la quantité de colorant fixé en fonction du thermofixage pourrait être due à la réorganisation de la phase cristalline dans le polymère par la création d'un nouveau type de cristallites. Vu la faible masse moléculaire et le faible encombrement stérique de la molécule de colorant, ces traitements pourraient lui permettre de se fixer plus facilement à la surface de la fibre.

V.4.3.1.2. Cas du Yellow 42

La cinétique de fixation du colorant Yellow 42 sur la fibre de PLA, représentée par la courbe de la figure 50, indique que ce colorant se fixe avec une vitesse encore plus rapide que le précédent (Rose brillant) et atteint l'équilibre de saturation à partir de 20 min pour chaque traitement effectué.

Les quantités de colorants fixées dans chaque cas sont deux fois supérieures à celles fixées avec le colorant précédant « rose brillant ».

Ceci s'explique par le fait que le Yellow 42 possède dans sa structure des groupements chimiques (-NRH...) qui permettent d'avoir un paramètre de solubilité proche de celui du PLA et d'augmenter de ce fait sa compatibilité avec le polymère. Les trois courbes sont quasi-superposables.

Nous pouvons dire que les traitements thermiques subis par les échantillons avant teinture n'ont pas affecté la phase cristalline du polymère. Ces traitements ont juste joué le rôle de stabilisateur dimensionnel de l'échantillon.

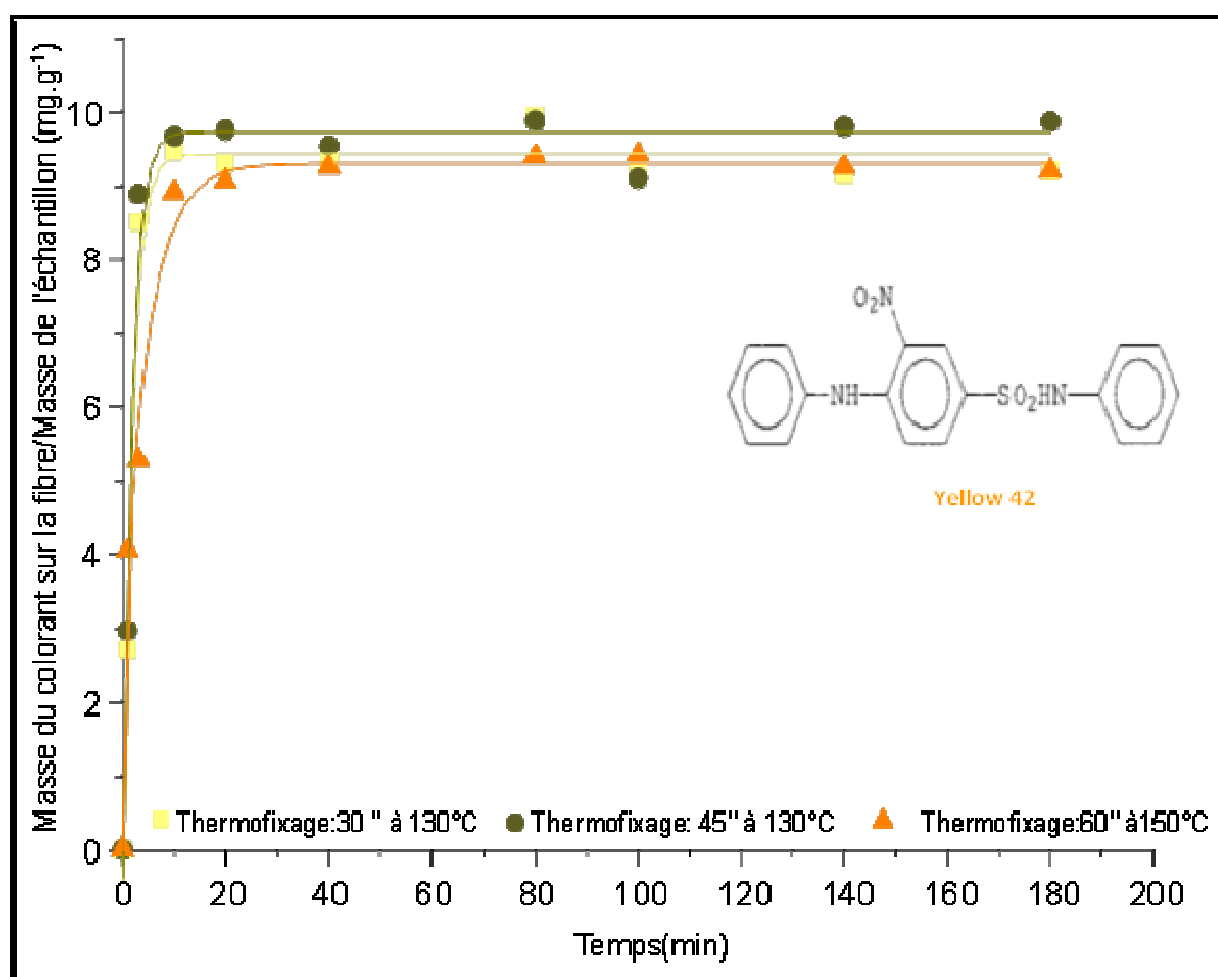


Figure 50 : Cinétique de teinture du PLA avec 1% de Yellow 42 à 100 °C.

V.4.3.1.3. Cas du foron rubine

La courbe de la figure 51 représente la cinétique de fixation du colorant Foron rubine sur des échantillons de PLA ayant subi trois traitements de thermofixages différents.

Les trois échantillons présentent pratiquement la même allure et se comportent de la même façon indépendamment des traitements thermiques subis.

Pour chacun d'eux, on peut voir se former un pallier de saturation à partir de 40 min. La quantité de colorant fixée ne varie donc pas au delà de 40 min.

Le thermofixage n'a pas eu une influence significative sur la modification de la structure cristalline car les quantités de colorants fixées ne varient pas en fonction des traitements thermiques réalisées sur les échantillons.

Par ailleurs, ce colorant se fixe moins bien que le « Yellow 42 », mais est mieux que le « rose brillant ».

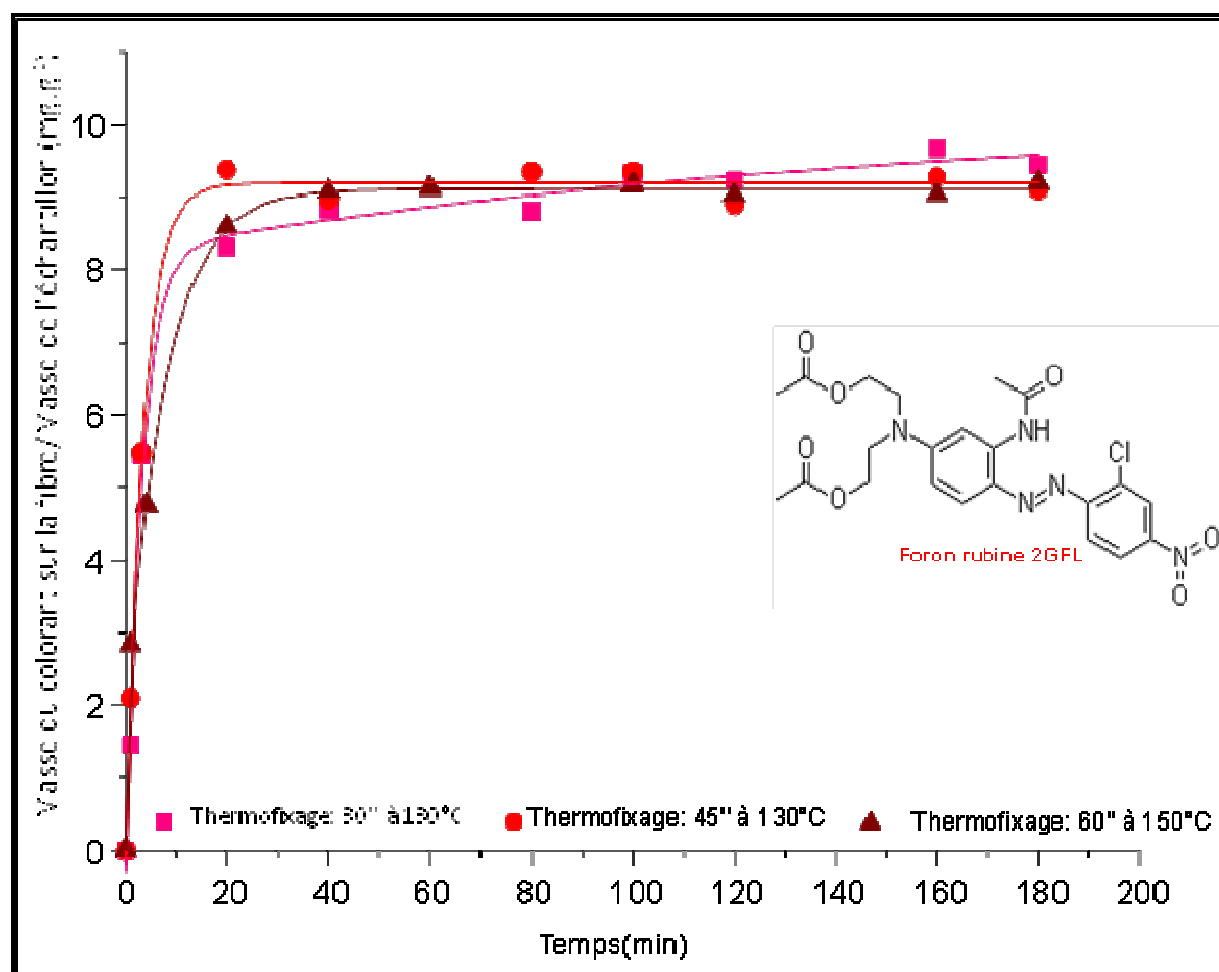


Figure 51: Cinétique de teinture du PLA avec 1% de Foron rubine.

V.4.3.2. Evaluation des propriétés tinctoriales des colorants en fonction des traitements thermiques.

A partir des résultats de la cinétique de teinture, nous avons tracés des courbes comparatives afin de classer les colorants utilisés en fonction de leurs propriétés tinctoriales.

Nous avons représenté, la cinétique de teinture des trois colorants, obtenue dans des conditions semblables.

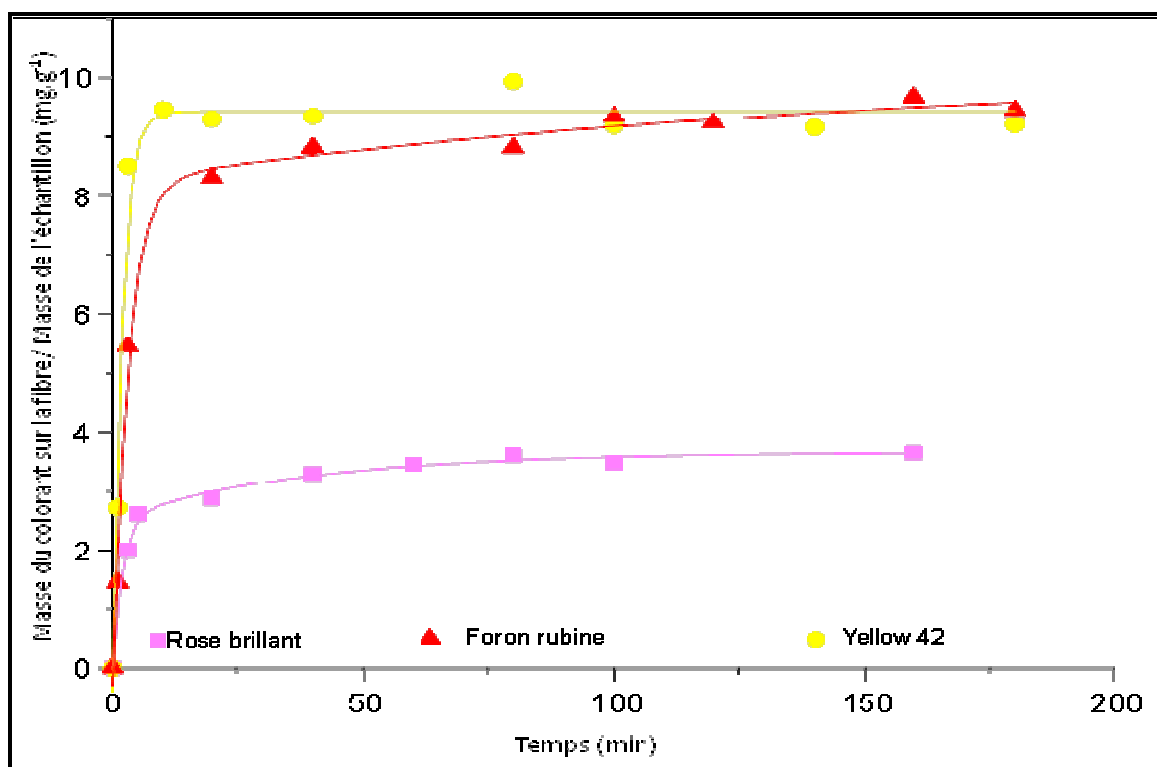


Figure 52 : Cinétique de fixation de trois colorants après un thermofixage réalisé à 130°C pendant 30".

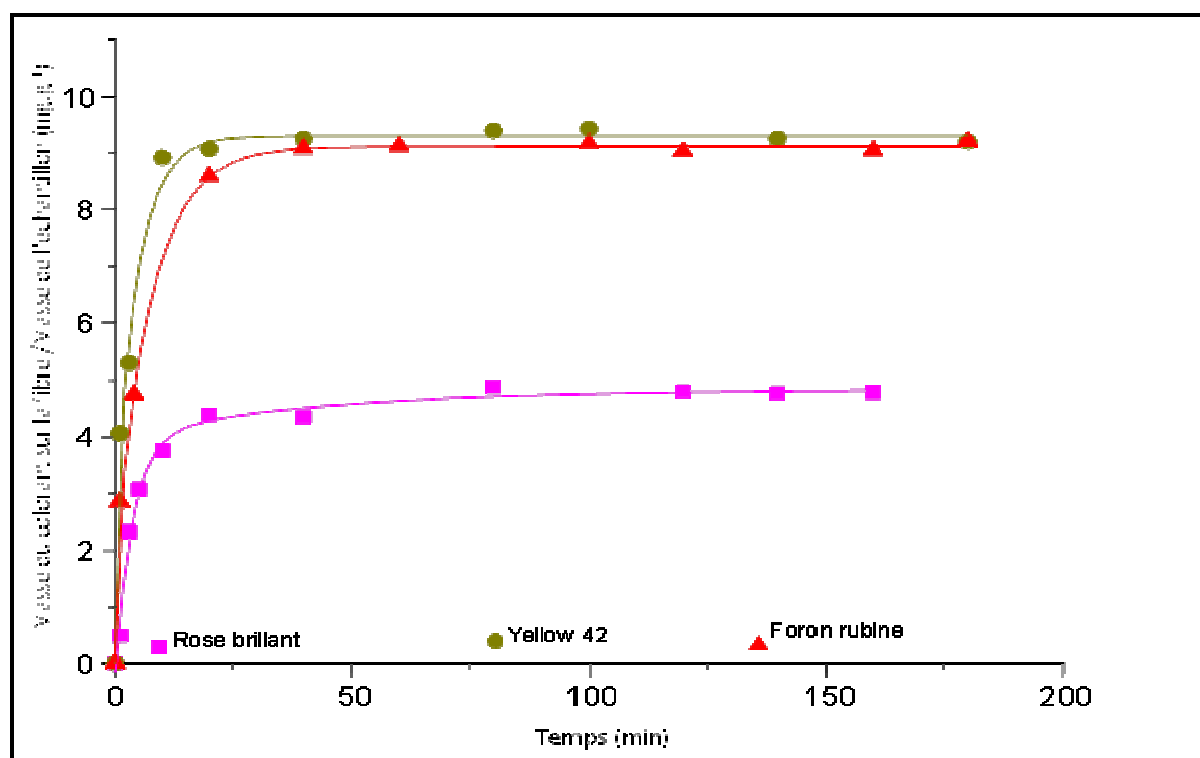


Figure 53 : Cinétique de fixation de trois colorants après un thermofixage réalisé à 130°C pendant 45".

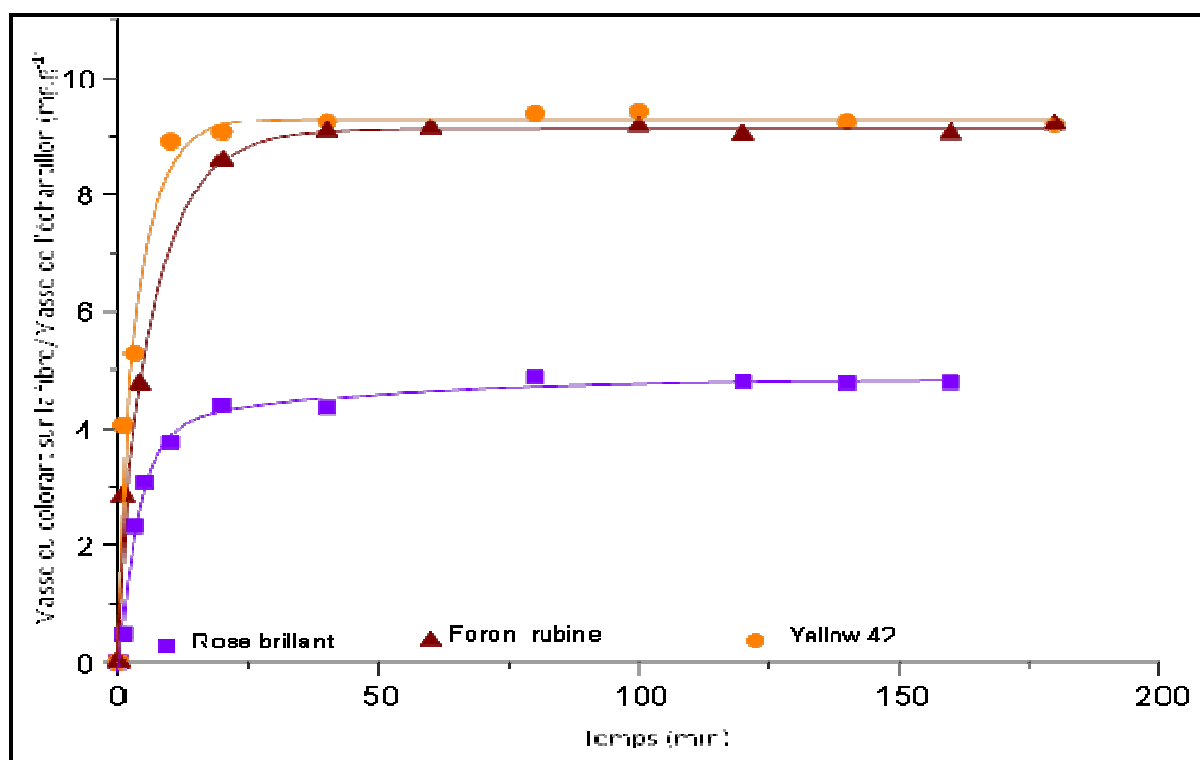


Figure 54 : Cinétique de fixation de trois colorants après un thermofixage réalisé à 150°C pendant 60".

Les figures 52, 53 et 54 présentent les courbes de comportement des colorants vis-à-vis de la fibre. Sur ces courbes, nous constatons que les trois colorants sont bel et bien différents par le taux d'épuisement atteint par chacun d'eux. En d'autres termes, les taux d'épuisement des colorants yellow 42 et foron rubine sont proches de 90 % tandis que ceux relatifs au rose brillant n'atteignent pas les 50 %.

Nous avons noté dans la littérature que le PLA avait une assez bonne affinité envers les colorants possédant certaines fonctions et groupements chimiques spécifiques ; pour cause les molécules de colorant dont les paramètres de solubilité sont proches de ceux du PLA sont celles qui se fixent le mieux sur la fibre PLA.

L'analyse des résultats à travers les courbes de cinétique de teinture, vient confirmer le lien pertinent entre paramètre de solubilité et bonne affinité du colorant pour le PLA. Pour cause, les deux colorants qui se fixent le mieux (Foron rubine et Yellow 42) possèdent dans leurs structures au moins un des groupes favorisant un paramètre de solubilité proche de 20.2 (j/cm³) : NHR,-NR₂,-NHCOR,-COR,-OR,-COOR avec R= -(CH₂)_nCH₃, ou -C₆H₅. Par contre ces groupes sont absents de la structure du colorant Rose brillant. Ce dernier reste néanmoins intéressant par le fait qu'il soit une molécule de petite taille donc occupe un faible volume et peut tout de même se fixer sur le polymère.

- **.Détermination du taux d'épuisement des colorants du temps de demi-teinture**

Le temps de demi teinture, noté $t_{1/2}$ représente le temps mis par le système lors d'un processus de teinture, pour absorber la moitié du colorant qu'il absorbera une fois l'équilibre atteint.

Cette valeur nous permettra de comparer la cinétique de montée des trois colorants utilisés sur la fibre de PLA.

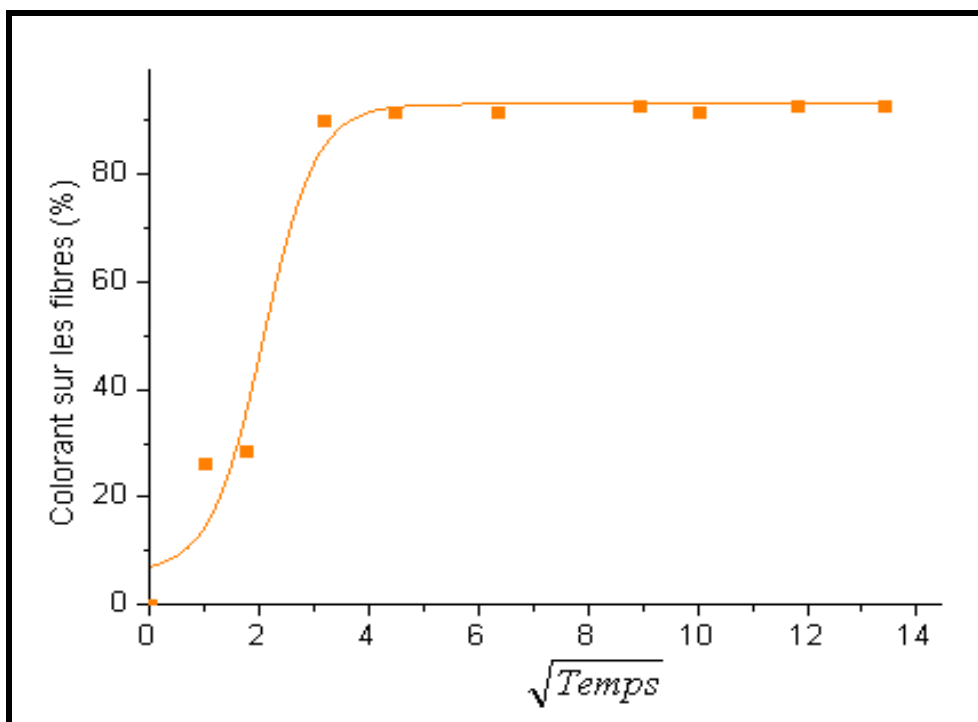


Figure 55 : Cinétique de fixation du Yellow 42.

La figure 55, qui correspond à la représentation de la cinétique de teinture du yellow 42, est tracée en reportant en pourcentage, le colorant fixé sur la fibre en fonction de la racine carrée du temps.

Ce choix permet également d’observer l’allure de la courbe au démarrage de la cinétique de teinture.

Nous constatons que la vitesse de montée du colorant dans les 4 premières minutes est très rapide. Dès la première minute, plus de 26 % du colorant présent en solution est déjà fixé sur la fibre. La fibre absorbe une très grande quantité de colorant dès son immersion en solution et la saturation en colorant (équilibre) est également très rapidement atteinte (au bout de 20 min).

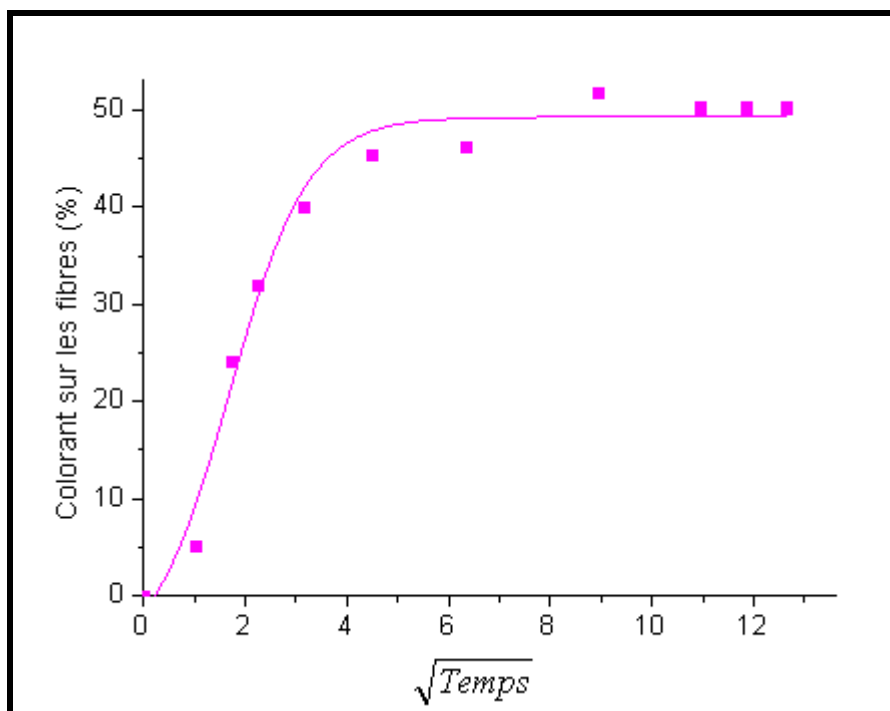


Figure 56 : Cinétique de fixation du rose brillant.

Le Rose brillant, dont la cinétique de teinture est représentée par la figure 56, est un colorant qui absorbe moins de colorant que le yellow 42. En effet, dans la première minute de contact colorant-fibre, le spectre montre que la concentration du colorant fixée sur la fibre est très faible et ne dépasse pas 6 %. Par contre la saturation en colorant intervient à un temps quasi égal à celui du yellow 42.

Le troisième colorant, foron rubine, dont la cinétique est représentée sur la figure 57, présente un comportement similaire à celui du yellow 42. La vitesse de montée du colorant est rapide avec 15 % de colorant fixé sur la fibre dès la première minute.

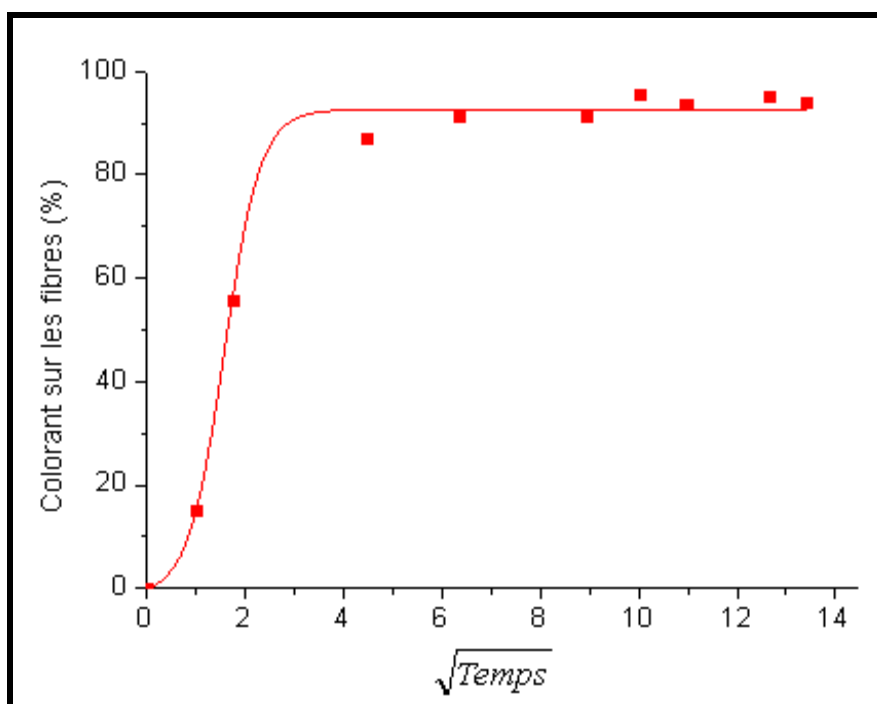


Figure 57 : Cinétique de fixation du foron rubine.

Les valeurs approchées des temps demi teinture ainsi que du taux d'épuisement du colorant ont été déterminées expérimentalement et sont consignées dans le tableau 14.

Les valeurs des taux d'épuisement des colorants permettent de conclure sur leur pouvoir colorant. Nous pouvons dire que le foron rubine et le yellow 42, sont des colorants qui ont des caractéristiques tinctoriales très proches. Ceci s'expliquerait entre autre par la proximité de leurs paramètres de solubilités, voisins de celui du PLA. Par contre, leurs masses moléculaires ne sont pas, du tout, comparables. Ceci semblerait conforter l'idée selon laquelle la taille des molécules de colorant n'est pas le paramètre le plus important dans la détermination du taux de sorption.

Tableau 14 Taux d'épuisement des trois colorants étudiées et temps demi teinture

Colorants	Rose brillant	Yellow 42	Foron rubine
Taux d'épuisement	50%	93%	94%
$t_{\frac{1}{2}}$ (min)	4	4	4
$t_{\text{saturation}}$ (min)	80	20	40

Quant à ce qui est de l'utilisation du temps de demi teinture seul, pour comparer les colorants, il en ressort qu'il n'est pas le meilleur outil. Il faudrait lui adjoindre la quantité de colorant fixé. Nous avons, pour les trois colorants utilisés, obtenus des temps, de demi teinture, similaires, sans toutefois que ces colorants aient des taux de sorption identiques.

Les courbes de cinétique de teintures des trois colorants peuvent être divisées en deux étapes.

La première étape qui correspond à la montée du colorant sur la fibre s'arrête lorsque la fibre commence à saturer. Cette étape peut être définie par un coefficient de partage du colorant entre la solution et la fibre. Le profil de la représentation graphique de cette phase est linéaire.

La seconde étape correspond à l'**étape de saturation**, le colorant commence à saturer la fibre et sa concentration à température constante n'augmente plus. La représentation graphique de ce phénomène est un plateau horizontal.

Cette cinétique de teinture correspondrait au modèle décrit par l'isotherme de Nernst

V.4.3.3. Dosage MÜTEK des particules de colorant.

Dans ce paragraphe nous allons démontrer qu'il existe également un lien entre la charge globale des particules de colorant et leur aptitude à se fixer sur les fibres de PLA. Cette nouvelle approche permettra de faire de « cette charge globale des particules de colorant », un nouveau paramètre tel le paramètre de solubilité, à partir duquel on pourrait s'appuyer pour prédire ou estimer la force colorante d'un composé vis-à-vis d'un polyester tel que le PLA.

Dans un premier temps nous avons déterminé le potentiel induit de chaque colorant en préparant des solutions de 10 % de colorant soit environ 10 g de colorant dans 100 g de solution aqueuse.

Dans le cylindre de l'appareil Mütek PCD 02, 10 ml de chaque solution sont introduit et le potentiel induit pour chacune des solutions peut être lu au bout de 5 min.

Tableau 15 : Potentiel induit des colorants déterminé par MÜTEK

	Rose brillant	Yellow 42	Foron rubine
Concentration des solutions (%)	10	10	10
Potentiel induit	-180	-217	-219

Le Tableau 15 présentant les potentiels induits des différents colorants obtenus par MÜTEK montre que les charges de ces colorants sont négatives. Ce résultat suit la même logique des paramètres de solubilité. Plus chargé est le colorant meilleure sera son affinité avec le PLA. Ce qui veut dire que le colorant le moins adéquat ici sera celui qui aura le potentiel induit le plus faible en valeur absolue.

Les valeurs négatives des différents colorants permettent d'envisager un dosage des particules de colorant par une solution de polycation (PDADMAC) en suivant la neutralisation de la charge en fonction d'équivalent de PADADMAC ajouté.

Le PADADMAC (**PolydiAllyl Dimethyl Ammonium Chloride**) est un homopolymère cationique dont la masse molaire en poids varie entre 100.000 à 200.000. Disponible sous forme liquide dont la densité à 25°C varie entre 1.08 - 1.09 g cm⁻³. Il est très souvent utilisé comme coagulant ou floculant.

Sa structure chimique est la suivante : (Aldrich réf 26062-79-3)

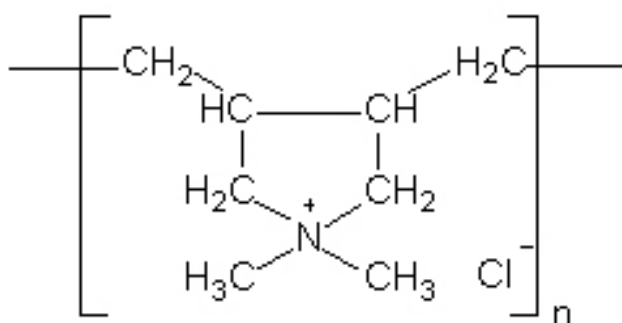


Figure 58 : Structure chimique du PDADMAC

Le dosage des colorants par le PDADMAC a permis de tracer les courbes de neutralisation : potentiel induit normalisé = f (nombre d'équivalents de PADADMAC ajouté).

Comme nous l'avons vu dans le tableau 15, les potentiels induits de tous les trois colorants utilisés sont négatifs. Il faut donc une certaine quantité de PDADMAC pour neutraliser chacun d'eux. Sur la Figure 59 présentant la neutralisation des charges négatives des colorants par le PDADMAC, la quantité d'équivalents nécessaire pour neutraliser la totalité des charges négatives des colorants est bien plus importante pour le « Rose brillant ». Il nécessite environ 10.6×10^{-7} équivalents par mg de PDADMAC pour neutraliser le rose brillant, tandis qu'il faut respectivement 6.62×10^{-7} et 7.86×10^{-7} équivalents par mg de PDADMAC pour la neutralisation du « Yellow 42 » et du « Foron rubine ».

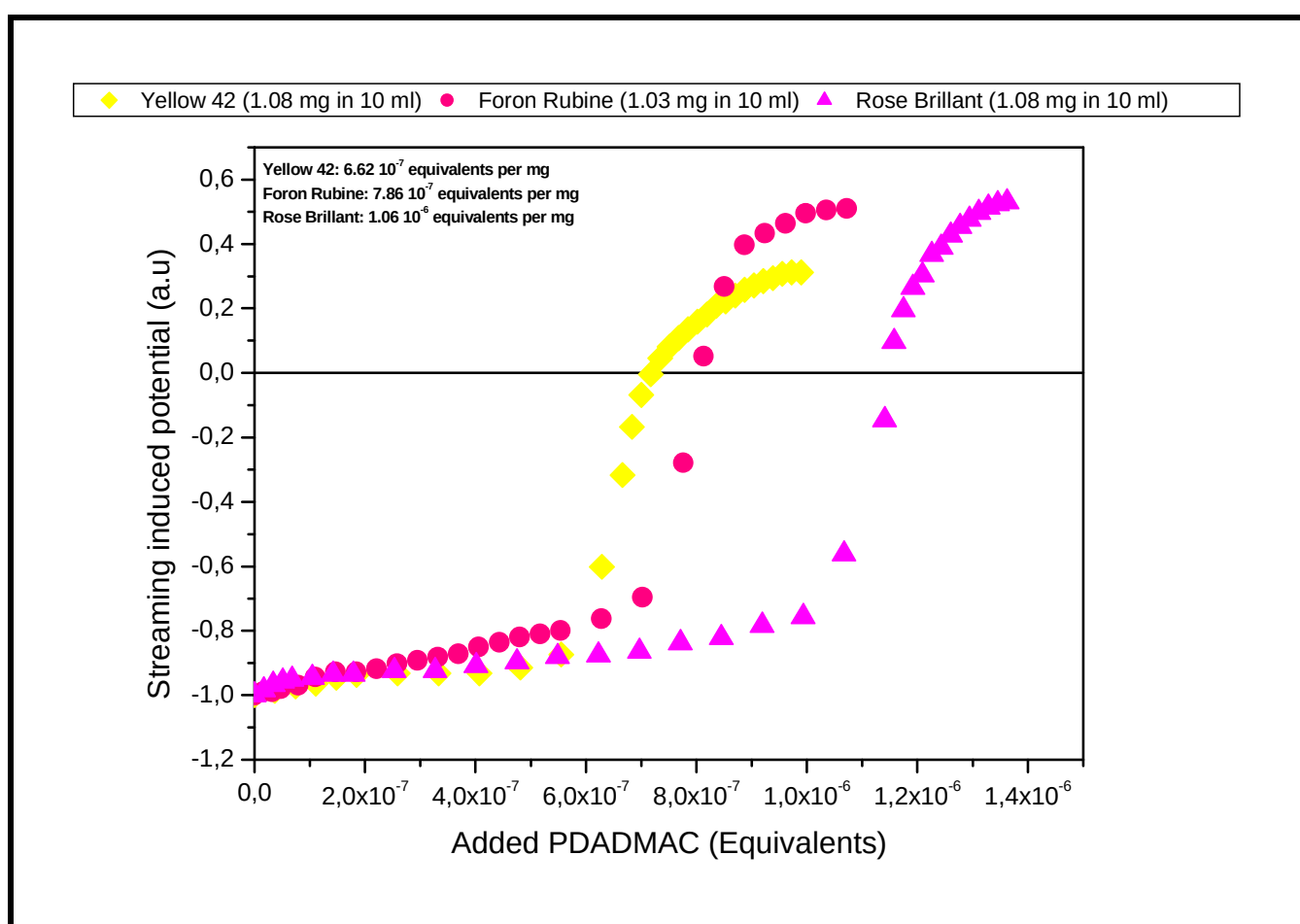


Figure 59 : Courbes de neutralisations des trois colorants par le PDADMAC

Le fait qu'il faille moins d'équivalent en PDADMAC pour neutraliser les charges négatives des colorants Yellow 42 et Foron rubine, trouve une explication dans le fait qu'un colorant est constitué entre autres d'agents tensioactifs et/ou dispersants qui sont des entités chargées négativement. Leur rôle est d'augmenter le pouvoir couvrant d'un colorant.

Ce qui implique que, plus un colorant est chargé, plus il contient de tensioactifs, qui améliorent sa dispersion dans l'eau et réduisent son adsorption sur la fibre.

V.5. CONCLUSION

Nous avons démontré dans ce chapitre que le PLA ne pouvait être bien teint que par des colorants dispersés, d'une part, et d'autre part, par des colorants possédant dans leur structure certains groupes chimiques qui contribuent à l'énergie de cohésion et au paramètre de solubilité. Plus le paramètre, de solubilité d'un colorant dispersé, est proche de celui du PLA, meilleure sera son affinité pour ce polymère.

Des trois colorants étudiés, Rose brillant, Yellow 42 et Foron rubine, seuls les deux derniers ont des paramètres de solubilités proches de celui du PLA (20.2 j/cm^3) avec respectivement 24.9 j/cm^3 pour le Yellow 42 et 24.7 j/cm^3 pour le Foron rubine, liés aux groupements portés par chaque molécule de colorant.

Nous avons également montré dans ce chapitre qu'il est possible de sélectionner ou de comparer les forces des différents colorants par dosage MÜTEK en utilisant le PDADMAC. Ceci permet de prédire et connaître le pouvoir opacifiant d'un colorant par rapport à un autre.

Nous retenons donc que, parmi les colorants étudiés, ceux qui seront adéquats pour la teinture du PLA seront le Foron rubine et le Yellow 42.

CHAPITRE VI :

ETUDE DE LA DEGRADATION DU PLA

Introduction

La prise de conscience face aux problèmes liés à la pollution a amené à penser à l'utilisation de nouveaux types de matériaux polymères plus respectueux de l'environnement, avec des performances tout aussi bonnes, voire meilleures que celles de leurs homologues, possédant la capacité de se transformer rapidement, sous l'action enzymatique de micro-organismes, de l'eau, ou de la chaleur. C'est dans ce contexte que des polyesters aliphatiques biodégradables vont voir le jour. L'un des plus intéressants pour ses propriétés physico-mécaniques est l'acide polylactique.

Le PLA, bio polymère aliphatique est utilisable comme fibre textile notamment dans le biomédical ou l'industrie de l'habillement. Il est de ce fait susceptible d'être mis au contact de l'humidité de l'eau sous différentes conditions.

Cependant, la stabilité thermique des polyesters aliphatiques est limitée, ils sont susceptibles de subir des mécanismes de ruptures de leurs chaînes macromoléculaires pour être réduits en composés simples plus stables.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents modes de dégradation des polymères en mettant un accent particulier sur l'hydrolyse. Nous étudierons, par la suite, la dégradation hydrothermique du PLA, soumis à l'action combinée de la température et de l'humidité. Nous analyserons également l'effet du pH sur les propriétés surfaciques du polymère.

VI.1. DEGRADATION CHIMIQUE DU PLA

Le PLA possède dans sa structure chimique des fonctions susceptibles de réagir avec des entités nucléophiles ou électrophiles en produisant des fragments de molécules plus petites : c'est un processus de dégradation.

Les mécanismes de dégradation du PLA sont:

- La dégradation chimique (par hydrolyse ou oxydation)
- La photo dégradation (action des UV et des radicaux libres)
- La dégradation thermique (action des radicaux libres et de la chaleur)
- La dégradation mécanique (cisaillement et coupure des chaînes)
- La biodégradation par l'action de micro-organismes [100]

La **dégradation chimique** qui consiste à une hydrolyse ou une oxydation constitue le principal mécanisme mis en jeu lors de la dépolymérisation d'un polymère.

- L'oxydation est généralement provoquée par le rayonnement UV subi par le matériau lors d'une exposition plus ou moins prolongée à la lumière du soleil.
- L'hydrolyse quant à elle peut être d'origine chimique ou enzymatique par les exoenzymes libérées par les micro-organismes du milieu.

Les polyesters, du fait de la présence des liaisons esters entre chaque monomère, sont les plus sensibles à l'hydrolyse. Les polyoléfines ne semblent pas être sensibles à ce type de réaction mais les sous-produits de réaction résultant d'une exposition plus ou moins longue à un rayonnement UV pourraient être minéralisés dans une faible mesure.

Les polylactides seront plus sensibles à l'hydrolyse du fait de l'existence d'une liaison ester dans leur structure.

Dans ce cas, cette action de l'eau sur le PLA dépendra principalement de deux facteurs :

- les propriétés intrinsèques du matériau (masse moléculaire moyenne, cristallinité, pureté du polymère ou encore sa forme).
- L'environnement extérieur (pH, température, humidité, catalyseur)

Les mécanismes de l'hydrolyse peuvent engendrer des modifications dans la structure du polymère, réduisant la masse moléculaire du polymère initial, qui se traduirait par la diminution des propriétés mécaniques du matériau.

VI.2. EXPERIENCE DE DEGRADATION

Afin de comprendre l'effet combiné de la température et de l'humidité sur les propriétés surfaciques et mécaniques du polymère, nous avons mené une expérience de dégradation sur un échantillon de PLA.

L'expérience a été réalisée sur 3 g d'échantillon de PLA brut qui n'a subi aucun traitement thermique préalable.

L'échantillon PLA, disponible sous forme de tissu, a été immergé dans une solution aqueuse de pH = 6 maintenue à 90°C sous agitation pendant une durée d'une heure. L'échantillon a ensuite été séché à température ambiante pendant 24h. Cette opération de lavage et séchage a été répétée 15 fois.

Les conditions de l'expérience choisies sont semblables à celles du lavage du matériau dans son utilisation en tant que fibre textile appliquée au biomédical.

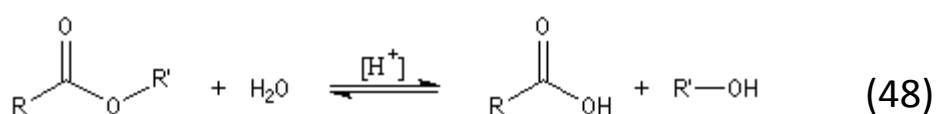
Afin de déterminer les conséquences de ce traitement hydrothermique, plusieurs techniques expérimentales telles que la DSC, la RMN, la VISCOSIMETRIE, la MICRO ELECTROPHOREZE la SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE ont été nécessaires pour caractériser les changements structuraux subis par le polymère lors de cette expérience.

Les propriétés thermiques du polymère dégradé sur une période de 15 cycles ont été évaluées par DSC. Comparées avec celles du produit de départ, les valeurs de T_f , χ_c ont été calculées. Dans le même ordre d'idée, la composition du polymère dégradé a été étudiée par RMN ^1H et comparée avec celle du polymère initial. L'évolution de la structure chimique, et de l'état de surface, ont été analysés conjointement par la microélectrophorèse et spectroscopie IR.

VI.2.1.Mécanismes d'hydrolyse

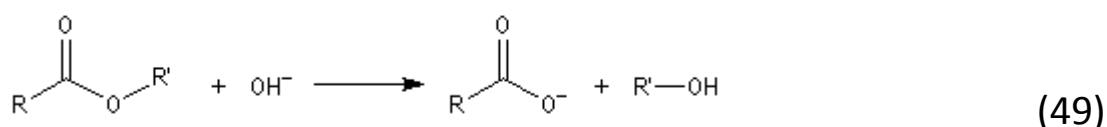
L'hydrolyse des esters est également perçue comme une réaction de saponification. Elle conduit à un acide carboxylique ou un ion carboxylate et à un alcool. L'état d'équilibre est atteint au bout d'un temps très long en l'absence de catalyse. Comme la catalyse touche aussi bien la réaction directe que la réaction inverse, on peut utiliser les mêmes catalyseurs que pour l'estérification. Le plus simple est l'ion H^+ .

- en **milieu acide**, on obtient l'acide carboxylique. La transformation conduit à un équilibre :



Il s'agit de la réaction inverse de l'estérification de Fischer.

- en **milieu basique**, le produit final est l'ion carboxylate. Les ions OH^- ne sont pas des catalyseurs car ils sont consommés dans la réaction. La transformation est totale :

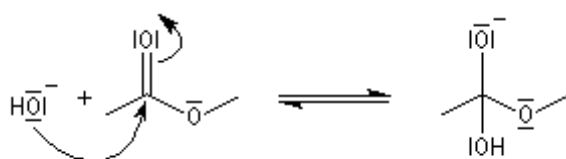


Les expériences de caractérisation menées par zétamétrie ont permis d'établir que le PLA est un polymère dont la charge globale est négative. Lors du processus de dégradation, cette charge négative est accrue par la présence des groupements carboxyliques issus du mécanisme d'hydrolyse des fonctions esters. Ceci nous amène à penser que le mécanisme qui a conduit à l'obtention de ces groupements a eu lieu en milieu basique.

Le mécanisme adéquat serait donc le suivant :

- **Première étape :**

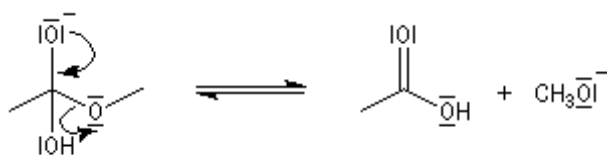
Addition de l'ion hydroxyde sur le groupe carboxyle de l'ester avec formation d'un intermédiaire tétraédrique. Cette étape bimoléculaire est cinétiquement déterminante. Comme les ions hydroxydes sont de bien meilleurs nucléophiles que l'eau, la saponification est plus rapide que l'hydrolyse ;



(50)

- **Deuxième étape :**

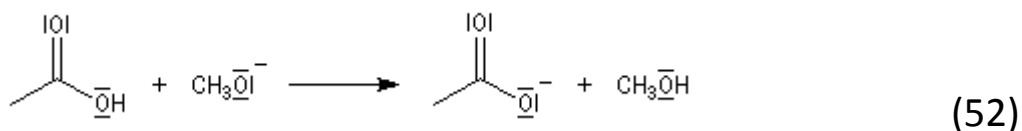
Fragmentation de l'intermédiaire tétraédrique avec élimination d'un ion éthanolate ;



(51)

- **Troisième étape :**

Déprotonation de l'acide carboxylique par l'ion éthanolate avec formation d'un ion carboxylate. Cette réaction quantitative rend la transformation globale totale.



VI.2.2. Evolution de la masse moléculaire moyenne du polymère

L'analyse et l'exploitation des résultats obtenus permettent de suivre l'évolution de la dégradation du PLA dans les conditions précédemment définies. Des études menées par Le Duigou et al. [101] montrent que la perte de masse est directement liée à l'augmentation de la température. Pour illustrer cette perte de masse, la détermination de la masse moléculaire moyenne s'est faite d'une part par résonance magnétique nucléaire du proton et, d'autre part par viscosimétrie.

L'appareillage utilisé pour l'analyse RMN ^1H est constitué d'un spectromètre Bruker Avance 400MHz muni d'une sonde QNP Z-gradient. Le traitement des spectres obtenus est corrigé par le logiciel Topspin 1.3 (BRUKER). La déconvolution des signaux de RMN s'effectue à l'aide du logiciel 1D NMR processor 11,0 (ACD/ Labs).

La masse moléculaire moyenne obtenue lors de la caractérisation du polymère a été comparée à celle obtenue après le traitement hydrothermique afin d'évaluer l'effet de ce traitement sur le polymère.

Les analyses viscosimétriques quant à elles sont réalisées dans un viscosimètre Ubbelohde maintenu à 25°C, dans lequel une solution de chloroforme, contenant l'échantillon et de concentration 1 g/dl, est introduite.

La masse moléculaire moyenne viscosimétrique a été déterminée suivant l'équation de Mark Houwink.

$$\eta = 6.06 \times 10^{-4} \overline{M}_V^{0.64} \quad (53)$$

Avec :

η : Viscosité intrinsèque du polymère

$\overline{M}_V$: Masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère.

$K=6.06 \times 10^{-4}$ et $\alpha= 0.73$: constantes de Mark Houwink du couple solvant-polymère considéré à 25°C.

Nous avons mis en évidence une diminution remarquable de la masse du polymère, par comparaison des masses moléculaires viscosimétriques obtenue par calcul avant et après le traitement hydrothermique [102].

La diminution de la viscosité d'un polymère est un paramètre qui permet de quantifier la dégradation. L'expérience mise en jeu a combiné dégradation thermique (engendrée par la chaleur) et hydrolytique (générée par l'eau).

La figure 60, montre l'évolution de la viscosité réduite du polymère en fonction de la concentration C. Cette étude de l'évolution de la viscosité a été réalisée dans les mêmes conditions pour un polymère non dégradé que pour un polymère dégradé.

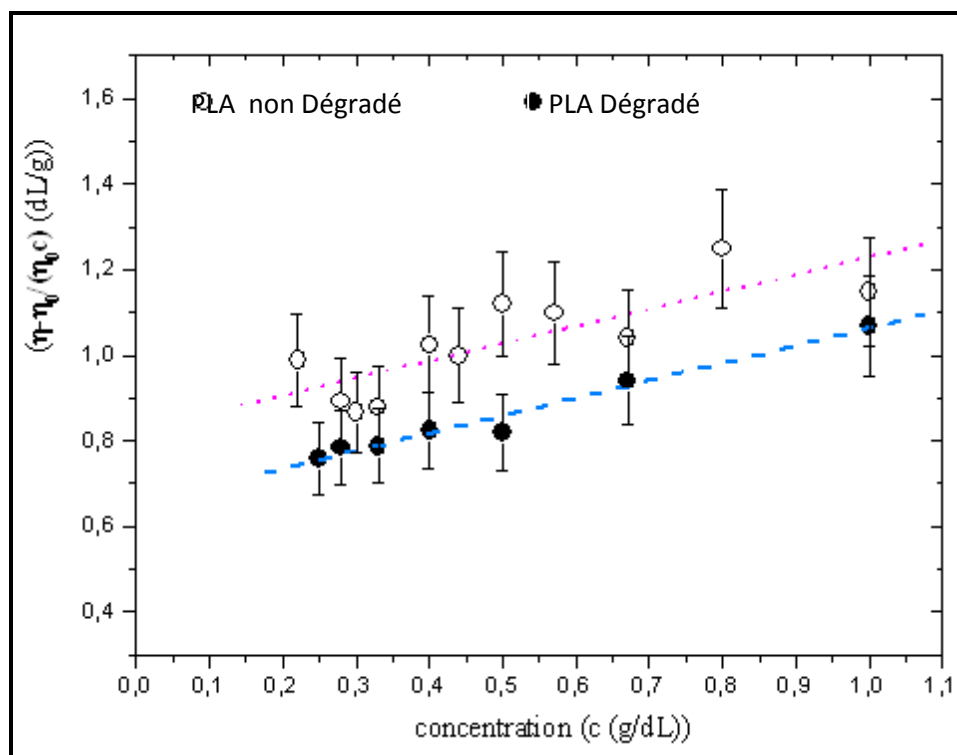


Figure 60 : Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration du polymère avant et après dégradation.

La figure 60, qui permet, par extrapolation de déterminer la viscosité réduite de polymère, montre effectivement que celle-ci décroît après le traitement hydrothermique imposé au polymère.

La viscosité étant une grandeur proportionnelle à la masse molaire, cette diminution de la viscosité du polymère implique une diminution de la masse moléculaire du polymère, et par conséquent, une baisse des propriétés mécaniques de celui-ci.

Le tableau 16 présente les résultats comparatifs entre la méthode viscosimétrique et la RMN du proton.

Suivant les deux méthodes, nous avons trouvé que la dégradation du polymère était de l'ordre de 30 %. Ce qui semble considérable, compte tenu de la faible masse moléculaire du polymère de départ.

Tableau.16 : Masses moléculaires moyennes avant (a) et après (b) dégradation.

	Viscosimétrie (M_v (g.mol ⁻¹))		RMN (M_n (g.mol ⁻¹))	
	(a)	(b)		
Masse Moléculaire Moyenne	22880 ± 3500	16100 ± 2400	22500 (a)	15420 (b)
Pourcentage de perte en masse	29.6 %		31.4 %	

Ces résultats expérimentaux ont été évalués avec une erreur relative de ± 11 % pour la mesure de la viscosité intrinsèque et ± 15 % pour la RMN

VI.2.3. Effet de la température et de l'humidité sur la morphologie et la structure

Les polyesters sont des macromolécules sensibles à l'humidité et à la température. Ces deux paramètres ont une très forte influence sur les propriétés structurales et cristallines de ces polyesters aliphatiques.

Vink [103] a étudié l'effet de l'humidité sur le PLA et il montre que ce polymère en présence d'humidité poussée et contrôlé, peut être recyclé par dépolymérisation. Il a présenté l'évolution de la dégradation du polymère, caractérisé par la perte de masse, en fonction du temps, sous une humidité très poussée.

De même, du fait de leur faible tenue thermique, une faible quantité d'humidité présente dans la structure du polymère suffirait à enclencher un mécanisme de dégradation.

Pour étudier les changements structuraux et morphologiques de la structure du polymère, la DSC a été mise à contribution. Les échantillons ont été analysés dans une cellule DSC STAR SW 8.10, avec une rampe en température de 10°C/min, sous atmosphère d'azote. Les échantillons, de masses comprises entre 24 et 29 mg, ont subi un balayage de -100 °C à 250°C.

Nous avons déterminé graphiquement deux paramètres importants que sont la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) du polymère.

Afin de mieux évaluer l'impact du traitement hydrothermique sur la structure du PLA, une étude comparative entre les échantillons avant et après traitement a été envisagée.

Il en ressort que les traitements effectués sur le polymère sous l'action combinée de l'eau et de l'humidité, ont eu pour effet d'agir sur la cristallinité du polymère. En observant la figure 61 nous pouvons comparer les pics de transition vitreuse et de fusion du polymère avant et après traitement. Il apparaît que la dégradation aurait eu pour effet la réorganisation de cristallites dans la phase cristalline. Ceci avec pour conséquence une variation de l'aire du pic de fusion entraînant une variation du taux de cristallinité du polymère.

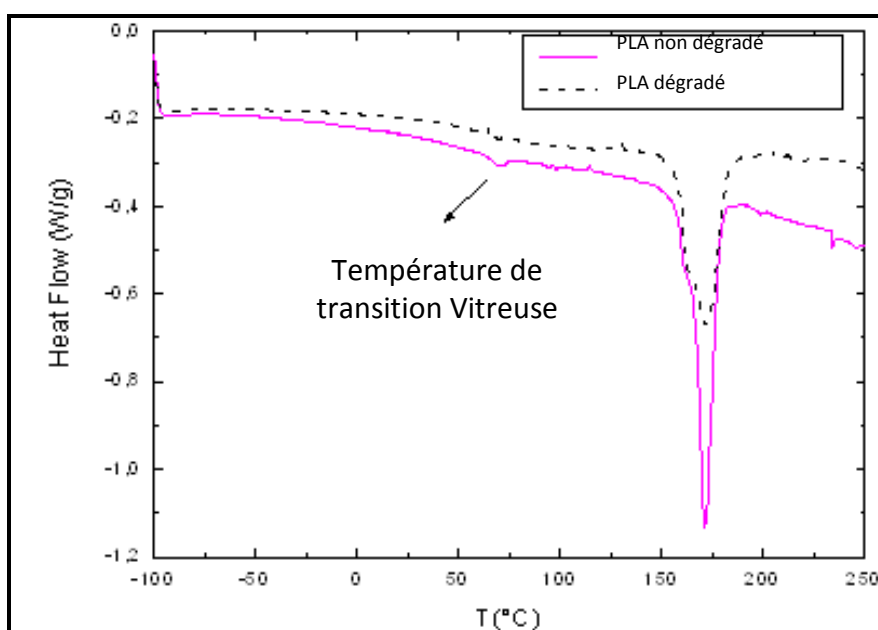


Figure 61 : thermogramme DSC du PLA dégradé et non dégradé.

Les valeurs des paramètres tels que le taux de cristallinité, la température de fusion ou la température de transition vitreuse ont été calculés avec une erreur relative de $\pm 2 \%$ et consignées dans le tableau 17.

Tableau.17 : Taux de cristallinité, température de transition vitreuse, température de fusion et aires des pics normalisés du polymère avant et après dégradation.

Propriétés du polymère	PLA non dégradé	PLA degrade
Taux de cristallinité, X_c	46%	44%
Température de transition vitreuse, T_g	54.1 °C	52.1 °C
Température de fusion, T_m	169.8 °C	170.9 °C
Aires des pics normalisées	42.96 J g ⁻¹	40.60 J g ⁻¹

VI.2.4. Microélectrophorèse - effet du pH sur le potentiel zêta du PLA

Nous avons mentionné que le mécanisme d'hydrolyse pouvait être catalysé par un milieu basique. Certains auteurs [104] ont étudié la dispersion de particules en milieu aqueux et montrent l'importance de ce paramètre dans le processus de dégradation.

Les sous-produits de dégradation ont été étudiés par électrophorèse capillaire.

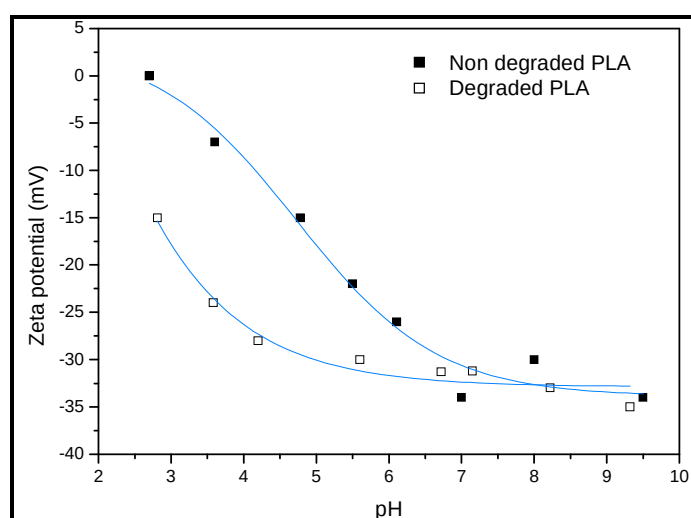


Figure 62 : Variation de la charge surfacique des PLA avant et après dégradation en fonction du pH

La figure 62 représente une superposition de deux graphes (variation de la charge surfacique du polymère en fonction de l'évolution du pH), l'un avant et l'autre après dégradation.

Nous constatons que le polymère non dégradé et à pH acide ne comporte aucune charge surfacique. On peut lire une valeur de la charge surfacique égale à zéro. En augmentant le pH vers des valeurs basiques, le potentiel zêta diminue et atteint un palier où il devient constant à partir de $\text{pH} = 7$. A cette valeur de pH, le polymère ne se « charge » plus. Ceci s'expliquerait par le fait que, dans une dispersion aqueuse à pH acide, le polymère se dégrade et cette dégradation correspond à des ruptures des chaînes macromoléculaires avec libération d'ions COO^- jusqu'à atteindre un équilibre.

D'autre part, lorsqu'on analyse le deuxième graphe qui représente le PLA dégradé, on se rend compte que même à des pH très acides le polymère est chargé. Cette charge va également augmenter avec la basicité de la solution et rejoindre le premier palier. La charge portée par le polymère ici est due à la dégradation que nous lui avons fait subir. Non seulement le polymère s'est dégradé, mais il se dégrade davantage avec l'augmentation du pH.

Aussi, nous préconisons pour une meilleure utilisation du polymère dans un domaine d'application textile, de travailler dans une zone de pH proche de 5 afin d'éviter sa dégradation.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif défini au début de ce travail était d'étudier, d'une part, la structure et la texture du PLA et de voir leur incidence sur les propriétés tinctoriales du polymère, et d'autre part, la dégradation du PLA sous l'influence de la température, de l'humidité et du pH, ceci dans le but de définir des conditions d'utilisations optimales de ce polymère en tant que fibre textile.

Nous avons, dans un premier temps abordé par le biais de différentes techniques expérimentales, une étude sur la caractérisation du polymère « brut », ceci dans l'optique de déterminer la constitution isomérique du matériau, son mode de synthèse, sa charge surfacique et les paramètres liés à ses propriétés mécaniques (masse moléculaire, cristallinité). Nous avons mis en évidence par FTIR, l'existence de différentes fonctions chimiques constitutives du polymère.

Les analyses RMN ont été très décisives non seulement pour déterminer la masse moléculaire du polymère mais aussi sa tacticité qui nous renseigne sur le mode d'enchaînement des différents monomères constitutifs. Outre ces deux paramètres cette technique donne des informations poussées sur la composition du polymère et la proportion de chaque monomère constitutif. Le polymère est constitué d'un mélange racémique (mélange équimolaire de l'isomère D et L) en très faible quantité, auquel a été ajouté en très grande quantité, l'isomère (L) en vue de conférer au matériau des propriétés mécaniques requises pour une application textile.

La charge surfacique du polymère a également été étudiée et la MICROELECTROPHOREZE a été la technique de choix pour cette analyse. Nous constatons que le PLA bien qu'hydrophobe, peut être dispersé dans une solution aqueuse. Nous avons pu mesurer la charge induite qui s'avère être négative. Cette charge augmente avec le pH jusqu'à atteindre une saturation matérialisée sur la courbe par un palier.

Le comportement thermique du polymère évalué par DSC permet de corroborer les résultats obtenus par RMN sur les propriétés mécaniques. Le polymère est effectivement semi-cristallin, en observant son thermogramme présentant un pic de fusion. Nous avons ainsi calculé son taux de cristallinité, sa température de fusion et évalué la température de transition vitreuse. Les résultats en RMN ont montré que le polymère était constitué d'un mélange racémique en très faible proportion auquel a été ajouté l'isomère L. Les recherches bibliographiques par ailleurs révèlent que lorsque qu'un PLA est synthétisé à partir d'un mélange racémique uniquement, il est syndiotactique.

L'isotacticité de notre polymère se justifie bien dans le sens où sa synthèse ne dérive pas du mélange racémique exclusif. Du fait de cette tacticité, le polymère aura donc des propriétés mécaniques intéressantes car la structure d'un polymère isotactique est plus organisée.

Nous avons également montré que le PLA possède une charge surfacique globale négative. L'analyse thermique montre que ce polymère, bien qu'hydrophobe comme la majorité des polyesters, a cependant un certain taux d'humidité intrinsèque qu'on pourrait appeler « humidité de constitution ».

Le PLA étudié est donc un polymère ionisable en solution aqueuse qui pourrait trouver des applications textiles du fait de ses propriétés mécaniques élevées.

La seconde partie a été consacrée à la teinture du PLA.

Nous avons envisagé l'utilisation de ce polymère en tant que fibre textile. De ce fait, il a été question de penser aux différents traitements « d'ennoblissement » nécessaires pour en faire un produit fini.

Tout d'abord, nous avons défini un processus de mise en forme du produit fini, partant du traitement thermique et allant à la fixation du colorant proprement dit, en passant par le choix du colorant.

Trois traitements thermiques ont été effectués :

- Thermofixage de l'échantillon à 130°C pendant 30 secondes
- Thermofixage de l'échantillon à 130°C pendant 45 secondes
- Thermofixage de l'échantillon à 150°C pendant 60 secondes

L'objectif, d'une part, était d'effectuer une stabilisation dimensionnelle, afin d'éviter un retrait dimensionnel du matériau lors du lavage, et d'autre part, d'examiner leur impact sur la variation de la structure chimique et, par ricochet sur la quantité de colorant fixée.

Dans les conditions de teintures telles que la température de teinture n'excède pas 100°C (pour éviter une dégradation thermique du matériau pendant la teinture), à un pH avoisinant 5, et pour un temps de teinture pouvant se limiter à 40 min, la fibre PLA peut être teinte avec des colorants dispersés dont les paramètres de solubilités sont proche de ceux du PLA et donc les structures comportent des groupes chimiques telles que NHR , -NR_2 , -NHCOR , -COR , -OR , -COOR , avec $\text{R} = \text{-(CH}_2\text{)}_n\text{CH}_3$, ou $\text{-C}_6\text{H}_5$.

Par ailleurs, la cinétique de fixation du colorant sur la fibre qui est décomposable en deux phases, l'une correspondant à la montée du colorant sur la fibre, et l'autre étant l'étape de saturation (équilibre). Ces étapes sont graphiquement représentées, l'une (première) par une représentation linéaire, et l'autre (la seconde) par une droite horizontale. Ce schéma obéit ainsi au modèle d'isotherme de Nernst.

Le PLA, polymère porteur de beaucoup d'espoir est malgré ses bonnes propriétés mécaniques faisant de lui le polymère de choix pour l'alternative aux polymères classiques issus du pétrole, un polymère dont l'utilisation exclusive en tant qu'homopolymère reste assez compromis. D'une part du fait de son coût de production élevé, (dont Nature Works pour l'instant détient le monopole), mais aussi pour ses faibles propriétés mécaniques. Il est également important de mentionner que ce polymère présente « l'avantage » d'être issu de l'amidon contenu dans les végétaux tels que le maïs ou la betterave. Alors s'imaginer transformer les surfaces cultivables destinées à la nutrition humaine en surfaces cultivables pour la production des « plastiques » reste un challenge, si on se penche sur les effets que peuvent avoir les émeutes dues à la faim.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ADEME: Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques Hilaire BEWA: Matériaux polymères biodégradables et applications ; Note de Synthèse II (2006).
- [2] S. M. Li, I. Rashkov, J. L. Espartero, N. Manolova and M. Vert: Synthesis, Characterization, and Hydrolytic Degradation of PLA/PEO/PLA Triblock Copolymers with Long Poly(L-lactic acid) Blocks, *Macromolecules*, 29 (1996) 57-62.
- [3] G. Festel (Editor), ECN-European Chemical News, October 03, 2005.
- [4] D. Farrington (Editor), *l'industrie textile*, mensuel technique et économique mars 2005.
- [5] B. Guptaa, N. Revagadea and J. Hilbornb: Poly(lactic acid) fiber: An overview *Prog .polym.sci.*, 32 (2007) 455-482.
- [6] D. P. Martin and S. F.Williams: Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochemical Engineering Journal*, 16 (2003) 97-105.
- [7] N. Jarroux (Editor), *les polymères biodégradables*, [AM 3579], plastiques et composites 10-2007.
- [8] V. Hasirci, K. Lewandrowski, J. A. Cicero, D Gresser, D. L. Wise and D. J. Trantolo: Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application, *J. Biotechnol.*, 86 (2001) 135-150.
- [9] R. Duncan and J. Kopacek Soluble Synthetic Polymers as Potential Drug, *Adv. Polym.Sci.*, 57 (1984) 51-101.
- [10] G.Q. Chen and Q. Wu: The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials* 26 (2005) 6565-6578.
- [11] S. Williams and D.Martin (Editors), *Applications of PHAs in medecine and pharmacy*. In Doi Y., Steinbüchel A. (eds.). *Biopolymers*. Vol. 4. Polyesters III, Applications and Commercial Products, Wiley- VCH, Weinheim, Germany, 2002.
- [12] E.T.H. Vink, K.R. Rabago, D.A. Glassner, B. Springs, R.P. O'Connor, J. Kolstad and P.R. Gruber: The Sustainability of NatureWorks Polylactide Polymers and Ingeo Polylactide Fibers: an Update of the Future, *Macromol. Biosci.*, 4 (2004) 551-564.
- [13] V. Robert (Editor), *les echos*, 04/10/2006.
- [14] H. Tsuji and Y. Ikada: Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly(E-caprolactone) in phosphate-buffered solution, *J.Appl.Polym.Sci.*, 67 (1998) 405 – 415.
- [15] R.E.Drumright, P.R. Gruber and D.E. Henton: Polylactic Acid Technology, *Adv.Mater.*, 12 (2000) 1841-1846.
- [16] S. Solarski, M. Ferreira and E. Devaux: Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry, *Polymer*, 46 (2005) 11187-11192.
- [17] G. Subhas and V. Nadarajah: Structure development of poly(L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions, *Journal of Applied Poym.Sci.*, 101 (2006) 1210-1216.
- [18] D. R. Witzke (Editor), Ph.D. Thesis, Michigan State University, East Lansing, MI 1997.
- [19] S. J. de Jong, S. C. De Smedt, M. W. C. Wahls, J.Demeester, J. J. Kettenes-van den Bosch and W. E. Hennink: Novel Self-assembled Hydrogels by Stereocomplex Formation in Aqueous Solution of Enantiomeric Lactic Acid Oligomers Grafted To Dextran, *Macromolecules* 33 (2000) 3680–3686.
- [20] D. Brizzolara, H.J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller and A. J. Domb: Mechanism of the Stereocomplex Formation between Enantiomeric Poly(lactide)s, *Macromolecules*, 29 (1996) 191–197.

- [21] P. De Santis and A. J. Kovacs: Molecular conformation of poly(S-lactic acid), *Biopolymers*, 6 (1968) 299-306.
- [22] T. Maharana, B. Mohanty and Y.S. Negi: Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability *Prog. Polym. Sci.*, 34 (2009) 99-124.
- [23] R. D. Sonwalkar, C. C. Chen and L. K. Ju: Roles of silica gel in polycondensation of lactic acid in organic solvent, *Bioresour. Technol.*, 87 (2003) 69-73.
- [24] C. Guang-Xin, K. Hun-Sik, K. Eung-Soo and Y. Jin-San: Synthesis of high-molecular-weight poly(l-lactic acid) through the direct condensation polymerization of l-lactic acid in bulk state, *Eur. Polym. J.*, 42 (2006) 468-472.
- [25] K. Hiltunen, J.V. Seppala and Harkonen: Lactic acid based poly(esterurethanes):use of hydroxyl terminated prepolymer in urethane.synthesis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63 (1997) 1091-1100.
- [26] C. S. Proikakis, P. A.Tarantili and A.G. Andreopoulos: Synthesis and characterization of low molecular weight polylactic acid., *J. Elastom. Plast.*, 34 (2002) 49-63.
- [27] K. Hiltunen, M. Harkonen , J.V. Seppala and Vaananen: Synthesis and characterization of lactic acid based telechelic prepolymers, *Macromolecules* 29 (1996) 8677-8682.
- [28] A. Feerzet, Y. Kenji, Q. Shi and K. Takao: Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators, *Chem. Eng. J.*, 151 (2009) 342-350.
- [29] A. C. Albertsson and I. K. Varma: Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules* 4(2003) 1466-1486.
- [30] G. B. Kharas, F. Sanchez-Riera and D. K. Severson (Editors), "Polymers of Lactic Acid ", in: *Plastics from Microbes*, D. P.Mobley, Ed., Hanser Publishers, Munich 1994.
- [31] M. H. Hartmann (Editor), *High MolecularWeight Polylactic Acid Polymers*, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin 1998.
- [32] D. Garlotta: A literature review of poly(Lactic acid), *J. Polymers and the Environment*, *J. Polym. Environ.*, 9 (2001) 63–84.
- [33] S. H. Hyon, K. Jamshidi and Y. Ikada: Synthesis of polylactides with different molecular weights *Biomaterials*, 18 (1997) 1503-1508.
- [34] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and N. Scharnagl: Anionic and pseudoanionic polymerization of lactones - a comparison, *Macromol. Symp.*, 32 (1990) 285-298.
- [35] N. Spassky Ring-opening polymerization., *Rapra Rev Rep.*, 8 (1995) 1-29.
- [36] S. Penczek, A. Duda, R. Szymanski and T. Biela: Whatwe have learned from cyclic esters polymerization, *Macromol Symp* 153 (2000) 1-15.
- [37] A. J. Nijenhuis, D.W. Grijpma and A. J. Pennings: Lewis acid catalyzed polymerization of l-lactide, kinetics and mechanism of the bulk polymerization., *Macromolecules* 25 (1992) 6419-6424.
- [38] J. Dahlmann and G. Rafler: On the mechanism of ring-opening polymerization of cyclic esters of aliphatic hydroxycarboxylic acids by means of different tin compounds *Biodegradable polymers*, *Acta Polym.*, 44 (1993) 103-107.
- [39] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders and C. Boettcher: Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study, *Polymer*, 36 (1995) 1253-1259.
- [40] A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek: Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate. 3. Polymerization of l,l-dilactide. , *Macromolecules* 33 (2000) 7359-7370.

- [41] F. Chabot, M. Vert, S. Chapelle and P. Granger: Configurational structures of lactic acid stereocopolymers as determined by $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR, *Polymer*, 24 (1983) 53-59.
- [42] M. Bero, J. Kasperczyk and Z. Jedlinski: Coordination polymerization of lactides, 1. Structure determination of obtained polymers, *J. Makromol.Chem.*, 191 (1990) 2287-2296.
- [43] H. R. Kricheldorf and A. Serra: Polylactones 6. Influence of various metal salts on the optical purity of poly(l-lactide), *Polym Bull.*, 14 (1985) 497-502.
- [44] B. M. Chamberlain, B. A. Jazdzewski, M. Pink, M. A. Hillmeyer and Tolman: Controlled polymerization of dl-lactide and -caprolactone by structurally well-defined alkoxo-bridged di- and triyttrium(III) complexes, *Macromolecules* 33 (2000) 3970-3977.
- [45] M. Stolt and A. Sodergard: Use of monocarboxylic iron derivatives in the ring-opening polymerization of l-lactide, *Macromolecules*, 32 (1999) 6412-6417.
- [46] J. L. Eguiburu, M. J. F. Berridi and J. S. Roman: Functionalization of poly(lactide) macromonomers by ring-opening polymerization of l-lactide initiated with hydroxyethyl methacrylate-aluminium alkoxides, *Polymer* 36 (1995) 173-179.
- [47] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jerome and P. Teyssie: Macromolecular engineering of polylactones and polylactides. 4. Mechanism and kinetics of lactide homopolymerization by aluminum isopropoxide., *Macromolecules*, 24 (1991) 2266-2270.
- [48] H. R. Kricheldorf and S. R. Lee: Polylactones. 32. High-molecular-weight polylactides by ring-opening polymerization with dibutylmagnesium or butylmagnesium chloride., *Polymer*, 36 (1995) 2995-3003.
- [49] P. Gruber and M. O'Brien (Editors), *Biopolymer: Chapter 8, Polylactides:NatureWorks® PLA*, June 2001.
- [50] S. I. Moon, I. Taniguchi, M. Miyamoto, Y. Kimura and C.W. Lee: Synthesis and properties of high molecular weight poly(l-lactic acid) by melt/solid polycondensation under different reaction condition, *High Perform Polym*, 13 (2001) 189-196.
- [51] A. R. Postema, A. H. Luiten and A. J. Pennings: High-strength poly(L-lactide) fibers by a dry-spinning/hot-drawing process.I. Influence of the ambient temperature on the dry spinning process., *J Appl Polym Sci*, 39 (1990) 1275-1288.
- [52] A. R. Postema, A. H. Luiten and A. J. Pennings High-strength poly(L-lactide) fibers by a dry-spinning/hot-drawing process.I. Influence of the ambient temperature on the dry spinning process., *J Appl Polym Sci*, 39 (1990) 1265-1274.
- [53] A. R. Postema and A. J. Pennings: Study on the drawing behavior of poly(L-lactide) to obtain high-strength fibers., *J Appl Polym Sci* 37 (1989) 2351-2369.
- [54] J. W. Leenslag and A. J. Pennings: High-strength poly(l-lactide) fibres by a dry-spinning/hot-drawing process, *Polymer*, 28 (1987) 1695-1702.
- [55] S. Gogolewski and A. J. Pennings: Reabsorbable materials of poly(L-lactide). II. Fibers spun from solutions of poly (L-lactide) in a good solvents., *J. Appl. Polym. Sci.* , 28 (1983) 1045-1061.
- [56] X. Yuan, F.T. Mak Arthur, K.W. Kwok, K.O. Yung Brain and K. Yao: Characterization of poly(L-lactic acid) fibers produced by melt spinning. , *J Appl Polym Sci*, 81 (2001) 251-260.
- [57] J. A. Cicero and J. R. Dorgan: Physical properties and fiber morphology of poly(lactic acid) obtained from continuous two-step melt spinning., *J. Polym. Environ.* , 9 (2001) 1-10.
- [58] A. K. Schneider (Editor), U.S. Pat. 3,636,956, 1972.
- [59] J. Lunt and J. Bone: Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers, *AATCC Rev.*, 1 (2001) 20-23.
- [60] H. Tsuji, A. Mizuno and Y. Ikada: Enhanced crystallization of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) during storage at room temperature, *J. Appl. Polym. Sci.* , 76 (2000) 947-953.

- [61] R. Vasanthakumari and A. J. Pennings: Crystallization kinetics of poly(l-lactic acid), *Polymer*, 24 (1983) 175-178.
- [62] H. Tsuji and Y. Ikada: Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s: 2. Molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt, *Polymer*, 37 (1996) 595-602.
- [63] D. Karst and Y. Yang: Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96 (2005) 416 - 422.
- [64] D. Phillips, J. Suesat, M. Wilding, D. Farrington, S. Sandukas, J. Bone and S. Dervan: Effect of heat setting on dimensional stability and dyeing properties of poly(lactic acid) fibres, *Color Technol.*, 119 (2003) 128-133.
- [65] I. Negulescu and Lowe: Thermal Behavior of Poly (Lactic Acid) Related to the Application of Disperse Dyes. , *Polym. Prepr.*, 42 (2001) 611.
- [66] Y. Yang and S. Huda: Dyeing conditions and their effects on mechanical properties of polylactide fabric, *AATCC Rev.*, 8 (2003) 56-61.
- [67] T. Vickerstaff (Editor), the physical chemistry of dyeing, 2nd edition, London, 1954.
- [68] T. Hori, Y. Sato and T. Shimizu: Contribution of swelling, dye affinity, glass transition temperature and other factors to the experimental diffusion coefficient of dye into polyethylene terephthalate from various solvent, *J. Soc. Dyers Colour.*, 97 (1981) 6-13.
- [69] M.L. Williams, R.F. Landel and J.D. Ferry: *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955).
- [70] M. Yoshimatsu, M. Naito, M. Kawahigashi, H. Shimizu and T. Kataoka: Meyer-Schuster Rearrangement of .gamma.-Sulfur-Substituted Propargyl Alcohols: A Convenient Synthesis of .alpha.,.beta.-Unsaturated Thioesters, *J. Org. Chem.*, 60 (1995) 4798-4802.
- [71] D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer (Editors), In *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, Elsevier Scientific Pub. Co, Amsterdam, New York 1976.
- [72] W. C. Ingamells (Editor), *The Theory of Coloration of Textiles*, Johnson, A., Ed.; Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, UK, 1989.
- [73] J. Shore, T. M. Baldwinson and A. V. Meyer (Editors), *Colorants and Auxiliaries: Organic Chemistry and Application Properties (Auxiliaries)*, Society of Dyers and Colourists, 1990.
- [74] B. Eling, S. Gogolewski and A.J. Pennings: Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres, *Polymer*, 23 (1982) 1587-1593.
- [75] A. Sodergard Stabilization of poly(-lactide) in the melt, *Polym Degrad Stab* 46 (1994) 25-30.
- [76] L. Reich and S. S. Stivala (Editors), *Elements of polymer degradation*, New York:McGraw Hill, 1971.
- [77] R. Auras, B. Harte and S. Selke: An Overview of Polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci.*, 4 (2004) 835-864.
- [78] K. Jamshidi, S. H. Hyon, Y. Ikada and H.Tsuji: Thermal characterization of polylactides, *Polymer* 29 (1988) 2229-2234.
- [79] H. Tsuji and K. Sumida: Poly(L-lactide): v. effects of storage in swelling solvents on physical properties and structure of poly(L-lactide), *J. Appl. Polym. Sci.*, 79 (2001) 1582-1589.
- [80] H. Tsuji and Y. Ikada: Properties and morphologies of poly(-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(-lactide), *Polymer*, 36 (1995) 2709-2716.
- [81] L. Fambri, A. Pegoretti, R. Fenner, S. D. Incardona and C. Migliaresi: Biodegradable fibres of poly(-lactic acid) produced by melt spinning, *Polymer*, 38 (1997) 79-85.

- [82] R. E. Drumright, P. R. Gruber and D. E. Henton: Polylactic Acid Technology, *Adv.Mater.*, 12 (2000) 1841–1846.
- [83] Y. Cha and C. G. Pitt: The biodegradability of polyester blends, *Biomaterials* 11 (1990) 108-112.
- [84] E. W. Fischer: Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions, *Kolloid-Z.u.Z. Polymers*, 251 (1973) 980-990.
- [85] S.M. Li, H. Garreau and M. Vert: Structure-property relationships in the case of the degradation of massive aliphatic poly-(α -hydroxy acids) in aqueous media. Part 1. Poly(D,L-lactic acid), *J Mater Sci: Mater Med* 1(1990) 123-130.
- [86] C.G. Pitt, M. M. Gratzel, G. L. Kimmel and J. Surles: Schindler A. Aliphatic polyesters. 2. The degradation of poly(DL-lactide), poly (ϵ -caprolactone) and their copolymers-in vivo. , *Biomaterials*, 2 (1981) 215-220.
- [87] R. T. MacDonald, S. P. McCarthy and R. A. Gross: Enzymatic Degradability of Poly(lactide): Effects of Chain Stereochemistry and Material Crystallinity, *Macromolecules*, 29 (1996) 7356-7361.
- [88] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jurgens and D. Wolter: Polylactides - synthesis, characterization and medical application, *Macromol. Symp.*, 103 (1996) 85-102.
- [89] W. R. Sorenson and T. W. Campbell (Editors), *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience, New York, N.Y, 1961.
- [90] K. A. M. Thakur, R. T. Kean, E. S. Hall, J. J. Kolstad, T. A. Lindgren, Matthew A. Doscotch, J. Ilja Siepmann and E. J. Munson: High-Resolution ^{13}C and ^1H Solution NMR Study of Poly(lactide), *Macromolecules*, 30 (1997) 2422-2428.
- [91] J. E. Kasperczyk: Microstructure Analysis of Poly(lactic acid) Obtained by Lithium tert-Butoxide as Initiator, *Macromolecules*, 28 (1995) 3937-3939.
- [92] H. R. Kricheldorf, C. Boettcher and K. U. Tönnies: Polylactones: 23. Polymerization of racemic and meso-D,L-lactide with various organotin catalysts--stereochemical aspects, *Polymer*, 33 (1992) 2817-2824.
- [93] M. Pluta and A. Galeski: Plastic Deformation of Amorphous Poly(L/DL-lactide). Structure Evolution and Physical Properties, *Biomacromolecules*, 8 (2007) 1836-1843.
- [94] H. Tsuji: Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications, *Macromol. Biosci.*, 5 (2005) 569-597.
- [95] H.P. Zhang, J. M. Ruan, Zhou and Y. J. Li: Preparation of monomer of degradable biomaterial poly(L-lactide) *Journal CSUT*, 12 (2005) 246-250.
- [96] L. Ping and L. V. Jia: Study on Synthesis and Mechanism of Melt Polymerization of L-lactic Acid., *JFBI*, 1 (2008) 41-46.
- [97] L. Han, T. Wakida and T. Tokagishi: changes in fine structure and dyeing behavior of nylon 66, and PET fibers treated with superheated steam, *Text. Res. J.*, 9 (1987) 519-522.
- [98] J. J. Donze: Thèse:, (1974).
- [99] V. B. Gupta and S. Kumar: The effect of heat setting on the structure and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) fiber. III. Anelastic properties and their dependence on structure *Journal of Applied Polymer Science*, 26 (1981) 1885–1895.
- [100] C. Baley, Y. Grohens and I. Pillin (Editors), "State of the art regarding biodegradable composites", *Revue des Composites et des Matériaux Avances*, 2004.
- [101] F.-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder and O. Wachsen: Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly(lactic acid) *Polym. Degrad. Stab.*, 53 (1996) 329-342.

- [102] E.L. Sambha'a, A. Lallam and A. Jada: Effet of hydrothermal poly lactic acid degradation on polymer surface properties and molecular weight, , *J. Polym. Environ.*, 18 (2010) 532-538.
- [103] E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, B. Springs, R. P. O'Connor, J. Kolstad and P. R. Gruber: The sustainability of natureworksTM polylactide polymers and ingeoTM polylactides fi bers: an update of the future., *Macromol. Biosci.*, 4 (2004) 551-564.
- [104] A. Jada and A. Ait Chaou: Surface properties of petroleum oil polar fraction as investigated by zetametry and DRIFT spectroscopy, *J. Petrol. Sci. Eng*, 39 (2003) 287-296.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ORALES

- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Effet of hydrothermal poly lactic acid degradation on polymer surface properties and molecular weight, Publication: ***Journal of Polymers and the Environment***, 2010, vol. 18, n°4, 532-538.
- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Effet of hydrothermal poly lactic acid degradation on polymer surface properties and molecular weight, communication orale: ***Bayreuth Polymer Symposium***, Bayreuth (Allemagne), 13-15 septembre 2009.
- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Etude de la dégradation hydrothermique du PLA , poster: ***3 ème journée scientifique du PMNA (Pôle Matériaux Nanosciences d'Alsace)*** Mulhouse (France), 08 Octobre 2009.
- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA, poster: ***Journée des l'Ecole Doctorales***, Mulhouse (France), 29 mai 2009.
- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Effect of hydrothermal Poly lactic acid degradation on polymer surface properties and molecular weight, communication orale: ***Macro 2008***, Taipei (Taiwan), 29 Juin 04 juillet 2008.
- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Influence de la structure morphologique et de la teinture du PLA sur ses propriétés tinctoriales, communication orale: ***Journée du CRESPIM***, LPMT UHA Mulhouse (France), 22 Mai 2008.
- ❖ **L Sambha'a., A Lallam., A Jada.,** Structure et texture de l'Acide Poly Lactique (PLA), poster: ***Evaluation AERES***, LPMT UHA Mulhouse (France), 06 Février 2008.

- ❖ L Sambha'a., A Lallam., A Jada., Structure et texture de l'Acide Poly Lactique (PLA),poster: *Doctoriales d'Alsace*, Mittelwihr (France) ; 25-30 Novembre 2007.
- ❖ L Sambha'a., A Lallam., A Jada., Etude de la structure et de la texture du PLA, communication orale: *Séminaire labo LPMT* UHA Mulhouse (France), 08 Mars 2007.

Titre : Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA. Effet de la dégradation hydrothermale

Résumé

Le risque d'épuisement de ressources naturelles fossiles à partir desquelles nombres d'oléfines sont fabriqués, a permis le développement de nouveaux matériaux polymères, 100% renouvelables dénommés biopolymères. L'acide poly lactique est sans doute le plus prometteur d'entre eux. D'origine naturelle, ce polyester est synthétisé à partir d'aliments riches en amidon tels que le maïs, la betterave ou la pomme de terre. Son caractère biodégradable lui offre un large éventail d'applications dans les domaines aussi variés et divers que la médecine, le bâtiment, l'industrie automobile, le biomédical ou encore le textile habillement. Ce travail consiste à étudier la structure et la texture de l'isomère mixte (PDLA) et de déterminer l'incidence de sa morphologie sur les propriétés mécaniques et tinctoriales requises pour des applications textiles. Nous avons par des méthodes spectrales, caractérisé le polymère afin d'en déterminer entre autre, la composition massique, et la stéréorégularité, paramètres très importants ayant une forte influence sur les propriétés mécaniques du polymère, notamment la stabilité thermique ou la résistance à l'hydrolyse. Nos expériences menées sur la stabilité thermique du polymère révèlent que le polymère est susceptible de s'hydrolyser sous l'action combinée de l'eau, de la température et du pH, entraînant ainsi une diminution de la masse moléculaire, donc, une perte de propriétés mécaniques de la fibre. Le PLA est également un polymère qui supporte mal la teinture, et seuls les colorants dispersés sont susceptibles de teindre cette fibre sous certaines conditions. L'étude de la cinétique de fixation de trois colorants dispersés sur la fibre de PLA a permis d'établir une relation entre la structure du colorant et ses propriétés tinctoriales.

Mots clés : PLA, biopolymère, dégradation hydrothermale, biodégradation, colorant dispersé.

Title: Contribution to the study of the structure and the texture of the PLA. Effect of the hydrothermal degradation

Abstract

The risk of exhaustion of fossil natural resources from which count of polymers are made, allowed the development of new polymer materials, renewable 100 % were called biopolymer. The poly acid lactic is doubtless the most promising of them. Of natural origin, this polyester is synthetized from food rich in starch such as the corn, the beet or the potato. His biodegradable character offers him a wide range of applications in many field as medicine, building, car industry, biomedical or textile clothing. This work consists in studying the structure and the texture of the mixed isomer (PDLA) and to determine the incidence of its morphology on the mechanical properties required for textiles applications.

We have by spectral methods, characterized the polymer ,in order to determine, the molecular weight, composition, and monomers distribution, very important parameter, having a strong influence on the mechanical properties of the polymer, in particular the thermal stability or the resistance in the hydrolysis. Our experiments led on the thermal stability of the polymer reveal that the polymer may hydrolyser under the combined effect of temperature, moisture and by the pH, then, a decrease of the molecular weight, thus, a loss of mechanical properties of the fiber.

The PLA is also a polymer which can be dye only with certain disperses dyes under particulars conditions. The study of the kinetics of fixation of three disperses dyes scattered on PLA fiber permit to establish a relation between the structure of the disperses dyes and its dyeing properties.

Keywords: PLA, biopolymer, hydrothermal degradation, biodegradation, disperse dye.