

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE SETIF1**  
**FACULTE DE TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

## **THESE**

**Présentée Par**

**DJELLALI SOUAD**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT EN SCIENCES**

**Option : Génie des Polymères**

**THEME**

**Elaboration, caractérisation et biodégradabilité**  
**des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA**

**Soutenue le : 26/02/2014**

**Devant le Jury :**

**Pr. D. BENACHOUR**  
**Pr. N. HADDAOUI**  
**Pr. T. SADOON**  
**Pr. S. LAMOURI**  
**Pr. T. BENDAIKHA**  
**Dr. F. DJERBOUA**

**Université SETIF1**  
**Université SETIF1**  
**Université de BEJAIA**  
**EMP (BORDJ EL BAHRI) ALGER**  
**Université de BATNA**  
**Université SETIF1**

**Président**  
**Rapporteur**  
**Co-Rapporteur**  
**Examinateur**  
**Examinateur**  
**Examinateur**

## Résumé

Dans ce travail, le polyéthylène a été mélangé avec le poly(acide lactique) afin d'améliorer la biodégradabilité du mélange. Ce mélange étant incompatible, un compatibilisant (EGMA) a été ajouté afin d'améliorer les interactions entre les homopolymères. Les mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA préparés ont été soumis à diverses méthodes de caractérisation (spectroscopiques, mécaniques, rhéologiques et thermiques). La biodégradabilité des différents mélanges a été estimée en utilisant des enzymes, des champignons et des bactéries.

Les résultats obtenus confirment la capacité de l'EGMA à compatibiliser le mélange PEBD/PLA où une amélioration des propriétés mécaniques et rhéologiques a été observée. Cette compatibilisation est aussi confirmée par DSC et DMTA (diminution de  $T_g$ ).

Les tests biologiques montrent que les mélanges PEBD/PLA sont plus susceptibles à la biodégradation que le PLA seul, surtout le mélange 50/50 (PEBD/PLA). De plus, l'ajout du compatibilisant améliore la biodégradabilité du mélange, cependant, la vitesse de cette biodégradation est lente et ses taux sont faibles.

في هذا الخليط غير مت بليتها حيث أظهرت التحلل البيولوجية (PEBD/PLA) 50/50. هذا الخليط غير مت بليتها حيث أظهرت التحلل البيولوجية (PEBD/PLA) 50/50. هذا الخليط غير مت بليتها حيث أظهرت التحلل البيولوجية (PEBD/PLA) 50/50. هذا الخليط غير مت بليتها حيث أظهرت التحلل البيولوجية (PEBD/PLA) 50/50.

## Abstract

In this work, polyethylene has been blended with poly(lactic acid) to improve its biodegradability. This blend is incompatible; hence a compatibiliser (EGMA) was added to improve the interactions between the components. LDPE/PLA and LDPE/EGMA/PLA blends were subjected to various characterisation (spectroscopic, mechanical, rheological and thermal). The biodegradability of the different blends was estimated using enzymes, fungi and bacteria.

The results confirm the compatibilisation of LDPE and PLA where mechanical and rheological properties were improved. The compatibilisation was also confirmed by DSC and DMTA ( $T_g$  decreases).

Biological tests show that the blend LDPE/PLA is more biodegradable than PLA alone, specially the blend 50/50 (LDPE/PLA). Furthermore, the addition of the compatibiliser improves the biodegradability of the blend. However, speed of this biodegradation is slow and their rates are low.

# Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de thèse, Professeur N. Haddaoui, et mon co-directeur de thèse, Professeur T. Sadoun, de m'avoir fait profiter de leur savoir et expérience tout au long de ces années. Je les remercie également pour leur soutien et leurs encouragements.

Je tiens à remercier les professeurs D. Benachour, F Djerboua, S. Lamouri et T. Bendaikha d'avoir accepté de faire partie du jury.

Un grand merci au Professeur Anne Bergeret pour son accueil et sa disponibilité pendant mes divers stages au CMGD (Centre des matériaux à grande diffusion, Ales, France) et également pour le temps et l'attention qu'elle a bien voulu accorder à la lecture et l'enrichissement des diverses discussions de cette thèse. Je tiens à remercier infiniment l'ensemble du personnel du CMGD.

Un grand merci aussi au Professeur Yves Grohens pour son accueil et sa disponibilité pendant mon séjour à Lorient ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire L2PIC (Laboratoire Polymères, Propriétés aux Interfaces et Composites- Université de Bretagne Sud, Lorient- France).

Je remercie également le personnel de la STEP (Station d'épuration des eaux usées) de la ville de Bordj Bouarréridj pour leur aide et leur bonne collaboration.

Merci aussi à toute l'équipe du laboratoire de génie des polymères (UFAS), l'équipe du laboratoire des matériaux non métalliques et des matériaux métalliques (UFAS) et l'équipe du laboratoire de chimie analytique, de chimie organique et de génie de l'environnement (CUBBA).

Je ne peux oublier de remercier de tout cœur mon mari et mes parents pour leur soutien, leur aide bien précieuse et leur patience tout au long de ces années.

Je voudrais également exprimer ma gratitude envers toute ma famille et mes ami(e)s ainsi que toutes les autres personnes qui, de façon directe ou indirecte, m'ont aidée dans ce travail.

"Ceux qui savent et ceux qui ne savent pas, sont-ils égaux ?

Seuls réfléchissent ceux qui se remémorent,  
ceux doués d'esprit"

[Sourate 39 - Verset 8/9 ]

« Cherchez la connaissance du berceau  
jusqu'à la tombe »

Le Prophète Mohammed "صلى الله عليه و سلم"

*A mes chers parents,*

*A mon cher mari*

*A mes deux anges: Lina et Maram*

*A toute ma famille*

*Souad*

## Liste des acronymes

ABS : Copolymère (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène)  
AED: Analyse enthalpique différentielle  
ATG: Analyse thermogravimétrique  
COD : Carbone organique dissous  
DBO : Demande biologique en oxygène  
DCO : Demande chimique en oxygène  
DMTA: Analyse ThermoMécanique Dynamique  
DRX: Diffraction des rayons X.  
DSC: Differential Scanning Calorimetry  
EAA : Copolymère (Éthylène- Acide Acrylique)  
EBAGMA : Terpolymère (éthylène-acrylate de butyle-méthacrylate de glycidyle)  
EGMA: Copolymère (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)  
GMA : Méthacrylate de glycidyle  
HIPP : High impact polypropylene  
HIPS : High impact polystyrene  
IF: Indice de fluidité  
IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  
ISO : Organisation internationale de normalisation  
MEB : Microscopie électronique à balayage  
MFI: Melt flow index  
MMT : montmorillonite  
PA-6: Polyamide 6  
PAA : Poly(acide acrylique)  
PC: Polycarbonate  
PCL : Poly( -caprolactone)  
PDLA : Poly(D-acide lactique)  
PDLLA : Poly(D,L-acide lactique)  
PEBD : Polyéthylène basse densité  
PEBDL : Polyéthylène basse densité linéaire  
PE-b-PLLA : Copolymère dibloc Polyéthylène-Poly(L-lactide)  
PE-g-MA : Copolymère (éthylène-g- anhydride maléique)

PEHD : Polyéthylène haute densité  
PEO: Polyoxyde d'éthylène  
PET : Poly(éthylène téréphtalate)  
PGA : Poly(acide glycolique)  
PHA : Poly(hydroxyalkanoate)  
PLLA : Poly(L-acide lactique)  
PLLA-PEP : Copolymères à blocs Polylactide-poly(éthylène-alt-propylène)  
PMMA: Poly(méthacrylate de méthyle)  
POE : Copolymère (éthylène-octène)  
POE-g-GMA : Copolymère (éthylène-octène-g-méthacrylate de glycidyle)  
PP: Polypropylène  
PPE : Polyphénylène éther  
PS : Polystyrène  
PVA : Poly(alcool vinylique)  
PVC : Polychlorure de vinyle  
RMN : Résonance magnétique nucléaire  
SBS : Copolymère (Styrène-Butadiène-Styrène)  
STEP: STation d'EPuration des eaux usées  
TOF-MS : Spectrométrie de masse à temps de vol  
UV-Vis : Spectroscopie ultraviolet-visible  
WAXD: Wide angle X-ray

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	i
LISTE DES TABLEAUX .....	iv
LISTE DE FIGURES .....	vi
LISTE DES ACRONYMES .....	xi
INTRODUCTION.....	1

## CHAPITRE I : RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

A. LES MELANGES DE POLYLMERES .....	5
A.1 Importance des polymères et de leurs mélanges : .....	5
A.2 Compatibilité dans les mélanges de polymères : .....	6
B. LES MELANGES A BASE DE POLYETHYLENE .....	8
B.1 Mélanges polyéthylène/ polymères biodégradables .....	8
B.2 Mélanges polyéthylène/poly(acide lactique) .....	8
B.2.1 Le poly(acide lactique) .....	8
B.2.2 Quelques propriétés du poly(acide lactique) .....	9
B.2.3 Mélanges polyéthylène/polylactide .....	10
C. BIODEGRADATION DU POLYETHYLENE ET DU POLY(ACIDE LACTIQUE) .....	16
C.1 Définition de la biodégradation .....	16
C.2 Méthodes de mesure et d'évaluation de la biodégradabilité .....	17
C.3 Mécanisme général de la biodégradation des polymères .....	18
C.3.1 Première étape ou dégradation primaire .....	18
C.3.2 Seconde étape ou biodégradation ultime .....	18
C.4 Biodégradation du polyéthylène .....	19
C.5 Mécanisme de la biodégradation du polyéthylène .....	24
C.6 Biodégradation du poly(acide lactique) .....	27
C.6.1 Dégradation microbienne de poly(acide lactique) .....	27
C.6.2 Dégradation enzymatique de poly(acide lactique) .....	28
C.6.3 Mécanisme de la biodégradation du poly(acide lactique) .....	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	31



## **PARTIE PRATIQUE**

### **CHAPITRE II : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II.1 MATERIAUX UTILISES ET MISE EN ŒUVRE DES MELANGES	47
II.1.1 Le polyéthylène basse densité	47
II.1.2 Le poly(acide lactique)	47
II.1.3 Le copolymère éthylène-co-méthacrylate de glycidyle	48
II.1.4 Préparation des mélanges binaires et ternaires	49
II.2 CARACTERISATION DES MELANGES	49
II.2.1 Caractérisation mécanique	49
II.2.1.1 Essai de traction uniaxiale	49
II.2.1.2 Essai de choc Charpy	50
II.2.1.3 Test de microdureté Vickers	51
II.2.2 Caractérisation rhéologique	52
II.2.2.1 Cisaillement sous régime stationnaire (Rhéomètre capillaire)	52
II.2.2.2 Cisaillement sous régime dynamique (Rhéomètre plan-plan)	54
II.2.2.3 Indice de Fluidité (IF)	55
II.2.3 Caractérisation structurale	56
II.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	56
II.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	57
II.2.3.3 Diffraction de Rayons X (DRX)	57
II.2.4 Caractérisation thermique	59
II.2.4.1 Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)	59
II.2.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	59
II.2.4.3 Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)	60
II.3 BIODEGRADATION DES MELANGES PEBD/PLA ET PEBD/EGMA/PLA	61
II.3.2 Biodégradation fongique	63
II.3.2.1 Description des champignons utilisés	63
II.3.2.2 Préparation des milieux	64
II.3.3 Biodégradation dans la boue activée	65
II.3.3.1 Préparation des échantillons	65
II.3.3.2 Description du milieu d'incubation	65
II.3.3.3 Absorption d'eau des échantillons	65
II.3.3.4 Test de biodégradation dans la boue activée	66
II.3.3.5 Evaluation de la biodégradation dans la boue activée	66

## RESULTATS ET DISCUSSION

### CHAPITRE III : PROPRIETES DES MELANGES PEBD/PLA

III.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DES MELANGES PEBD/PLA	....70
III.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	....70
III.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	.....71
III.1.3 Distribution de taille des particules	.....73
III.1.4 Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)	.....76
III.2 CARACTERISATION MECANIQUE DES MELANGES PEBD/PLA	.....79
III.2.1 Propriétés en traction des mélanges PEBD/PLA	.....79
III.2.2 Propriétés à l'impact des mélanges PEBD/PLA	.....81
III.2.3 Microdureté Vickers des mélanges PEBD/PLA	.....83
III.3 CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES MELANGES PEBD/PLA	.....84
III.3.1 Caractérisation par rhéométrie capillaire	.....84
III.3.1.1 Indice de fluidité (Melt flow index MFI)	.....84
III.3.1.2 Ecoulement en régime stationnaire	.....85
III.3.1.3 Elasticité à l'état fondu	.....93
III.3.2. Rhéologie en régime dynamique	.....96
III.3.2.1 Domaine linéaire et stabilité thermique	.....96
III.3.2.2 Propriétés viscoélastiques	.....98
III.4 CARACTERISATION THERMIQUE DES MELANGES PEBD/PLA	.....101
III.4.1 Caractérisation des mélanges PEBD/PLA par AED (ou DSC)	.....101
III.4.1.1 Comportement des matériaux durant le refroidissement	.....101
III.4.1.2 Comportement des matériaux durant le chauffage	.....102
III.4.2 Caractérisation des mélanges PEBD/PLA par DMTA	.....109
III.4.3 Caractérisation des mélanges PEBD/PLA par thermogravimétrie (ATG)	...112

### CHAPITRE IV : PROPRIETES DES MELANGES PEBD/EGMA/PLA

IV.1 Choix du mélange 60/40 PEBD/PLA	.....118
IV.2 Interactions dans les mélanges PEBD/PLA compatibilisés	.....118
IV.3 Mécanisme réactionnel de la compatibilisation	.....120
IV.4 Morphologie des mélanges PEBD/PLA compatibilisés	.....121
IV.5 Cristallinité des mélanges PEBD/EGMA/PLA	.....124
IV.6 Effet du compatibilisant sur les propriétés mécaniques des mélanges PEBD/ PLA.....	127

IV.6.1 Propriétés en traction des mélanges PEBD/EGMA/PLA	127
IV.6.2 Résistance au choc des mélanges PEBD/EGMA/PLA	130
IV.6.3 Microdureté des mélanges PEBD/EGMA/PLA	131
IV.7 Effet du compatibilisant sur les propriétés rhéologiques des mélanges PEBD/PLA	132
IV.7.1 Effet sur l'Indice de fluidité	132
IV.7.2 Effet sur la viscosité des mélanges PEBD/PLA en régime permanent	133
IV.7.3 Effet du compatibilisant sur la rhéologie des mélanges PEBD/PLA en régime dynamique	134
IV.8. Effet du compatibilisant sur les propriétés thermiques des mélanges PEBD/PLA	138
IV.9 Effet du compatibilisant sur la température de transition vitreuse	141

## **CHAPITRE V : EVALUATION DE LA BIODEGRADATION DES MELANGES**

V.1 BIODEGRADATION DES MELANGES PEBD/PLA	144
V.1.2 Biodégradation fongique	148
V.1.3 Biodégradation dans la boue activée	150
V.1.3.1 Mesure de l'absorption de l'eau	150
V.1.3.2 Evaluation de la biodégradation des films dans la boue activée	151
V.2 BIODEGRADATION DES MELANGES PEBD/EGMA/PLA	169
V.2.2 Biodégradation dans la boue activée	172
V.2.2.1 Mesure de l'absorption de l'eau	172
V.2.2.2 Test de biodégradation des films dans la boue activée	172
V.2.2.2.1 Mesure de la perte de masse	172
V.2.2.2.2 Effet de la biodégradation sur l'indice de fluidité	174
V.2.2.2.3 Effet de la biodégradation sur des propriétés mécaniques	175
CONCLUSION	178
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181
ANNEXES	198

---

# **INTRODUCTION**

---

# INTRODUCTION

Les polymères de synthèse sont très utilisés dans divers domaines de notre vie quotidienne, mais après leur utilisation ils sont accusés d'être des facteurs de pollution à cause de leur grande résistance à la biodégradation. Ainsi, l'un des nouveaux enjeux pour l'industrie plastique est d'intégrer les préoccupations environnementales dès la conception des produits, soit, en utilisant moins de substances nocives dans les matériaux, en réduisant les consommations de ressources non renouvelables ou en augmentant la valorisation des produits en fin de vie.

Bien que le recyclage des polymères usés a été significativement amélioré afin de réduire leur volume dans les décharges, cette technique reste inadéquate pour certains déchets tels que les sachets, les films de paillage agricole ou les emballages alimentaires, pour lesquels le polyéthylène basse densité est le polymère de base par excellence. Ce dernier est l'un des thermoplastiques les plus utilisés à cause de ses bonnes propriétés à l'état solide, son inertie chimique et son faible coût. Sa production mondiale est d'environ 140 millions de tonnes par an, ce qui peut générer un grand tonnage de déchets.

L'aggravation des problèmes de pollution dus aux déchets de polymères synthétiques non-biodégradables a encouragé le développement et l'utilisation des polymères biodégradables, qui sous l'action des organismes vivants (bactéries, champignons, levures, insectes, ...) ou de leurs produits de sécrétions vont se décomposer et disparaître.

L'une des voies possibles pour résoudre le problème des déchets, au moins partiellement, est l'ajout d'additifs biodégradables, tels que l'amidon, aux polymères non biodégradables. L'amidon est un polymère naturel, abondant et bon marché qui a été très utilisé avec le polyéthylène pour augmenter sa prédisposition à la biodégradation. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont été publiés sur le mélange polyéthylène/amidon. L'idée derrière cette approche repose sur le fait que l'élimination de l'additif biodégradable par les microorganismes va provoquer un accroissement de la surface de contact entre le PE et le milieu auquel il est exposé. Ceci va favoriser une plus grande adsorption de l'oxygène, et faciliter par la même le processus d'oxydation des chaînes du PE. La matrice polymère restante sera ainsi fragilisée et pourra facilement se désintégrer.

Parmi les polymères biodégradables, le poly(acide lactique) (PLA) a reçu un intérêt considérable durant les dernières années. C'est un polyester aliphatique issu de ressources

renouvelables qui possède des propriétés comparables à celles des plastiques pétrochimiques. A cause de sa biodégradabilité et sa biocompatibilité, il a été surtout utilisé dans des applications biomédicales, telles que les sutures, la fixation orthopédique et le transport de médicaments. Il peut être dégradé en dioxyde de carbone, eau et méthane dans l'environnement pendant une période allant de quelques mois à deux ans.

Le PLA devrait normalement remplacer les polymères de synthèse traditionnels mais sa fragilité rend cette substitution impossible. De nombreuses tentatives ont été faites pour renforcer ce polymère en le mélangeant avec d'autres polymères mais elles étaient toutes orientées vers des applications biomédicales.

Pour des applications commerciales des mélanges à base de PLA, un coût très réduit des constituants est recherché. A cet égard, le polyéthylène serait le matériau idéal. De plus, les bonnes propriétés mécaniques du polyéthylène devraient être bénéfiques pour la préparation de mélanges renforcés.

Les études sur les mélanges polyéthylène/poly(acide lactique) sont peu citées dans la littérature. Ainsi, une étude approfondie sur ce mélange sera intéressante du fait que chaque constituant peut contribuer par ses propriétés à rendre l'autre constituant de plus en plus intéressant. Le poly(acide lactique) pourra intervenir dans l'amélioration de la biodégradabilité du polyéthylène alors que le polyéthylène pourra jouer un rôle considérable dans le renforcement du poly(acide lactique) vu ses propriétés mécaniques supérieures.

Le présent travail est consacré à l'étude des propriétés spectroscopiques, morphologiques, mécaniques, thermiques et rhéologiques des mélanges de polyéthylène basse densité (PEBD) avec le poly(acide lactique) (PLA). Vu l'incompatibilité de ces homopolymères, l'utilisation d'un agent compatibilisant s'avère indispensable. Pour cela, le copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (EGMA) a été utilisé. Ce compatibilisant a été choisi sur la base de certains travaux qui ont montré une grande compatibilité entre celui-ci et les deux homopolymères PEBD et PLA. Ainsi, ce copolymère possède un grand potentiel d'améliorer l'adhérence interfaciale entre ces deux polymères.

Afin d'évaluer la biodégradabilité des matériaux préparés, des tests de biodégradation dans plusieurs milieux très riches en micro-organismes ont été aussi effectués

Le présent manuscrit comprend cinq chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les mélanges de polymères et particulièrement les mélanges de polyéthylène et de poly(acide lactique). Le chapitre traite aussi de la biodégradation des polymères, notamment celle du polyéthylène et du poly(acide lactique).
- Le deuxième chapitre explique les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons préparés et pour évaluer leur biodégradabilité.
- Le troisième chapitre développe tous les résultats de la caractérisation des mélanges PEBD/PLA ainsi que leur discussion.
- Le quatrième chapitre comprend tous les résultats de la caractérisation du mélange PEBD/PLA 60/40, compatibilisé avec différentes concentrations en EGMA, ainsi que leur interprétation.
- Le cinquième chapitre traite les résultats obtenus après exposition des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA à différents milieux biologiques afin d'évaluer leur biodégradabilité.
- Enfin, les résultats obtenus sont clôturés par une conclusion générale.

**PARTIE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

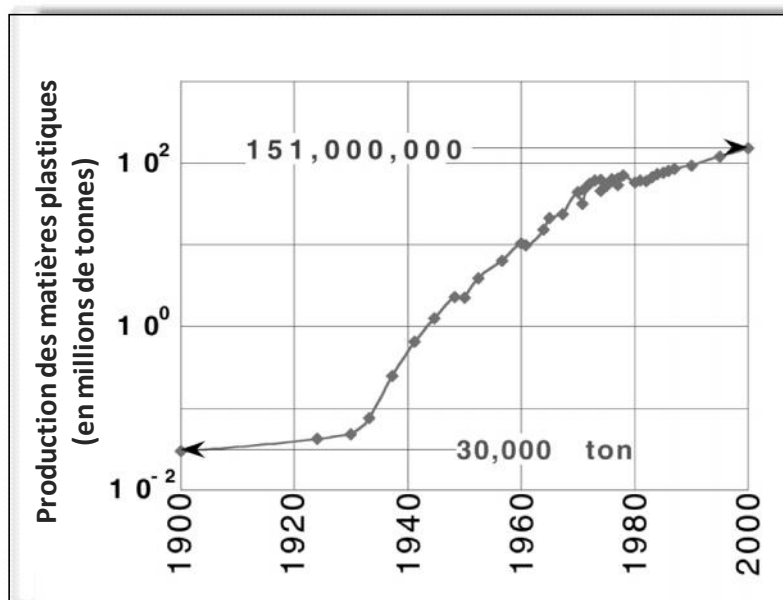


## A. LES MELANGES DE POLYLMERES

### A.1 Importance des polymères et de leurs mélanges :

En 1900, la production mondiale des matières plastiques était de 25 kilotonnes, valeur qui a doublé durant la première trentaine d'année. Cependant, cette production a connu un essor spectaculaire à partir de la seconde guerre mondiale avec une augmentation de 25% /an (Figure I.1) [1].

En 2000, la production mondiale des polymères (caoutchoucs compris) a été d'environ 151 millions de tonnes alors qu'en 2003 elle atteignait 190 millions de tonnes. Ce chiffre peut paraître faible, comparé à celui de la production d'acier (environ 965 millions de tonnes), mais vue la faible masse volumique des polymères (de l'ordre de  $1100 \text{ kg.m}^{-3}$  en moyenne, très inférieure à celle de l'acier ( $7900 \text{ kg.m}^{-3}$ )) leur production volumique est plus important : 173 millions de  $\text{m}^3$  par an pour les polymères contre 122 millions de  $\text{m}^3$  pour l'acier [2]. En 2007, cette production a augmenté à 260 millions de tonnes [3]. La consommation de ces matériaux ne va cesser de croître comme en témoignent les perspectives, qui estiment que ces chiffres vont doubler 10 fois durant la 1<sup>ère</sup> moitié du 21<sup>ème</sup> siècle [1].



**Figure I. 1:** Evolution de la production mondiale des matières plastiques durant le XX<sup>ème</sup> siècle [1]

Vers 2014, la consommation mondiale des polymères de commodité, seulement, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS), se rapprochera de 180 millions de tonnes par an [4]. Le matériau le plus consommé étant le polyéthylène.

L'utilisation des mélanges de polymères afin d'améliorer les propriétés des produits finis a participé significativement dans l'augmentation de la production des matières plastiques. Ces mélanges de polymères, dont les propriétés peuvent être très supérieures à celles des constituants, ont mené à une commercialisation très réussie du HIPS, de l'ABC, du PVC modifié et du HIPP dès les années 40 du XXème siècle [5]. Ils sont devenus tellement important que dès l'apparition d'un nouveau polymère dans le marché, on assiste rapidement à la commercialisation de ses mélanges. Parfois, pour une stratégie économique, les mélanges sont brevetés avant même introduction de la nouvelle résine de base dans le marché [6].

Les mélanges polymériques, préparés par malaxage mécanique, solvataion ou synthèse chimique directe, sont caractérisés par des performances améliorées dans les propriétés mécaniques, dans la transformation et même une réduction dans le coût de production [7].

Actuellement, les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne et imaginer la vie sans ces matériaux reviendrait de vivre sans vêtements, sans voitures, sans ordinateur, sans colle, sans télévision et la liste est très peu exhaustive [8].

## **A.2 Compatibilité dans les mélanges de polymères :**

Les performances des mélanges polymériques dépendent fortement des interactions entre les constituants [9]. Selon le niveau de ces interactions, différents types de mélanges sont rencontrés :

- **Mélange miscible** : Mélange de polymères se comportant comme un système monophasé caractérisé par des interactions allant à un niveau équivalent au rang des forces intermoléculaires. Son comportement est celui d'un homopolymère. Les propriétés du mélange varient avec la composition suivant une loi de mélange simple [5,10]. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente, comme le cas du mélange polyphénylène éther/ polystyrène (PPE/PS) [10].

- **Mélange compatible** : Terme utilisé pour les mélanges homogènes à l'œil nu qui ont de bonnes propriétés mécaniques [6]. Il implique une homogénéité du mélange jusqu'à un certain niveau dont la dimension est égale à la taille des segments qui sont responsables de la transition vitreuse.
- **Mélange non miscible** : mélange caractérisé par l'absence d'interaction entre les constituants ce qui se traduit par des propriétés mécaniques très faibles [11].

Pour que deux polymères soient complètement miscibles au niveau sub-moléculaire, les exigences optimales sont : une polarité similaire, un poids moléculaire bas et des ponts hydrogènes. Cependant, la plupart des mélanges polymériques ne remplissent pas ces exigences pour une miscibilité théorique complète et par conséquent ils tendent à se séparer en deux phases [5].

Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une « *compatibilisation* » est nécessaire. Cette dernière est un processus physique ou chimique qui vise à modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères immiscibles et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases présentes [10].

De nombreuses études ont été entreprises afin d'améliorer la compatibilité entre les polymères immiscibles [12], soit par l'ajout d'un troisième composant, qui est compatible avec les polymères de départ [13], ou en induisant une réaction chimique, qui conduit à la modification de l'interface du polymère. Les compatibilisants formés *in situ* seront localisés préférentiellement à l'interface [14].

Dans le premier cas, le composé tiers introduit, qui est compatible ou miscible avec les deux homopolymères, agira au niveau de l'interface pour réduire la tension interfaciale et inhiber la coalescence des phases. De plus, il peut augmenter l'adhésion interfaciale en établissant des enchevêtrements avec les homopolymères [15,16]. La présence de ces enchevêtrements permettra au stress d'être transféré de la matrice fragile à la phase dispersée à travers l'interface, améliorant ainsi les propriétés mécaniques [17,18].

Dans le deuxième cas, il s'agit de la "compatibilisation réactive" qui est un moyen très économique pour surmonter le problème lié aux polymères incompatibles ou non miscibles. Cette compatibilisation implique la formation d'un copolymère greffé ou séquencé durant le processus d'extrusion, en utilisant les fonctionnalités réactives présentes sur les chaînes macromoléculaires de chaque polymère [19].

## B. LES MELANGES A BASE DE POLYETHYLENE

### B.1 Mélanges polyéthylène/ polymères biodégradables

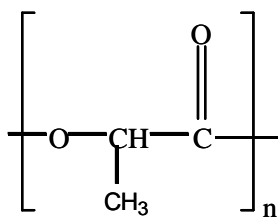
Les mélanges de polyéthylène avec les polymères naturels ont été introduits au début des années 70 par Griffin qui a utilisé l'amidon (produit naturel) comme charge dans du polyéthylène afin d'augmenter la biodégradabilité du matériau final [20]. L'auteur a utilisé des acides gras naturels insaturés ou leurs dérivés qui, en milieu naturel s'oxyde spontanément pour générer des peroxydes capables d'attaquer les liaisons carbone-carbone. L'objectif principal était d'obtenir un produit ayant, d'une part, les bonnes propriétés des matières plastiques (rigidité, transformation facile, résistance chimique, etc.) et d'autre part, être biodégradable de telle sorte qu'une fois enfoui dans le sol il se dégrade totalement. Aujourd'hui, plusieurs additifs biodégradables contenant de l'amidon granulaire sont commercialisés [21].

Durant les dernières décennies, de nombreux articles ont porté sur les mélanges de polyéthylène avec des polymères biodégradables. Le polyéthylène a été ainsi utilisé avec des polymères naturels tels que l'amidon [22-26], la cellulose [27-31], la chitine/chitosan [32-35], les protéines telles que le collagène et la gélatine [36-38], la zéine et le gluten [39,40], les fibres naturelles telles que la lignine [41-44], les fibres de doum [45], le caoutchouc naturel [46-50], ou des polymères synthétiques biodégradables avec squelette hydrolysable tels que le poly(éthylène téréphtalate) (PET) [51-55], le poly(-caprolactone) (PCL) [56-60], les poly(hydroxyalkanoate) (PHA) [61-64], le poly(acide glycolique) (PGA) [65], le poly(alcool vinylique) (PVA) [66-68] et le poly(acide acrylique) (PAA) [69].

### B.2 Mélanges polyéthylène/poly(acide lactique)

#### *B.2.1 Le poly(acide lactique)*

Le poly(acide lactique) ou acide polylactique ou polylactide (PLA) (figure I.2) est un polyester aliphatique biodégradable qui appartient à la famille des thermoplastiques et qui a reçu un intérêt considérable comme alternative aux polymères non-biodégradables [70]. L'intérêt principal de ce polymère réside dans la disponibilité et le faible coût de son monomère, l'acide lactique [71].



**Figure I. 2:** Structure chimique du poly(acide lactique).

### ***B.2.2 Quelques propriétés du poly(acide lactique) :***

Toutes les propriétés du polylactide (physiques, thermiques, mécaniques, etc.) ainsi que sa biodégradabilité dépendent fortement de la stéréochimie des unités répétitives (L, D ou DL) et de leur distribution le long de la chaîne, de la cristallinité, de la tacticité et de la masse moléculaire [72].

#### **B.2.2.1 stéréochimie et cristallinité du poly(acide lactique):**

A cause de la présence des molécules chirales (L-lactide et/ou D-lactide), le polylactide peut se présenter sous quatre formes : le poly(L-acide lactique) (PLLA), le poly(D-acide lactique) (PDLA), le poly(D,L-acide lactique) (PDLLA) qui est un mélange racémique de PLLA et PDLA, et le méso-poly(acide lactique) [73]. Le PLLA et le PDLA peuvent avoir des structures fortement ordonnées [72,74] alors que des polylactides atactiques peuvent être formés par copolymérisation du L- et du D- lactide [75].

Selon les conditions opératoires, le PLLA peut cristalliser sous trois formes différentes : forme  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  [76]. Les trois formes sont caractérisées par des mailles orthorhombiques mais qui diffèrent dans leurs paramètres dimensionnels (a, b et c) [76-78].

#### **B.2.2.2 Propriétés thermiques**

Comme tout polymère thermoplastique, le poly(acide lactique) possède une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et, selon sa tacticité, une température de fusion ( $T_f$ ) qui dépend de la masse moléculaire et de la pureté optique [79]. Les températures de transition vitreuse du PLLA et du PDLA varient de 55 à 60°C [74] alors que les températures de fusion peuvent varier de 120 °C à 230°C selon la composition en stéréo-isomères [74, 80, 81].

### **B.2.2.3 Propriétés mécaniques :**

Le poly(acide lactique) peut exhiber une large variété de propriétés mécaniques qui dépendent de plusieurs facteurs tels que la masse molaire, la stéréorégularité des chaînes macromoléculaires et la cristallinité [71,82].

Généralement, le poly(acide lactique) est un matériau rigide et cassant qui, pour une large utilisation, nécessite d'être renforcé. Sa grande fragilité a incité plusieurs chercheurs à entreprendre des études afin d'améliorer sa résistance mécaniques [83,84]. Plusieurs polymères, biodégradables et non-biodégradables, ont été ainsi ajoutés, tels que le poly(p-vinylphénol) [85], le poly(oxyéthylène) [86, 87], le polyuréthane [88], le poly(éther-uréthane) [89], le poly(éthylène-propylène), le caoutchouc éthylène-acrylique, le caoutchouc acrylonitrile-butadiène (NBR), le caoutchouc isoprène (IR) [90], le poly(ester-amide) et le polybutadiène [91], le polycaprolactone, le poly(caprolactone-carbonate de triméthyle), le poly(caprolactone-lactide) [92], le poly(butylène adipate-téréphtalate) [93], le poly(butyl acrylate-éthyle acrylate-méthacrylate de glycidyle ) [84] , le poly(éthylène-méthacrylate de glycidyle ) [94] et le poly(butylène succinate- adipate ) [95]. Parmi ces polymères, certains ont pu améliorer la résistance à l'impact ou l'allongement à la rupture, cependant, la plupart donnent des mélanges immiscibles et entraînent par conséquent de mauvaises propriétés mécaniques.

### ***B.2.3 Mélanges polyéthylène/poly lactide***

Les mélanges du polylactide avec les polyoléfines sont supposés avoir un grand intérêt pratique vue leur faible prix, la facilité de leur fabrication et de leur transformation [83]. Parmi les polyoléfines, le polyéthylène basse densité (PEBD) peut être un bon partenaire pour le PLA à cause de ses propriétés mécaniques supérieures, son utilisation large et son prix bas [96]. Par exemple, la résistance au choc du PEBD (700 J/m<sup>2</sup>) [98] est de loin plus grande que celle du PLLA (22 J/m<sup>2</sup>) [99].

En effet, le polyéthylène étant un polymère souple, avec un faible module d'élasticité et un allongement à la rupture élevé, son ajout à d'autres polymères fragiles peut améliorer leur résistance [100]. L'introduction du polyéthylène pour renforcer les thermoplastiques a été étudiée par plusieurs chercheurs. Par exemple, Strapasson et coll [101] ont signalé une nette amélioration des propriétés mécaniques des mélanges PP/PEBD où l'ajout de 25% de PEBD a pu augmenter la résistance à l'impact jusqu'à plus de 300%. De leur côté, Raval et coll. [102]

ont montré que le mélange PA-6/PEBD présente des propriétés mécaniques améliorées, cependant la plus grande amélioration a été observée pour la résistance à l'impact en utilisant un polyéthylène modifié (PEBD-g-BuA) comme compatibilisant. Avec le polystyrène, Wang et coll. [103] ont obtenu des mélanges ayant des propriétés mécaniques considérablement améliorées, en utilisant un polyéthylène partiellement réticulé et un copolymère à bloc styrène-butadiène-styrène (SBS) comme compatibilisant. Une autre étude menée par Hassan et coll. [104] a également montré que l'ajout du PEBDL aux mélanges binaires Polypropylène/caoutchouc naturel conduit à une amélioration de la résistance au choc et à une meilleure dispersion du caoutchouc naturel dans le mélange.

Avec le poly(acide lactique) les études sont peu nombreuses et dans la majorité le polyéthylène est utilisé afin d'améliorer les propriétés mécaniques du poly(acide lactique). Balakrishnan et coll. [105] ont préparé un mélange de poly(acide lactique) et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) avec une teneur de 5 à 15% en masse. Les auteurs ont signalé que la présence du polyéthylène a amélioré la résistance à l'impact du PLA mais au détriment de la rigidité et de la résistance à la traction et à la flexion. A partir des propriétés mécaniques obtenues, la teneur optimale du PEBDL dans les mélanges PLA/PEBDL est de 10% en masse. A ce taux, la résistance à l'impact du PLA augmente de 53%.

Singh et coll. [106] ont étudié les propriétés mécaniques des mélanges PEBDL/PEBD (80/20) modifiés avec différentes teneurs en poly(acide lactique) (de 0 à 16% en masse). Les auteurs ont trouvé que les propriétés en traction sont considérablement améliorées à un taux en PLA de 4%. La résistance aux chocs, la résistance à la déchirure et à l'éclatement montrent des tendances similaires à celle de résistance à la traction où les valeurs maximales sont atteintes pour un taux de 4% en PLA. Cependant, la transparence des films diminue quand la concentration du PLA augmente dans le mélange.

Les mélanges de polyéthylène avec le poly(acide lactique) étant incompatibles, ils nécessitent l'ajout d'un agent compatibilisant. Afin d'améliorer les interactions entre ces deux polymères, Wang et coll. [99] ont synthétisé un copolymère dibloc polyéthylène-poly(L-lactide) (PE-b-PLLA) qu'ils ont utilisé comme agent compatibilisant pour des mélanges de PLA et de polyéthylène très basse densité (PEBD). Les résultats de la microscopie électronique ont montré que la taille et la répartition du PEBD dispersé dans le PLLA ont fortement diminué après addition du PE-b-PLLA. De plus, les résultats des tests de traction et d'impact Izod ont indiqué une amélioration significative de la résistance des mélanges

ternaires par rapport au PLLA ou aux mélanges binaires PLLA/PEBD. Kim et coll. [97] ont utilisé des copolymères contenant du méthacrylate de glycidyle (PE-GMA8, PE-GMA25) et d'acide acrylique (Ethylène Acide Acrylique (EAA)) avec des mélanges de PLLA (80%) et de polyéthylène basse densité (20%). Les auteurs ont signalé que les mélanges binaires PLA/EAA exhibent une morphologie typique des mélanges immiscibles indiquant que les unités AA dans le copolymère EAA n'affectent pas la compatibilité avec le PLA. Cependant, le copolymère PE-GMA présente une grande efficacité en tant que compatibilisant. Sa présence affecte considérablement la morphologie du mélange binaire où la dispersion de la phase mineure devient plus uniforme et plus fine. Cependant, cet effet varie avec le pourcentage des groupements GMA : une forte teneur en GMA s'est avérée non bénéfique pour la compatibilité entre le PLA et le PEBD. Les auteurs ont indiqué aussi que le PE-GMA8 n'affecte pas les propriétés thermiques du PLA et du PEBD, cependant, l'essai de traction a dévoilé une transition du comportement à la rupture du mélange 80/20 PLA/PEBD, de cassant à ductile lorsque le PE-GMA8 est ajouté.

Anderson et coll. [17] ont préparé des mélanges de polylactide avec du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (80/20) contenant 5% en masse de deux types de copolymères à blocs polyéthylène-polylactide (PLLA-PE), qui diffèrent dans la masse molaire du PLLA. Les polylactides utilisés dans les mélanges comprenaient un poly(L-lactide) isotactique et un polylactide à prédominance atactique (PLA). Pour le polylactide amorphe (PLA), la présence du polyéthylène n'est bénéfique que lorsqu'un copolymère est utilisé. Ce dernier est d'autant plus efficace que la masse molaire du PLLA qu'il contient est élevée. Pour le polylactide semi-cristallin (PLLA), l'ajout du PEBDL aboutit à une augmentation de la résistance à l'impact même en l'absence du copolymère. De plus, les deux compatibilisants se montrent efficace même à très faible teneur.

Dans un autre travail, Anderson et coll. [107] ont utilisé une série de polyéthylènes (deux grades de PEBDL et un PEHD) avec du poly(L-lactide) à un rapport 20/80. Deux copolymères à blocs polylactide-polyéthylène (PLLA-PE, PLA-PE), et deux copolymères à blocs polylactide-poly(éthylène-propylène) (PLLA-PEP and PLA-PEP) ont été utilisés comme agents compatibilisants à un taux de 5%. Le PLLA est un polymère semi-cristallin alors que le PLA est principalement amorphe. Dans cette étude, les mesures directes de l'adhérence interfaciale ont montré que les PEBDL ont une bonne adhérence avec le PLLA contrairement au PEHD. La force d'adhérence augmente en présence des copolymères surtout avec le PLLA-PE et le PLA-PE, qui a été attribuée à une éventuelle co-cristallisation des



séquences de PE avec les homopolymères de polyéthylène. Les auteurs ont signalé que l'introduction des deux PEBDL dans le PLLA conduit à la diminution du module et de la résistance à la traction, cependant l'allongement à la rupture augmente. Avec le PEHD toutes ces propriétés sont réduites. Le test de choc a montré que l'effet de renforcement le plus important est observé avec le PEBDL à caractère caoutchouteux alors que le plus faible renforcement est observé avec le PEHD rigide.

Dans l'étude de Su et coll. [83], des mélanges de PLA et de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) sont compatibilisés avec le copolymère (éthylène-octène-g-méthacrylate de glycidyle) (POE-g-GMA). Les compositions des mélanges PLA/PEBDL/POE préparées sont : 90/10/0, 90/10/5, 90/10/10 et 90/10/15 (% en masse). Les auteurs ont montré que le copolymère peut, d'un côté, s'étaler largement sur le polyéthylène et qu'il peut, de l'autre côté, réagir avec les groupements carboxyles et/ou hydroxyles du PLA via les groupements époxy (confirmé par une analyse FT-IR). Ceci a conduit à une amélioration considérable de la rigidité des mélanges PLA/PEBDL. Les auteurs ont signalé aussi que la réaction chimique entre des groupements fonctionnels du polylactide et les groupements époxy du copolymère conduit à une diminution du degré de cristallinité principalement pour une grande teneur en POE-g-EGMA.

Rezgui et coll. [108,109] ont étudié la déformation plastique des mélanges PEBD/PLA et ont modélisé le comportement au fluage de ces mélanges. Dans leur travail, le PEBD est renforcé avec le PLA afin d'améliorer les performances mécaniques du polyéthylène telles que le module d'élasticité et la résistance à la déformation plastique. Le copolymère poly(éthylène-g- anhydride maléique) (PE-g-MA) a été ajouté aux mélanges pour améliorer leur compatibilité. Les formulations utilisées sont composées de PEBD/PE-g-MA/PLA à 89/1/10 et 78/2/20. Les auteurs ont constaté qu'en augmentant la concentration du PLA, les mélanges exhibent un module de Young et un module de conservation plus élevés, une contrainte limite d'élasticité plus élevée, et un allongement à la rupture plus faible. De plus, les mélanges PEBD/PLA présentent des dommages au cours de la déformation plus importants lorsque que la teneur en PLA augmente. Par microscopie, les cavités sont observées au voisinage des particules de PLA où l'adhérence particule/matrice semble très faible malgré la présence du compatibilisant.

Le travail de Yomogida et coll. [96] s'est concentré sur l'influence des conditions de transformation sur les propriétés des mélanges PEBD/PLLA (75/25) compatibilisé avec 5%

en masse de copolymère poly(éthylène-méthacrylate de glycidyle) (EGMA). Les mélanges ont été préparés en utilisant une extrudeuse pouvant donner des cisaillements très élevés. Les auteurs ont noté que les mélanges PEBD/PLLA sans EGMA présentaient une morphologie à larges domaines de polylactide dans le polyéthylène, une faible interface et des propriétés mécaniques médiocres. Aussi, la morphologie du mélange PEBD/PLLA est considérablement affectée que ce soit par la présence du copolymère EGMA ou par l'application des vitesses de cisaillement élevées qui induisent une diminution significative de la taille des domaines du PLLA. La combinaison de ces deux facteurs (compatibilisant+ cisaillement fort) produit un matériau qui présente d'excellentes propriétés mécaniques où l'allongement à la rupture passe de 96,6% à 327,5% lorsque la vitesse de rotation augmente de 300 tours par minute à 600 tours par minute. L'effet des conditions de transformation sur les propriétés du mélange PLA/PE a été aussi étudié par Jiang et coll. [110]. Ces auteurs ont utilisé du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) comme phase dispersée (30%) pour préparer des mélanges PLA/PEBDL en utilisant des vis ayant différentes configurations qui peuvent produire des intensités variables durant le malaxage. Les résultats montrent une très forte interaction entre la phase mineure et la matrice ou une morphologie co-continue apparaît dans le mélange PLA/PEBDL sous l'effet du cisaillement élevé. Ceci est en accord avec les observations de la morphologie. De plus, la cristallinité des mélanges produits a diminué, du fait de la forte interaction entre les deux phases dans les mélanges.

Plus récemment, des études sur les nanocomposites à base des mélanges PLA/PE ont été publiées. As'habi et coll. [111] ont étudié deux nanocomposites à base de mélanges PLA/PEBDL/EBAGMA (75/25/5) en utilisant deux types différents de nano-argiles (Cloisite 30B et Cloisite 15A). Le EBAGMA est le terpolymère (éthylène-acrylate de butyle-méthacrylate de glycidyle). Les auteurs ont trouvé que, le taux d'exfoliation dans les nanocomposites à base du 30B était meilleur que les nanocomposites à base de 15A. De plus, l'effet de la Cloisite 30B dans l'amélioration de la dispersion de la phase mineure et la biodégradabilité du mélange PLA/PEBDL était beaucoup plus remarquable que celui de la Cloisite 15A. Dans une autre étude As'habi et coll. [112] ont examiné la cristallisation non-isotherme des mêmes nanocomposites PLA/PEBDL/EBAGMA/nanoargiles (Cloisite® 30B et Cloisite® 15A). Les résultats ont montré que le PLA pur ne cristallise pas durant le refroidissement cependant la présence des nanoargiles, particulièrement la Cloisite® 15A, améliore sa cristallisation au cours du chauffage. Les auteurs ont noté aussi une cristallisation fractionnée de PEBDL pendant le refroidissement.

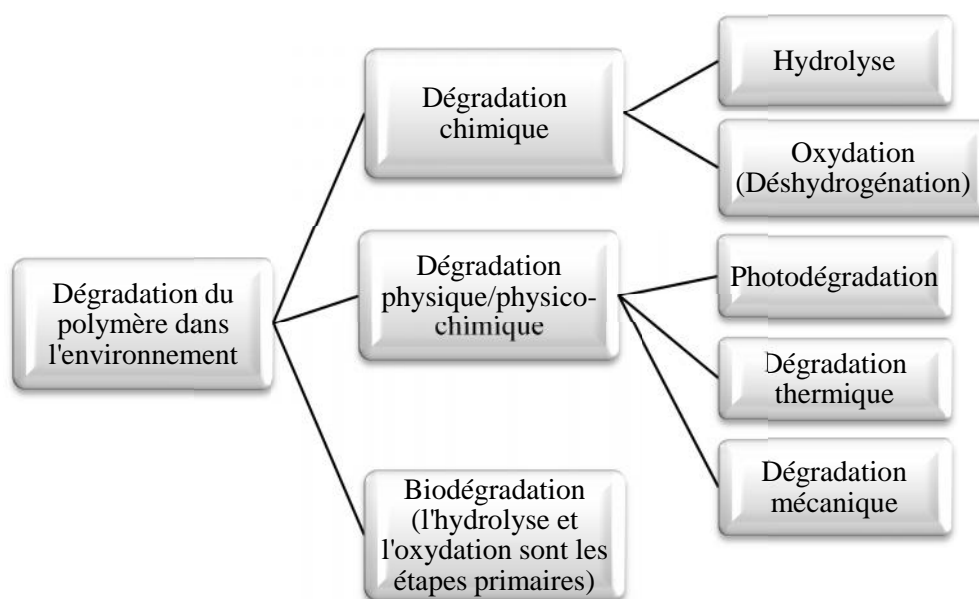
Dans l'étude de Balakrishnan et coll. [113] les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des mélanges de polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL:10%) et de poly(acide lactique) (PLA:90%) contenant de la montmorillonite organophile modifiée (MMT) à une teneur de 2 phr et 4 phr ont été examinées. Les modules de Young et de flexion des mélanges augmentent avec l'augmentation de la teneur du MMT indiquant une efficacité de la MMT comme renfort même à faible teneur. Cependant, la résistance à la traction, la résistance à la flexion, la résistance à l'impact et l'allongement à la rupture ont diminué avec l'augmentation de la teneur du MMT dans les nanocomposites. La température de cristallisation et la température de transition vitreuse ont baissé alors que la stabilité thermique du PLA est améliorée avec l'addition de la MMT dans ces nanocomposites.

## C. BIODEGRADATION DU POLYETHYLENE ET DU POLY(ACIDE LACTIQUE)

### C.1 Définition de la biodégradation

Dans la nature, les matériaux polymères peuvent subir une dégradation par l'action d'agents biologiques, chimiques et/ou physiques (mécaniques) (figure I.3) [114]. Généralement, ces voies interviennent de manière concomitante dans le processus de dégradation [115].

Selon les facteurs conduisant à la modification de la structure moléculaire du polymère et par conséquent à la détérioration des propriétés macroscopiques, on parlera d'une dégradation chimique (oxydation, hydrolyse), physiques (photodégradation, thermodégradation) ou biologique qui implique une action enzymatique et/ou une décomposition chimique causée par les organismes vivants (bactéries, champignons, levures, insectes, ...) ou par leurs produits de sécrétions [116-118].



**Figure I. 3:** Voies de dégradation des polymères dans l'environnement [114]

Afin de mieux comprendre le phénomène de la biodégradation, il est indispensable de connaître les différents termes utilisés pour le décrire. Selon la norme NF EN 13432:2000, la biodégradation est définie comme suit : « sous l'action de micro-organismes en présence

d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse. »

Cette même norme définit l'appellation biodégradable ou compostable comme suit : Biodégradable : le matériau doit présenter une biodégradabilité ultime de 90% au bout de 6 mois dans différents milieux test (l'eau douce, l'eau salée et les sols). De plus, les résidus de la biodégradation ne doivent pas présenter un effet écotoxique.

Compostable : le matériau doit être dégradé à 90% de sa masse initiale au bout de 6 mois dans un milieu compost industriel. La taille des résidus doit être inférieure à 2 mm au bout de 3 mois de compostage ce qui équivaut à une perte totale de visibilité dans le compost. L'absence des effets écotoxiques doit être démontrée ainsi que la qualité agricole du compost obtenu.

## **C.2 Méthodes de mesure et d'évaluation de la biodégradabilité**

Plusieurs normes ont été établies et mises en vigueur pour la détermination de la biodégradation ultime d'un matériau plastique dans des conditions d'aérobie ou d'anaérobie. La plus utilisée étant la norme ISO 14855-1 qui est basée sur la mesure du taux de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) dégagé au cours de la biodégradation [119].

Les méthodes d'évaluation de la biodégradabilité concernent principalement des mesures de perte de masses (tests de désintégration), de la quantité d'oxygène (O<sub>2</sub>) consommée (DBO), du carbone organique dissous (COD), ou de la quantité de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) émis (tests de biodégradabilité). Des analyses supplémentaires peuvent être effectuées telles que la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie ultraviolet (UV)-visible, la résonance magnétique nucléaire (RMN), la chromatographie par perméation de gel (pour déterminer la distribution des masses moléculaires), les propriétés mécaniques, et l'analyse de surface par microscopie électronique [120, 121].

### C.3 Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes (figure II.2):

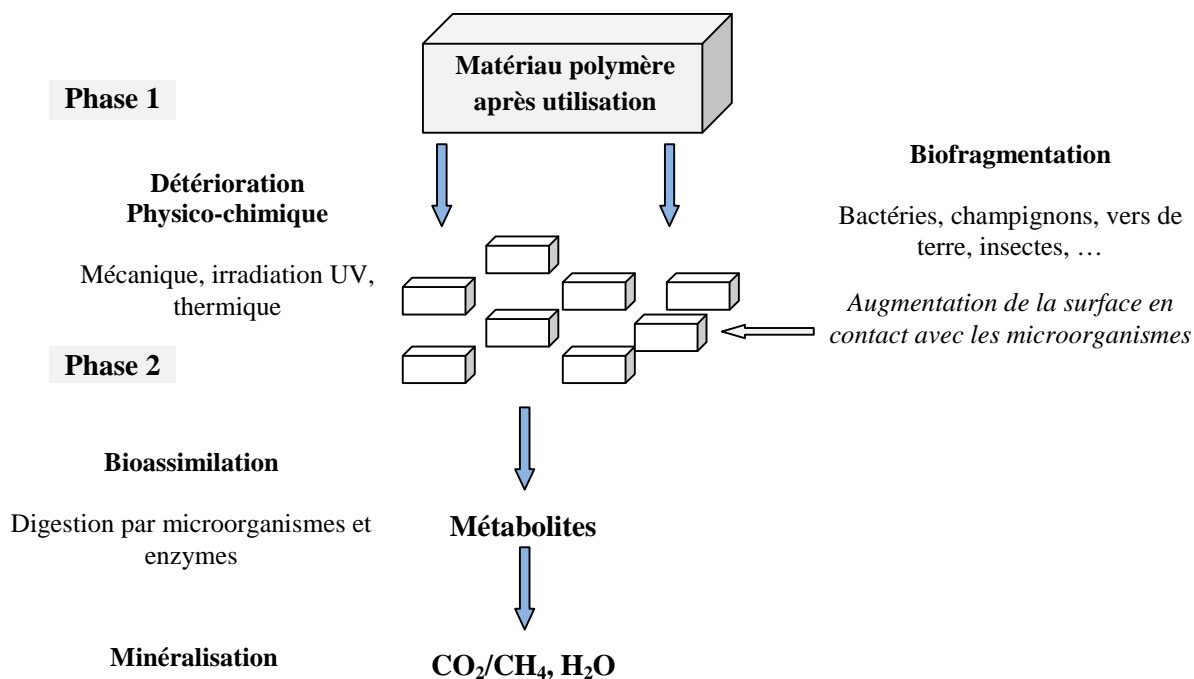
#### *C.3.1 Première étape ou dégradation primaire*

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique, chimique ou thermique). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc.) [122].

Cette première étape, très utile, a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire (oligomères) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes [114, 122].

#### *C.3.2 Seconde étape ou biodégradation ultime*

Il s'agit de la digestion du matériau par les microorganismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. [122]. Dans des conditions aérobies, les fragments de bas poids moléculaire produits peuvent être assimilés par les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [114, 122].



**Figure I. 4:** Mécanisme de biodégradation des polymères [122]

#### C.4 Biodégradation du polyéthylène

La biodégradation de la plupart des polymères de synthèse est un processus très lent qui implique des facteurs environnementaux, suivi par l'action des micro-organismes du milieu environnant [123-125]. Pour le polyéthylène, ce processus peut prendre environ 300 ans pour dégrader entièrement, dans le sol, un film en PEBD de 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [126].

Le polyéthylène est un polymère semi-cristallin de haut poids moléculaire qui est constitué exclusivement de longues chaînes hydrocarbonées. Cette structure confère à ce matériau une grande hydrophobicité qui le rend non-susceptible à la dégradation biologique [127-129]. De plus, dû à leur grande dimension, ses macromolécules sont incapables de pénétrer les cellules microbiennes pour être digérées par les enzymes intracellulaires et ils sont inaccessibles à l'action des enzymes extracellulaires produites par les micro-organismes à cause de leurs excellentes propriétés barrière [126].

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur la biodégradation du polyéthylène par les microorganismes. Les résultats de certains travaux préliminaires [127,130,131] ont montré que les longues chaînes des n-alcanes, de masses moléculaires pouvant atteindre 5000 Da,

sont assimilées par les microorganismes.

Bonhomme et coll. [132] ont signalé qu'un polyéthylène avec un poids moléculaire initial de 4000 à 28,000 peut être dégradé en unités de poids moléculaires inférieurs à 500 après trois mois d'incubation dans une culture fongique. Dans cette, les résultats du MEB ont confirmé la croissance des microorganismes (moisissures) sur la surface du polyéthylène qui laissent, après leur suppression, des trous et des érosions à la surface. Après l'attaque biologique, la surface du polymère devient physiquement faible et s'effrite facilement sous faible pression.

Otake et coll. [133] ont signalé un blanchissement de la région dégradée et l'apparition de petits trous sur la surface des films de PE après un enfouissement dans le sol pendant 32 ans. La biodégradation de film de PEBD a aussi été rapportée par Albertsson [123] où le matériau présentait 0,2% de perte de masse après un enfouissement de 10 ans. Ohtaki et coll. [134] ont analysé des bouteilles en PEBD exposées à une dégradation aérobie dans le sol pendant plus de 30 années par microscopie électronique (MEB) et par spectrométrie de masse (TOF-MS). La réduction du poids moléculaire des parties dégradées ainsi que les micrographes obtenus ont confirmé la biodégradation du matériau.

Dans une autre étude, Shah et coll. [135] ont enfoui des morceaux de polyéthylène basse densité dans du sol mélangé avec la boue des eaux usées pendant une durée de dix mois. Un examen microscopique a montré la présence d'une couche fongique à la surface du matériau, indiquant son utilisation par les microorganismes comme source de carbone. Les souches fongiques isolées ont été identifiées comme étant du *Fusarium sp. AF4*, *Aspergillus terreus AF5* et *Penicillium sp. AF6*. La capacité de ces souches fongiques à former un biofilm sur le polyéthylène a été attribuée à la diminution de l'hydrophobicité de la surface de ce dernier. De plus, les changements structuraux observés par microscopie (MEB), se présentant sous forme de trous et d'érosions, montrent un endommagement de la surface du PE incubé avec les souches [135].

Pour rendre le polyéthylène biodégradable, il faut diminuer son taux de cristallinité et son poids moléculaire [124] en améliorant son caractère hydrophile et/ou en réduisant les longueurs de ses chaînes en lui faisant subir une oxydation [136]. Ceci étant possible par l'ajout d'un matériau hydrolysable tel que l'amidon ou d'un pro-oxydant, qui sont généralement les deux voies utilisées pour la préparation d'un polyéthylène biodégradable [129].



L'additif hydrophile peut être facilement dégradé par les microorganismes ou les enzymes telles que l'amylase dans le cas de l'amidon [132]. Au fur et à mesure que l'amidon disparaît, les vides qu'il laisse au sein de la matrice du polymère, vont provoquer un accroissement de la surface de contact entre le PE et le milieu auquel il est exposé. Ceci va favoriser une plus grande adsorption de l'oxygène, et faciliter par la même, le processus d'oxydation des chaînes du PE [132, 137]. Dans le cas d'un additif pro-oxydant, la biodégradation aura lieu après une photodégradation et une dégradation chimique. Si le pro-oxydant est une combinaison de métaux, le métal catalyse la peroxydation thermique du polymère et la biodégradation se produira sur des produits oxydés de bas poids moléculaires [132,138,139].

EI-Shafei et coll. [138] ont étudié la capacité des moisissures et des souches *Streptomyces* à attaquer des films de polyéthylène contenant 6% amidon. Les auteurs ont isolé huit souches différentes de *Streptomyces* et deux moisissures (*Mucor rouxii* NRRL 1835 et *Aspergillus flavus*). Dans leur travail, Orhan et Buyukgungor [140] ont étudié la biodégradabilité des films de polyéthylène, contenant des métaux de transitions et 12% d'amidon, dans du sol inoculé avec des cultures de *Phanerochaete chrysosporium* et ont trouvé que le taux de dégradation des films a augmenté comparé aux films incubés dans du sol non enrichi avec les microbes.

Yamada-Onodera et coll. [139] ont isolé une souche de moisissure, *Penicillium simplicissimum* YK, capable de biodégrader le polyéthylène sans additifs. Cependant, le polyéthylène a été exposé aux rayonnements UV ou à des agents oxydants, afin d'activer ce matériau inerte. Le polyéthylène a aussi été traité avec l'acide nitrique à 80 °C pendant 6 jours pour introduire des groupes fonctionnels sensibles aux micro-organismes.

Dans une étude similaire, des morceaux de polyéthylène ont été exposés aux rayonnements UV, traités avec l'acide nitrique, puis incubés avec le *Fusarium sp. AF4* dans un milieu riche en sels minéraux. L'augmentation dans le taux de croissance des moisissures et les changements structuraux mis en évidence par IRTF, observés dans le cas du PE traité, ont été pris comme indication de la dégradation des chaînes du polymère [141].

Koutny et coll. [142] ont signalé que des bêta et gamma-Protéobactéries ainsi que des souches *Rhodococcus* forment des biofilms sur la surface de film de polyéthylène de basse densité oxydé qui contient des additifs du pro-oxydant, ce qui suggère leur rôle dans l'assimilation de film du polyéthylène oxydé. Albertsson et coll. [143] ont montré que l'*Arthrobacter parraffineus* était capable d'assimiler les produits de faibles poids moléculaires

issus de la dégradation thermo-oxydative de polyéthylène. Des résultats semblables ont été rapportés par Roy et coll. [144] sur des films de polyéthylène basse densité (contenant du stéarate de cobalt comme pro-oxydant) incubés dans un milieu enrichi avec des espèces microbiennes du genre *Bacille*: environ 8% de perte du poids du polymère et une augmentation dans le taux de bactéries ont été signalées.

L'absorbance à  $1710\text{-}1715\text{ cm}^{-1}$  (correspondant aux groupements carbonyles),  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $830\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  (correspondant à aux doubles liaisons  $\text{-C= C-}$ ), qui apparaissent après traitement (UV et acide nitrique), ont diminué durant l'incubation avec les consortiums microbiens [141].

La dégradation du polyéthylène par les micro-organismes peut aussi être améliorée par l'addition de surfactants tel que le Tween 80 [145] et d'autres additifs tels que Mn (II) [146], l'huile minérale [147] et l'éthanol [148] dans le milieu d'incubation. Albertsson et coll. [145,149] ont signalé que l'addition du surfactant Tween 80 à un milieu de culture liquide du *Pseudomonas aeruginosa* favorise la formation du biofilm à la surface du polyéthylène. Ceci peut être expliqué par le fait que les groupes hydrophobes du surfactant seront orientés vers la surface du polyéthylène ce qui peut la rendre plus hydrophile. Une autre étude [147] a montré que la bactérie *Rhodococcus rubber* était capable de dégrader environ 8% d'un film en polyéthylène dans 30 jours, et que l'addition d'huile minérale fait augmenter la colonisation de la surface du PE et par conséquent sa dégradation d'environ 50%.

Les études concernant l'action des microorganismes sur le polyéthylène sont très nombreuses, mais très peu d'informations sont disponibles sur les enzymes impliquées dans le processus. Pometto et coll. [150] ont mentionné que les espèces *Streptomyces*, capables de dégrader la lignocellulose, produisent des enzymes extracellulaires qui dégradent le polyéthylène, cependant aucune information concernant leurs structures ou leurs activités (vitesse et types de réactions catalysées) n'a été fournie. Cependant, les résultats du travail de Liyoshi et coll. [146] sur la dégradation de membranes en polyéthylène de haut poids moléculaire, par les moisissures lignine-dégradantes (*ZU-154* et *Phanerochaete chrysosporium*) montrent que ces deux moisissures secrètent de la manganèse peroxydase (MnP) dont la production est accélérée par l'addition de Mn(II) dans le milieu de culture. Ce résultat suggère que le manganèse peut agir comme un cofacteur pour l'enzyme MnP durant la dégradation du polyéthylène.

Une revue des études concernant la biodégradation du polyéthylène en présence de consortium microbien présent dans l'environnement ou en utilisant des microorganismes sélectionnés, dans un milieu bien défini et sous des conditions de laboratoire contrôlées est représentée dans le tableau I.1.

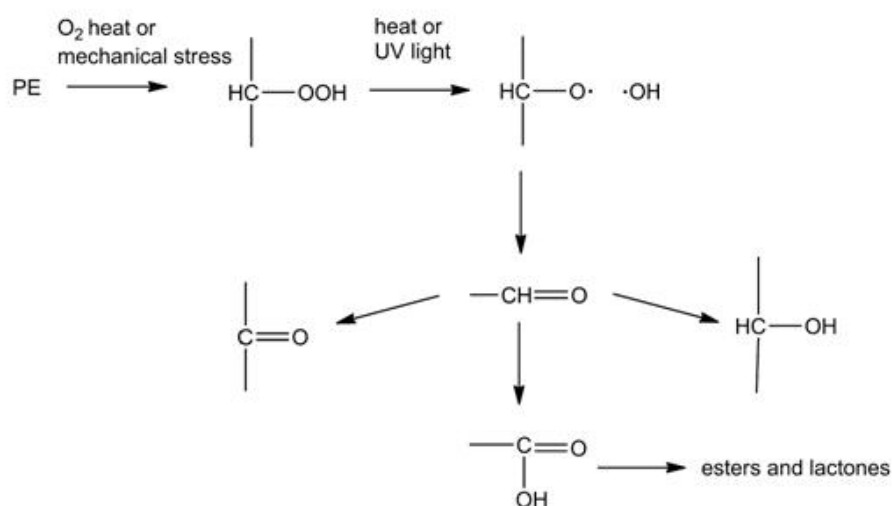
**Tableau I. 1: Revue des travaux relatifs à la biodégradation du polyéthylène par les microorganismes [126]**

Source des Microorganismes	Echantillon	Microorganismes
Collection de cultures	PEBD avec prétraitement (chaleur et /ou UV)	<i>Gliocladium virens</i> ATCC 9645 <i>Aspergillus niger</i> ATCC 9642 <i>Penicillium pinophilum</i> ATCC 11797 <i>Phanerochaete chrysosporium</i> H289
Collection de cultures	PEBDL/6% amidon/prooxydant	<i>Streptomyces viridosporous</i> ATCC 39115 <i>Phanerochaete chrysosporium</i> ME 446
Collection de cultures	prétraitement UV/chaleur	<i>Streptomyces badius</i> ATCC 39117 <i>Streptomyces setonii</i> ATCC 39116
Collection de cultures	PEBD, PEBDL/prooxydant/ prétraitement thermique	<i>Aspergillus niger</i> ATCC 6275 <i>Gliocladium virens</i> ATCC 9645 <i>Paecilomyces variotii</i> 10121 <i>Penicillium funiculosum</i> ATCC 19010 <i>Streptomyces strain</i>
Collection de cultures	PEBD /prooxydant	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
Collection de cultures	PEHD	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
Collection de cultures	PEBD Fe prooxydant TDPA® prooxydants	<i>Cladosporium cladosporioides</i> ATCC 20251 <i>Rhodococcus rhodochroust</i> ATCC 29672
Collection de cultures	PE/6% amidon (prétraitement thermique )	<i>Mucor rouxii</i> 1835 <i>Aspergillus flavus</i> <i>Streptomyces sp</i>
Paraffine dégradée	PEBD/amidon/Fe stearate/ prétraitement thermique PEBD /amidon, Mn stearate/ styrenbutadiene co-polymer/ prétraitement thermique	<i>Arthrobacter paraffineus</i>
Sol	PEBD /photosensibilisateur UV/ prétraitement thermique	<i>Rhodococcus rubber</i>
Sol	PEBD / photosensibilisateur prétraitement thermique / UV	<i>Brevibacillus borstelensis</i>
Sol	PEHD/ prétraitement thermique + UV/ traitement avec acide nitrique	<i>Penicillium simplicissimum</i> YK
Sol	PEBD /60% Bionella	<i>Aspergillus niger</i> <i>Penicillium funiculosum</i>
Sol	PEBD /cobalt stearate	<i>Bacillus pumilus</i>
Mer	PEBD et PEHD avec et sans amidon/avec et sans prétraitement thermique	<i>Bacillus sphericus</i> GC subgroup IV <i>Bacillus cereus</i> subgroup A
Laboratoire	PEBD/ prétraitement thermique	<i>Rhodococcus ruber</i>

### C.5 Mécanisme de la biodégradation du polyéthylène

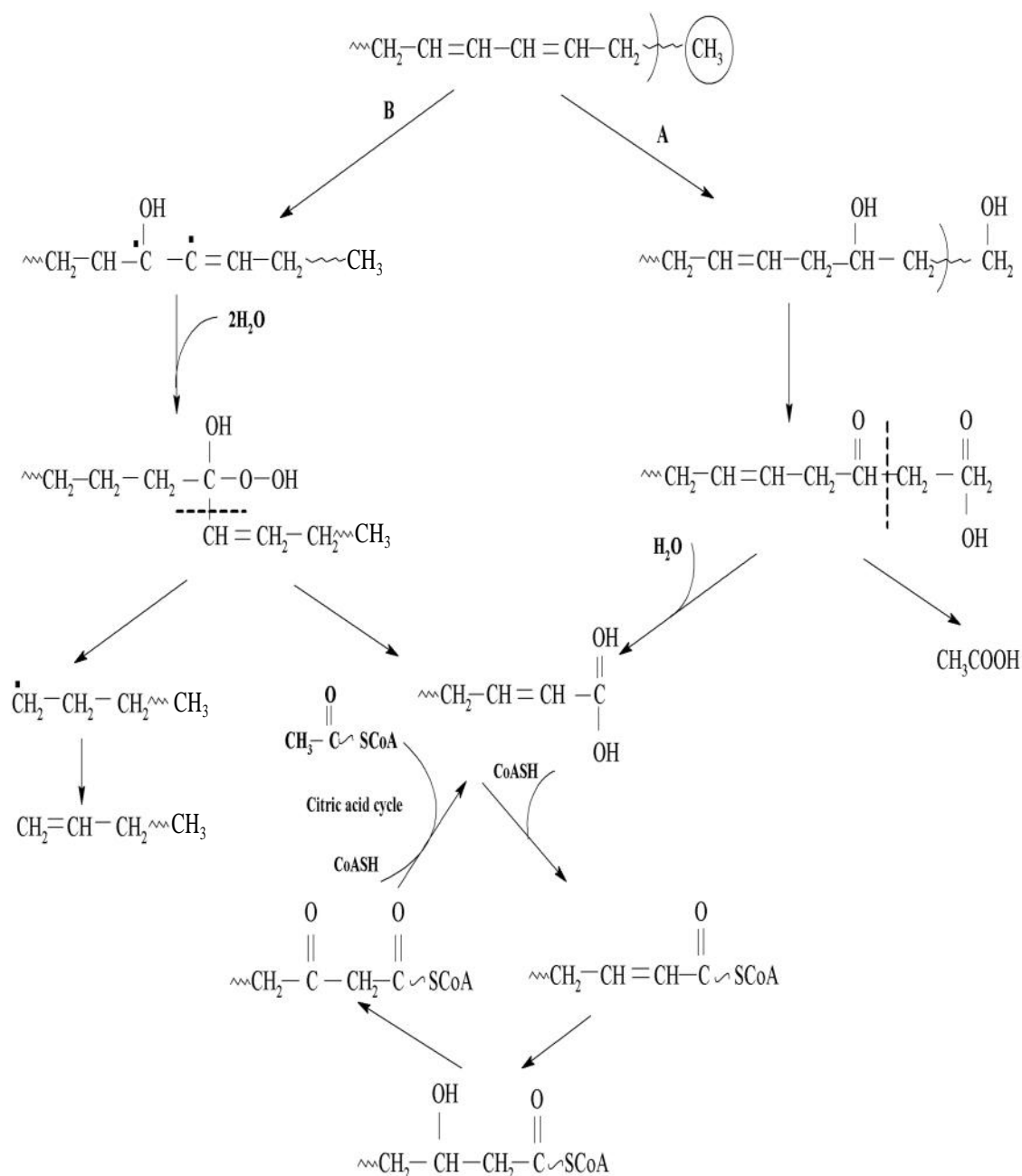
En général, la dégradation du polyéthylène est une combinaison d'une dégradation oxydative et d'une biodégradation. La première étape consiste en une oxydation abiotique (rayonnements UV ou chaleur) alors que durant la deuxième étape, les micro-organismes dégradent les produits oxydés, de bas poids moléculaires, pour achever la biodégradation [132].

Le mécanisme de l'oxydation abiotique du PE conduit à la formation de composés carbonylés (Figure II.2). La photo- ou la thermo-oxydation des polyoléfines de haut poids moléculaire, tel que le polyéthylène, sont des étapes indispensables puisque seuls les produits oxydés (500-5000 Da maximum) peuvent être dégradés et assimilés par les micro-organismes [127, 130, 132, 139].



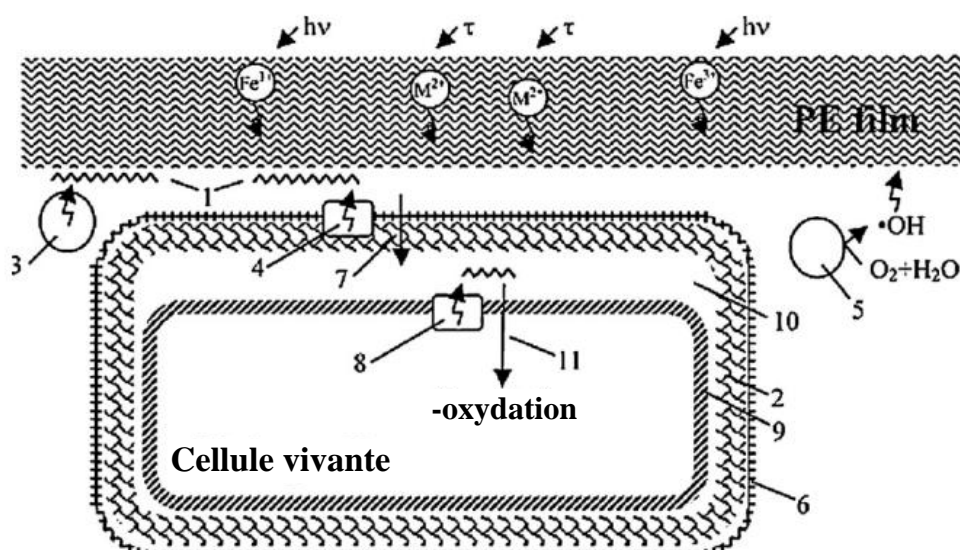
**Figure I. 5:** Schéma simplifié montrant les produits de dégradation du polyéthylène [151].

La biodégradation du polyéthylène est largement controversée à cause du manque d'information sur le rôle des enzymes dans ce processus. Il est par conséquent difficile d'établir avec précision le mécanisme impliqué dans cette dégradation [126]. Le mécanisme indiqué ci-dessous (figure I.6) est celui proposé par Albertsson et coll. [152] qui suggèrent une similitude entre le mécanisme de la biodégradation du polyéthylène linéaire et celui des paraffines linéaires puisque leurs structures chimiques sont semblables.



**Figure I. 6:** Modèle du mécanisme de biodégradation du polyéthylène  
 (A) via une oxydation de la chaîne principale et des groupes terminaux;  
 (B) via une oxydation exclusive de la chaîne principale [153, 154].

La membrane cellulaire joue un rôle très important dans l'interaction des microorganismes avec les différents substrats. Basé sur les informations disponibles dans la littérature, Koutny et coll. [142] ont proposé un schéma représentant les différentes possibilités pour la biodégradation d'un polyéthylène ayant subi une oxydation abiotique (Figure I.7). Par oxydation abiotique des molécules de faible masse moléculaire terminées avec des groupes carboxylique sont produits (1). Les molécules peuvent être encore trop grandes pour traverser la paroi cellulaire (2); alors seules les enzymes extracellulaires solubles (3); ou les enzymes associées à la paroi cellulaire (4); peuvent servir pour leur oxydation complémentaire. Certaines enzymes peuvent agir indirectement par production de radicaux réactifs tels que les superoxydes, le radical peroxyde, le radical hydroxyle et les radicaux dérivés de leur métabolisme (5). Les biosurfactants (6); sur la surface de la paroi cellulaire assurent l'adhésion de cellules sur le matériau et mobilisent les petits fragments de la dégradation du PE qui peuvent traverser la paroi cellulaire (7); et qui peuvent être dégradés par les enzymes (8); dans la membrane du cytoplasmique (9); et/ou dans l'espace péri-plasmique (10). Les plus petites molécules peuvent être transportées (11); à travers la membrane cytoplasmique et peuvent être complètement assimilées via une  $\beta$ -oxydation.



**Figure I. 7:** Schéma représentatif de la biodégradation du PE [142]

## C.6 Biodégradation du poly(acide lactique)

### C.6.1 Dégradation microbienne de poly(acide lactique) :

La biodégradabilité du PLA dépend principalement du milieu auquel il est exposé. Dans le corps humain ou animal, le PLA est d'abord dégradé par hydrolyse et les oligomères solubles issus de la biodégradation sont métabolisés par les cellules [155]. Dans l'environnement naturel, il est hydrolysé en oligomères de bas poids moléculaire qui seront minéralisés, en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, par les micro-organismes présents dans l'environnement [156].

De nombreuses études ont été entreprises afin de démontrer l'effet des microorganismes sur le poly(acide lactique). Torres et coll. [157] ont signalé que certaines souches fongiques peuvent utiliser l'acide lactique et les oligomères issus de la dégradation abiotique de PLA, mais n'étaient pas capables de dégrader le PLA. Pranamuda et coll. [158] ont utilisé une souche isolée à partir du sol (*actinomycete Amycolatopsis*) et ont montré que 60% de la masse de polymère était dégradée après 14 jours d'incubation. Ikura et Kudo [159] ont testé 50 souches prélevées de sol, d'étang et de rivières, et ont trouvé que seulement deux souches étaient capables de dégrader plus de 50% de PLLA dans le milieu liquide. Les deux souches sont identiques et sont très semblables à *Amycolatopsis mediterranei*. Nakamura et coll. [160] ont pu isoler une souche à partir de sol, capable de dégrader plus de 90 % de L-PLA après 8 jours.

Le test d'enfouissement dans le sol est largement utilisé pour évaluer la biodégradabilité des plastiques à cause de sa ressemblance avec les conditions réelles de la mise en décharge [74]. Dans le sol, la dégradation du PLA est relativement lente, cependant, en compost, le poly(acide lactique) peut être dégradé en petites molécules (oligomères, dimères et monomères) à une température variant de 50 à 60 °C pendant 45 à 60 jours [155].

La biodégradation du PLA peut être améliorée en le mélangeant avec d'autres polymères. Tsuji et coll. [161] ont noté la dégradation totale de certains mélanges PLLA/PCL après 12 mois d'enfouissement alors qu'aucune attaque significative n'a été observée pour le PLLA pur.

Un autre facteur favorisant la biodégradation du PLA est la haute température. En effet, le PLLA est facilement hydrolysé à des températures supérieures à sa température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) [162]. Plusieurs micro-organismes thermophiles capables de dégrader

le PLLA et le PDLA ont été isolés, notamment le *Brevibacillus sp.*, *Bacillus stearothermophilus* et *Geobacillus thermocatenulatus* [155] et le *Bacillus smithii* [163].

### **C.6.2 Dégradation enzymatique de poly(acide lactique) :**

Les enzymes sont des protéines dotées de propriétés spécifiques leurs permettant d'accélérer certaines réactions chimiques par des facteurs de cent millions et, dans des conditions particulières, de rendre possible de nombreux processus impossibles [164].

La dégradation du PLLA par les enzymes a été signalée la première fois en 1981 par Williams [165] qui utilisait la protéinase K du *Tritirachium album*. Cette enzyme a été ensuite utilisée dans l'étude de la cinétique et des mécanismes de dégradation du PLLA [166], du copolymère poly[(L-lactate)-co-(L-mandelate)] [167], du copolymère Pluronic-PLA [168] et des mélanges de PLA avec le poly(-caprolactone) (PCL) [169]. Lim et coll. [170] ont montré que les protéases sérines telles que la -chymotrypsine, la trypsine, l'élastase, la protéinase K et la subtilisine sont capables de dégrader le PLLA. En utilisant 56 protéases commerciales, Oda et coll. [171] ont montré que les protéases acides et neutres ont peu ou pas de capacité à dégrader le PLLA, cependant certaines protéases alcalines provenant du *Bacillus spp.* sont capables de dégrader le PLLA. De nombreuses enzymes responsables de la dégradation du poly(acide lactique) ont été purifiées à partir de microorganismes (Tableau I.2).

### **C.6.3 Mécanisme de la biodégradation du poly(acide lactique) :**

Le poly(acide lactique) étant un polyester aliphatique, sa sensibilité à l'humidité constitue la clé principale dans le processus de sa biodégradation. La vitesse de cette dégradation hydrolytique dépend principalement de la température et de l'humidité, comme le montre le tableau I.3 [156].

La figure I.7 illustre le mécanisme de l'hydrolyse de la chaîne principale du PLA. La rupture des liaisons ester par l'eau absorbée cause une réduction successive de la masse moléculaire. Dans l'étape de la dégradation primaire, les microorganismes ne sont pas impliqués. Cependant, lorsque la masse moléculaire moyenne atteint une faible valeur, les microorganismes présents dans le milieu commencent la digestion des oligomères d'acide lactique, avec production de dioxyde de carbone et d'eau.



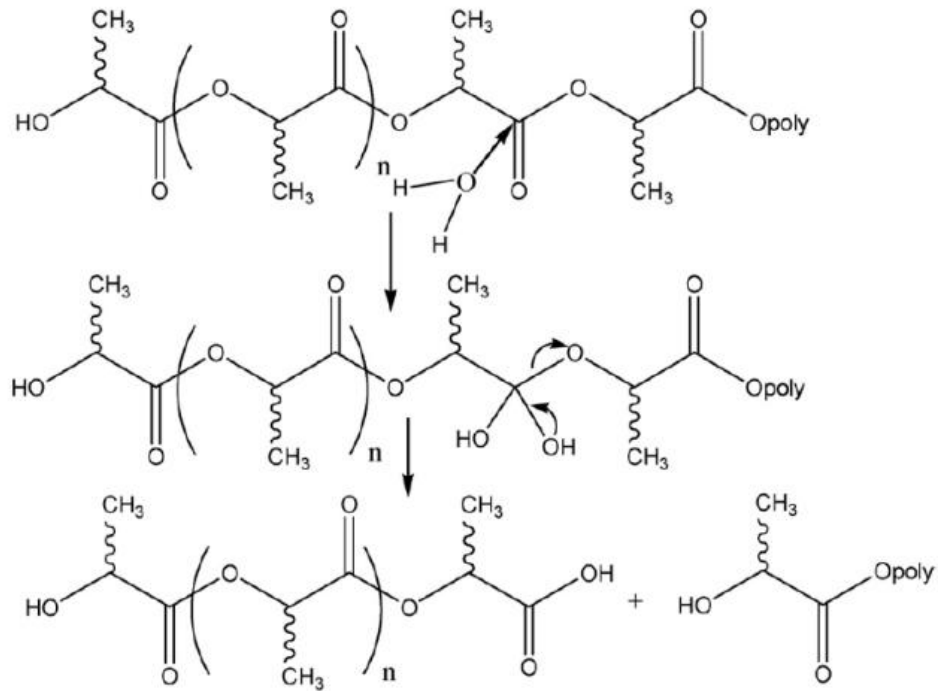
**Tableau I. 2: Enzymes responsables de la dégradation de PLA et leurs microorganismes [172].**

Microorganisme	Type d'enzyme	Substrat
<i>Amicolatopsis sp.</i> HT 32	Protéase	PLLA
<i>Amicolatopsis sp.</i> 3118	Protéase	PLLA
<i>Amicolatopsis sp.</i> KT-s-9	Protéase	Fibroïne de soie, PLLA
<i>Amicolatopsis sp.</i> 41	Protéase	Soie en poudre, PLLA, caséine
<i>Amicolatopsis sp.</i> K104-1	Protéase	PLLA, caséine, fibrine
<i>Lentzea waywayandensis</i>	Protéase	PLLA
<i>Kibdelosporangium aridum</i>	Protéase	PLLA
<i>Tritirachium album</i> ATCC 22563	Protéase	PLLA, Fibroïne de soie, élastine
<i>Brevibacillus</i>	Protéase	PLLA
<i>Bacillus stearothermophilus</i>	Protéase	PDLA
<i>Geobacillus thermocatenulatus</i>	Protéase	PLLA
<i>Bacillus sinithii</i> PL 21	Lipase (esterase)	PLLA
<i>Paenibacillus amylolyticus</i> TB-13	Lipase	PDLLA
<i>Cryptococcus sp.</i> S-2	Lipase (Cutinase)	PLLA

**Tableau I. 3: Effet des facteurs physico-chimiques du milieu de dégradation sur la biodégradabilité du PLA [122]**

Température (°C)	Humidité relative (%)	Temps écoulé jusqu'au début de la fermentation (mois)	Temps de dégradation total (mois)
4	100	64	122
25	20	30	58
25	80	24	37
40	80	5,1	10
60	20	1,0	2,5
60	80	0,5	2,0

Certaines études ont montré aussi l'effet de la teneur en stéréoisomères L et D du PLA sur la vitesse de dégradation. Ces études ont trouvé que le taux de dégradation augmente lorsque la teneur en unité L-lactate est élevée [173, 174].



**Figure I. 8:** Mécanisme de l'hydrolyse du poly(acide lactique)

**Références bibliographiques**

1. Utracki, L. A., Introduction to Polymer Blends, In: Polymer Blends Handbook, Vol. 1, Utracki L. A. Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
2. Halary, J.L., Lauprêtre, F., De la macromolécule au matériau polymère, Belin, Paris, 2006.
3. Lazarevic, D., Aoustin, E., Buclet, N., Brandt, N. (2010) Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective; Resources, Conservation and Recycling, 55, 246–259.
4. Rutot, D., Dubois P. (2004). Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain? Chimie Nouvelle, 86, 66–75.
5. Seymour, R.B., Deanin, R.D., History of Polymeric Composites, NVU Science press, Utrecht, 1987.
6. Cheremisinoff, N.P, Handbook of polymer science and technology, Vol.4, Marcel Dekker, New York, 1989.
7. Radhakrishnan, S., Joshi, S. G. (1987). Crystallization behaviour of poly (phenylene sulphide)/polystyrene blend. European polymer journal, 23(10), 819-824.
8. Chassanieux, C., Pascual, S., L'indispensable en polymères, Presse Bréal, Saint-Étienne, 2008.
9. Ward, I. M. Mechanical properties of solid polymers, John Wiley & Sons, New York, 1979.
10. Paul, D., Bucknall, C., Polymer Blends: Formulation, John Wiley & Sons, New York, 2000.
11. Nakason, C., Saiwari, S., Kaesaman, A. (2006). Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene- g-maleic anhydride compatibilizers. Polymer testing, 25(3), 413-423.
12. Paul, D.R, Bucknall, C.B., Polymer blends. John Wiley & Sons, New York, 2000.
13. Utracki, L. Polymer alloys and blends. Carl Hanser Verlag, New York; 1989.
14. Chen, G. X., Kim, H. S., Kim, E. S., Yoon, J. S. (2005). Compatibilization-like effect of reactive organoclay on the poly(L-lactide)/poly(butylene succinate) blends. Polymer, 46(25), 11829-11836.
15. Shull, K. R., Kramer, E. J. (1990). Mean-field theory of polymer interfaces in the presence of block copolymers. Macromolecules, 23(22), 4769-4779.

16. Lepers, J. C., Favis, B. D. (1999). Interfacial tension reduction and coalescence suppression in compatibilized polymer blends. *AIChE journal*, 45(4), 887-895.
17. Creton, C., Kramer, E. J., Hui, C. Y., Brown, H. R. (1992). Failure mechanisms of polymer interfaces reinforced with block copolymers. *Macromolecules*, 25(12), 3075-3088.
18. Anderson, K. S., Lim, S. H., Hillmyer, M. A. (2003). Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 89(14), 3757-3768.
19. Balamurugan, G. P., Maiti, S. N. (2007). Influence of microstructure and deformation behavior on toughening of reactively compatibilized polyamide 6 and poly (ethylene-co-butyl acrylate) blends. *European polymer journal*, 43(5), 1786-1805.
20. Griffin, G. J. L. (1977) Biodegradable synthetic resin sheet material containing starch and a fatty material. US Patent 4016117.
21. Contat-Rodrigo, L., Ribes Greus, A. (2002). Biodegradation studies of LDPE filled with biodegradable additives: Morphological changes. I. *Journal of applied polymer science*, 83(8), 1683-1691.
22. Griffin, G. J. L. (1994). Starch polymer blends. *Polymer degradation and stability*, 45(2), 241-247.
23. Arvanitoyannis, I., Biliaderis, C. G., Ogawa, H., Kawasaki, N. (1998). Biodegradable films made from low-density polyethylene (LDPE), rice starch and potato starch for food packaging applications: Part 1. *Carbohydrate Polymers*, 36(2), 89-104.
24. Majid, R. A., Ismail, H., Taib, R. M. (2010). Effects of polyethylene-g-maleic anhydride on properties of low density polyethylene/thermoplastic sago starch reinforced kenaf fibre composites. *Iran Polymer Journal*, 19(7), 501-510.
25. Ismail, H., Nizam, J. M., Abdul Khalil, H. P. S. (2001). The effect of a compatibilizer on the mechanical properties and mass swell of white rice husk ash filled natural rubber/linear low density polyethylene blends. *Polymer Testing*, 20(2), 125-133.
26. Cerclé, C., Sarazin, P., Favis, B. D. (2013). High performance polyethylene/thermoplastic starch blends through controlled emulsification phenomena. *Carbohydrate polymers*, 92(1), 138– 148.
27. Besson, F., Budtova, T. (2012). Cellulose ester-polyolefine binary blend: Morphological, rheological and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 48(5), 981-989.
28. Casarano, R., Matos, J. R., Fantini, M. C. A., Petri, D. F. S. (2005). Composites of allyl glycidyl ether modified polyethylene and cellulose. *Polymer*, 46(10), 3289-3299.

29. Sdrobi , A., Darie, R. N., Totolin, M., Cazacu, G., Vasile, C. (2012). Low density polyethylene composites containing cellulose pulp fibers. *Composites Part B: Engineering*, 43(4), 1873-1880.
30. Pöllänen, M., Suvanto, M., Pakkanen, T. T. (2013). Cellulose reinforced high density polyethylene composites—morphology, mechanical and thermal expansion properties. *Composites Science and Technology*, 76, 21–28.
31. Freire, C. S., Silvestre, A. J., Neto, C. P., Gandini, A., Martin, L., Mondragon, I. (2008). Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties. *Composites Science and Technology*, 68(15), 3358-3364.
32. Martínez-Camacho, A. P., Cortez-Rocha, M. O., Graciano-Verdugo, A. Z., Rodríguez-Félix, F., Castillo-Ortega, M. M., Burgos-Hernández, A., Plascencia-Jatomea, M. (2013). Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 91(2), 666– 674.
33. Mir, S., Yasin, T., Halley, P. J., Siddiqi, H. M., Nicholson, T. (2011). Thermal, rheological, mechanical and morphological behavior of HDPE/chitosan blend. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 414-421.
34. Sunilkumar, M., Francis, T., Thatchil, E. T., Sujith, A. (2012). Low density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 204-206, 114–124.
35. Vasile, C., Darie, R. N., Cheaburu-Yilmaz, C. N., Pricope, G. M., Bra i , M., Pamfil, D., Duraccio, D. (2013). Low density polyethylene–Chitosan composites. *Composites Part B: Engineering*, 55, 314-323.
36. Khan, R. A., Khan, M. A., Sarker, B., Saha, S., Das, A. K., Noor, N., Saha, M. (2010). Fabrication and Characterization of Gelatin Fiber-based Linear Low-density Polyethylene Foamed Composite. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29(16), 2438-2449.
37. Kaur, I., Bhalla, T. C., Deepika, N., Gautam, N. (2008). Biodegradation and swelling studies of gelatin-grafted polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(6), 3878-3884.
38. Dasc lu, M. C., Vasile, C., Silvestre, C., Pascu, M. (2005). On the compatibility of low density polyethylene/hydrolyzed collagen blends. II: New compatibilizers. *European polymer journal*, 41(6), 1391-1402.

39. Herald, T. J., Obuz, E., Twombly, W. W., Rausch, K. D. (2002). Tensile Properties of Extruded Corn Protein Low-Density Polyethylene Films 1. *Cereal chemistry*, 79(2), 261-264.
40. Obuz, E., Herald, T. J., Rausch, K. (2001). Characterization of extruded plant protein and petroleum-based packaging sheets. *Cereal chemistry*, 78(1), 97-100.
41. Alexy, P., Košíková, B., Podstránska, G. (2000). The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*, 41(13), 4901-4908.
42. Pucciariello, R., Villani, V., Bonini, C., D'Auria, M., Vetere, T. (2004). Physical properties of straw lignin-based polymer blends. *Polymer*, 45(12), 4159-4169.
43. Sailaja, R. R. N., Deepthi, M. V. (2010). Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. *Materials Design*, 31(9), 4369-4379.
44. Yang, H. S., Wolcott, M. P., Kim, H. S., Kim, S., Kim, H. J. (2007). Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, 79(3), 369-375.
45. Arrakhiz, F. Z., El Achaby, M., Malha, M., Bensalah, M. O., Fassi-Fehri, O., Bouhfid, R., Qaiss, A. (2012). Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. *Materials and Design*, 43, 200–205
46. Ahmad, I., Lane, C. E., Mohd, D. H., Abdullah, I. (2012). Electron-beam-irradiated rice husk powder as reinforcing filler in natural rubber/high-density polyethylene (NR/HDPE) composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(8), 3069-3075.
47. Chong, E. L., Ahmad, I., Dahlan, H. M., Abdullah, I. (2010). Reinforcement of natural rubber/high density polyethylene blends with electron beam irradiated liquid natural rubber-coated rice husk. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(8), 906-911.
48. Akhtar, S. (1988). Morphology and properties of blends of high-density polyethylene with natural rubber. *European polymer journal*, 24(7), 651-655.
49. Jamil, M. S., Ahmad, I., Abdullah, I. (2006). Effects of rice husk filler on the mechanical and thermal properties of liquid natural rubber compatibilized high-density polyethylene/natural rubber blends. *Journal of Polymer Research*, 13(4), 315-321.
50. Qin, C., Yin, J., Huang, B. (1990). Compatibilization of natural rubber/polyethylene blends by polyethylene- b-polyisoprene diblock copolymers. *Polymer*, 31(4), 663-667.
51. Coltelli, M. B., Della Maggiore, I., Savi, S., Aglietto, M., Ciardelli, F. (2005). Modified styrene-butadiene-styrene block copolymer as compatibiliser precursor in

- polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blends. *Polymer degradation and stability*, 90(2), 211-223.
52. Lei, Y., Wu, Q. (2010). Wood plastic composites based on microfibrillar blends of high density polyethylene/poly(ethylene terephthalate). *Bioresource technology*, 101(10), 3665-3671.
53. Traugott, T. D., Barlow, J. W., Paul, D. R. (1983). Mechanical compatibilization of high density polyethylene–poly(ethylene terephthalate) blends. *Journal of applied polymer science*, 28(9), 2947-2959.
54. Kim, D. H., Park, K. Y., Kim, J. Y., Suh, K. D. (2000). Improved compatibility of high-density polyethylene/poly (ethylene terephthalate) blend by the use of blocked isocyanate group. *Journal of applied polymer science*, 78(5), 1017-1024.
55. Chen, C., Lai, F. S. (1994). Processability and thermal properties of blends of high density polyethylene, poly(ethylene terephthalate), and ethyl vinyl acetate compatibilizer. *Polymer Engineering Science*, 34(6), 472-476.
56. Rosa, D. S., Neto, I. C., Calil, M. R., Pedroso, A. G., Fonseca, C. P., Neves, S. (2004). Evaluation of the thermal and mechanical properties of poly(ε-caprolactone), low-density polyethylene, and their blends. *Journal of applied polymer science*, 91(6), 3909-3914.
57. Zheng, X., Wilkie, C. A. (2003). Nanocomposites based on poly(ε-caprolactone)(PCL)/clay hybrid: polystyrene, high impact polystyrene, ABS, polypropylene and polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 82(3), 441-450.
58. Nojima, S., Akutsu, Y., Akaba, M., Tanimoto, S. (2005). Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone) blocks starting from polyethylene lamellar morphology in poly(ε-caprolactone)-block-polyethylene copolymers. *Polymer*, 46(12), 4060-4067.
59. Higa, T., Nagakura, H., Sakurai, T., Nojima, S. (2010). Crystal orientation of poly(ε-caprolactone) blocks confined in crystallized polyethylene lamellar morphology of poly(ε-caprolactone)-block-polyethylene copolymers. *Polymer*, 51(23), 5576-5584.
60. Defieuw, G., Groeninckx, G., Reynaers, H. (1989). Miscibility and morphology of binary polymer blends of polycaprolactone with solution-chlorinated polyethylenes. *Polymer*, 30(4), 595-603.
61. Gilmore, D. F., Antoun, S., Lenz, R. W., Fuller, R. C. (1993). Degradation of poly(ε-hydroxyalkanoates) and polyolefin blends in a municipal wastewater treatment facility. *Journal of environmental polymer degradation*, 1(4), 269-274.
62. Ol'Khov, A. A., Iordanskii, A. L., Zaikov, G. E., Shibryaeva, L. S., Litvinov, I. A., Vlasov, S. V. (2000). Morphologically special features of poly(3-hydroxybutyrate)/low-

- density polyethylene blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 39(5), 783-792.
63. Pankova, Y. N., Shchegolikhin, A. N., Iordanskii, A. L., Zhulkina, A. L., Ol'khov, A. A., Zaikov, G. E. (2010). The characterization of novel biodegradable blends based on polyhydroxybutyrate: The role of water transport. *Journal of Molecular Liquids*, 156(1), 65-69.
64. Ol'Khov, A. A., Shibryaeva, L. S., Lordanskii, A. L., Zaikov, G. E. (2004). Thermal oxidation of self-degradable composite films based on low-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 92(3), 1392-1396.
65. Wu, Y., Zhu, L., Jiang, H., Liu, W., Liu, Y., Cao, Y., Zhou, G. (2010). Engineering cartilage substitute with a specific size and shape using porous high-density polyethylene (HDPE) as internal support. *Journal of Plastic, Reconstructive Aesthetic Surgery*, 63(4), e370-e375.
66. Francis, V., Subin, S. R., Bhat, S. G., Thachil, E. T. (2012). Characterization of linear low-density polyethylene/poly (vinyl alcohol) blends and their biodegradability by *Vibrio* sp. isolated from marine benthic environment. *Journal of Applied Polymer Science*, 124(1), 257-265.
67. Holloway, J. L., Lowman, A. M., VanLandingham, M. R., Palmese, G. R. (2013). Chemical grafting for improved interfacial shear strength in UHMWPE/PVA-hydrogel fiber-based composites used as soft fibrous tissue replacements. *Composites Science and Technology*, 85, 118-125.
68. Bach, J. S., Detrez, F., Cherkaoui, M., Cantournet, S., Ku, D. N., Corté, L. (2013). Hydrogel fibers for ACL prosthesis: Design and mechanical evaluation of PVA and PVA/UHMWPE fiber constructs. *Journal of biomechanics*. 46(8), 1463-1470.
69. Polikarpov, A. P., Krul, L. P., Osipenko, I. F., Prokopchuk, N. R. (1988). Thermal properties of films of polyethylene with graft polyacrylic acid. *Journal of thermal analysis*, 34(1), 55-64.
70. Lee, S., Lee, J. W. (2005). Characterization and processing of biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate). *Korea-Australia Rheology Journal*, 17(2), 71-77.
71. Gupta, A. P., Kumar, V. (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers–Polylactide: A critique. *European polymer journal*, 43(10), 4053-4074.



72. Kister, G., Cassanas, G., Vert, M. (1998). Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer*, 39(2), 267-273.
73. Ulery, B. D., Nair, L. S., Laurencin, C. T. (2011). Biomedical applications of biodegradable polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(12), 832-864.
74. Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and application. Jhon Wiley & Sons, New Jersey, 2010.
75. Drumright, R. E., Gruber, P. R., Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced materials*, 12(23), 1841-1846.
76. Pan, P., Y. Inoue, (2009) Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters, *Progress in Polymer Science*, 34(7), 605–640.
77. Eling, B., Gogolewski, S., Pennings, A. J. (1982). Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. *Polymer*, 23(11), 1587-1593.
78. Cartier, L., Okihara, T., Ikada, Y., Tsuji, H., Puiggali, J., Lotz, B. (2000). Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer*, 41(25), 8909-8919.
79. Lim, L. T., Auras, R., Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820-852.
80. Tsuji, H. (2005). Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromolecular bioscience*, 5(7), 569-597.
81. Biela, T., Duda, A., Penczek, S. (2006). Enhanced melt stability of star-shaped stereocomplexes as compared with linear stereocomplexes. *Macromolecules*, 39(11), 3710-3713.
82. Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, J. (2007). Poly(lactic acid) fiber: an overview. *Progress in polymer science*, 32(4), 455-482.
83. Su, Z., Li, Q., Liu, Y., Xu, H., Guo, W., Wu, C. (2009). Phase structure of compatibilized poly(lactic acid)/linear low-density polyethylene blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 48(4), 823-833.
84. Hao, Y. P., Ge, H. H., Han, L. J., Dong, L. S., Sun, S. L. (2013). Thermal and mechanical properties of polylactide toughened with a butyl acrylate-ethyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer. *Chinese Journal of Polymer Science*, 31(11), 1519-1527.
85. Zhang, L., Goh, S. H., Lee, S. Y. (1998). Miscibility and crystallization behaviour of poly(L-lactide)/poly(p-vinylphenol) blends. *Polymer*, 39(20), 4841-4847.

86. Nijenhuis, A. J., Colstee, E., Grijpma, D. W., Pennings, A. J. (1996). High molecular weight poly(L-lactide) and poly (ethylene oxide) blends: Thermal characterization and physical properties. *Polymer*, 37(26), 5849-5857.
87. Cohn, D., Hotovely-Salomon, A. (2005). Biodegradable multiblock PEO/PLA thermoplastic elastomers: molecular design and properties. *Polymer*, 46(7), 2068-2075.
88. Yuan, Y., Ruckenstein, E. (1998). Polyurethane toughened polylactide. *Polymer Bulletin*, 40(4-5), 485-490.
89. Li, Y., Shimizu, H. (2007). Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether) urethane elastomer. *Macromolecular bioscience*, 7(7), 921-928.
90. Ishida, S., Nagasaki, R., Chino, K., Dong, T. and Inoue, Y. (2009). Toughening of Poly(L-lactide) by Melt Blending with Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*. 113: 558-566.
91. Nyambo, C., Misra, M., Mohanty, A. K. (2012). Toughening of brittle poly(lactide) with hyperbranched poly(ester-amide) and isocyanate-terminated prepolymer of polybutadiene. *Journal of Materials Science*, 47(13), 5158-5168.
92. Grijpma, D. W., Van Hofslot, R. D. A., Super, H., Nijenhuis, A. J., Pennings, A. J. (1994). Rubber toughening of poly(lactide) by blending and block copolymerization. *Polymer Engineering Science*, 34(22), 1674-1684.
93. Jiang, L., Wolcott, M. P., Zhang, J. (2006). Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, 7(1), 199-207.
94. Oyama, H. T. (2009). Super-tough poly(lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. *Polymer*, 50(3), 747-751.
95. Ojijo, V., Sinha Ray, S., Sadiku, R. (2013). Toughening of Biodegradable Polylactide/Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Blends via in situ Reactive Compatibilization. *Applied materials & interfaces*, 5(10), 4266-4276.
96. Yomogida, Y., Tsukada, H., Li, Y., Shimizu, H. Reactive blending of polyethylene and poly (L-lactic acid) using a high-shear extruder, 18th International Conference On Composite Materials, Aug 2011, Jeju Island, South Korea.
97. Kim, Y. F., Choi, C. N., Kim, Y. D., Lee, K. Y., Lee, M. S. (2004). Compatibilization of immiscible poly(L-lactide) and low density polyethylene blends. *Fibers and Polymers*, 5(4), 270-274.
98. Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1997.

99. Wang, Y., Hillmyer, M. A. (2001). Polyethylene-poly (L-lactide) diblock copolymers: Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(16), 2755-2766.
100. Strong, A. B., *Plastics: Materials and Processing*, 2nd Ed., Prentice Hall, New Jersey, 2000.
101. Strapasson, R., Amico, S. C., Pereira, M. F. R., Sydenstricker, T. H. D. (2005). Tensile and impact behavior of polypropylene/low density polyethylene blends. *Polymer testing*, 24(4), 468-473.
102. Raval, H., Devi, S., Singh, Y. P., Mehta, M. H. (1991). Relationship between morphology and properties of polyamide-6 low-density polyethylene blends: effect of the addition of functionalized low-density polyethylene. *Polymer*, 32(3), 493-500.
103. Wang, Z., Chan, C. M., Zhu, S. H., Shen, J. (1998). Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process. *Polymer*, 39(26), 6801-6806.
104. Hassan, A., Wahit, M. U., Chee, C. Y. (2003). Mechanical and morphological properties of PP/NR/LLDPE ternary blend—effect of HVA-2. *Polymer testing*, 22(3), 281-290.
105. Balakrishnan, H., Hassan, A., Wahit, M. U. (2010). Mechanical, thermal, and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends. *Journal of Elastomers and Plastics*, 42(3), 223-239.
106. Singh, O., Upadhyaya, P., Chand, N., Mishra, T.k (2012) Mechanical and Optical Properties of Polylactic Acid Modified Linear-Low Density Polyethylene/Low Density Polyethylene (LLDPE/LDPE) Blend Blown Film, *International Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, 2(1) 2231–6477.
107. Anderson, K. S., Hillmyer, M. A. (2004). The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. *Polymer*, 45(26), 8809-8823.
108. Rezgui, F., G'Sell, C., Dahoun, A., Hiver, J. M., Sadoun, T. (2011). Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 1: Microstructural analysis and tensile behavior at constant true strain-rate. *Polymer Engineering & Science*, 51(1), 117-125.
109. Rezgui, F., G'Sell, C., Dahoun, A., Hiver, J. M., Sadoun, T. (2011). Plastic deformation of low-density polyethylene reinforced with biodegradable polylactide, Part 2: Creep characterization and modeling. *Polymer Engineering & Science*, 51(1), 126-132.

110. Jiang, G., Huang, H. X., Chen, Z. K. (2011). Rheological responses and morphology of polylactide/linear low density polyethylene blends produced by different mixing type. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50(10), 1035-1039.
111. As'habi, L., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Boldt, R., Wagenknecht, U., Heinrich, G. (2013). Tuning the processability, morphology and biodegradability of clay incorporated PLA/LLDPE blends via selective localization of nanoclay induced by melt mixing sequence. *eXPRESS Polymer Letters*, 7(1), 21-39.
112. Ashabi, L., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Häussler, L., Wagenknecht, U., Heinrich, G. (2013). Non-isothermal crystallization behavior of PLA/LLDPE/nanoclay hybrid: Synergistic role of LLDPE and clay. *Thermochimica Acta*, 565, 102–113.
113. Balakrishnan, H., Hassan, A., Wahit, M. U., Yussuf, A. A., Razak, S. B. A. (2010). Novel toughened polylactic acid nanocomposite: Mechanical, thermal and morphological properties. *Materials & Design*, 31(7), 3289-3298.
114. Matsumora, S., Mechanism of biodegradation, In: *Biodegradable polymers for industrial applications*, Ed. R. Smith, CRC Press Inc, New York, 2005
115. Domenek, S., Polymères biodégradables: Normes de biodégradation et propriétés principales, *Viandes et Produits Carnés*, 27(4), 154-158.
116. Albertsson, A. C., Carlsson, S., Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation, In: Griffin, G. J. L. Ed., *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994.
117. Suvorova, A. I., Tyukova, I. S., Trufanova, E. I. (2000). Biodegradable starch-based polymeric materials. *Russian Chemical Reviews*, 69(5), 451.
118. Calmon-Decriaud, A., Bellon-Maurel, V., Silvestre, F. (1998). Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. *Advances in Polymer Science*, 135, 207-226.
119. E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials*, Elsevier, Oxford, 2008.
120. Amass, W., Amass, A., Tighe, B. (1998). A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. *Polymer International*, 47(2), 89-144.
121. Grima, S., Bellon-Maurel, V., Feuilleley, P., Silvestre, F. (2000). Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations. *Journal of Polymers and the Environment*, 8(4), 183-195.

122. D. Wyart, Les polymères biodégradables, AM3579, Traité Plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur, Paris, 2000
123. Albertsson, A. C., Banhidi, Z. G. (1980). Microbial and oxidative effects in degradation of polyethene. *Journal of Applied Polymer Science*, 25(8), 1655-1671.
124. Albertsson, A. C., Barenstedt, C., Karlsson, S. (1994). Abiotic degradation products from enhanced environmentally degradable polyethylene. *Acta polymerica*, 45(2), 97-103.
125. Ahmed J., Tiwari B. K., Imam S. H., Rao M.A., *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications* : CRC Press, Boca Raton, 2012.
126. Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Leong, K. H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 36(8), 1015-1049.
127. Haines, J. R., Alexander, M. (1974). Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes. *Applied microbiology*, 28(6), 1084.
128. Krupp, L. R., Jewell, W. J. (1992). Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environmental science technology*, 26(1), 193-198.
129. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246-265.
130. Kawai, F., Watanabe, M., Shibata, M., Yokoyama, S., Sudate, Y., Hayashi, S. (2004). Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi. *Polymer Degradation and Stability*, 86(1), 105-114.
131. Chiellini, E., Corti, A., Swift, G. (2003). Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer degradation and stability*, 81(2), 341-351.
132. Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A. M., Lemaire, J., Sancelme, M., Scott, G. (2003). Environmental biodegradation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 81(3), 441-452.
133. Otake, Y., Kobayashi, T., Asabe, H., Murakami, N., Ono, K. (1995). Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *Journal of applied polymer science*, 56(13), 1789-1796.

134. Ohtaki, A., Sato, N., Nakasaki, K. (1998). Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) under controlled composting conditions. *Polymer degradation and stability*, 61(3), 499-505.
135. Shah, A.A., Role of microorganisms in biodegradation of plastics, Ph.D. thesis. Quaid-i-Azam University, Islamabad, Pakistan, 2007.
136. Bikiaris, D., Aburto, J., Alric, I., Borredon, E., Botev, M., Betchev, C., Panayiotou, C. (1999). Mechanical properties and biodegradability of LDPE blends with fatty-acid esters of amylose and starch. *Journal of applied polymer science*, 71(7), 1089-1100.
137. Chandra, R., Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. *Progress in polymer science*, 23(7), 1273-1335.
138. El-Shafei, H. A., Abd El-Nasser, N. H., Kansoh, A. L., Ali, A. M. (1998). Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces* species. *Polymer degradation and stability*, 62(2), 361-365.
139. Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., Tani, Y. (2001). Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* YK. *Polymer degradation and stability*, 72(2), 323-327.
140. Orhan, Y., Büyükgüngör, H. (2000). Enhancement of biodegradability of disposable polyethylene in controlled biological soil. *International biodeterioration & biodegradation*, 45(1), 49-55.
141. Hasan, F., Shah, A. A., Hameed, A., Ahmed, S. (2007). Synergistic effect of photo and chemical treatment on the rate of biodegradation of low density polyethylene by *Fusarium* sp. AF4. *Journal of applied polymer science*, 105(3), 1466-1470
142. Koutny, M., Amato, P., Muchova, M., Ruzicka, J., Delort, A. M. (2009). Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(3), 354-357.
143. Albertsson, A. C., Barenstedt, C., Karlsson, S., Lindberg, T. (1995). Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene. *Polymer*, 36(16), 3075-3083.
144. Roy, P. K., Titus, S., Surekha, P., Tulsi, E., Deshmukh, C., Rajagopal, C. (2008). Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 1917-1922.
145. Albertsson, A. C., Sares, C., Karlsson, S. (1993). Increased biodegradation of LDPE with nonionic surfactant. *Acta polymerica*, 44(5), 243-246.

146. Iiyoshi, Y., Tsutsumi, Y., Nishida, T. (1998). Polyethylene degradation by lignin-degrading fungi and manganese peroxidase. *Journal of wood science*, 44(3), 222-229.
147. Orr, I. G., Hadar, Y., Sivan, A. (2004). Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Applied microbiology and biotechnology*, 65(1), 97-104.
148. Volke-Sepúlveda, T., Saucedo-Castañeda, G., Gutiérrez-Rojas, M., Manzur, A., Favela-Torres, E. (2002). Thermally treated low density polyethylene biodegradation by *Penicillium pinophilum* and *Aspergillus niger*. *Journal of applied polymer science*, 83(2), 305-314.
149. Albertsson, A. C., Karlsson, S. (1993). Aspects of biodeterioration of inert and degradable polymers. *International biodeterioration & biodegradation*, 31(3), 161-170.
150. Pometto, A. L., Lee, B. T., Johnson, K. E. (1992). Production of an extracellular polyethylene-degrading enzyme(s) by *Streptomyces* species. *Applied and environmental microbiology*, 58(2), 731-733.
151. Wiles, D. M., Scott, G. (2006). Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polymer degradation and stability*, 91(7), 1581-1592.
152. Albertsson, A. C., Andersson, S. O., Karlsson, S. (1987). The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polymer degradation and stability*, 18(1), 73-87.
153. Albertsson, A. C., Karlsson, S., Chemistry and biochemistry of polymer biodegradation. In: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, Griffin, G.J.L. Ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994.
154. Lenz, R. W. (1993). Biodegradable polymers. *Advances in polymer science*, 107, 1-40.
155. Tokiwa, Y., Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied microbiology and biotechnology*, 72(2), 244-251.
156. Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer degradation and stability*, 59(1), 145-152.
157. Torres, A., Li, S. M., Roussos, S., Vert, M. (1996). Poly (lactic acid) degradation in soil or under controlled conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(13), 2295-2302.
158. Pranamuda, H., Tokiwa, Y., Tanaka, H. (1997). Polylactide Degradation by an *Amycolatopsis* sp. *Applied and environmental microbiology*, 63(4), 1637-1640.
159. Ikura, Y., Kudo, T. (1999). Isolation of a microorganism capable of degrading poly(L-lactide). *The Journal of general and applied microbiology*, 45(5), 247-251.

160. Nakamura, K., Tomita, T., Abe, N., Kamio, Y. (2001). Purification and characterization of an extracellular poly (L-lactic acid) depolymerase from a soil isolate, *Amycolatopsis* sp. strain K104-1. *Applied and environmental microbiology*, 67(1), 345-353.
161. Tsuji, H., Mizuno, A., Ikada, Y. (1998). Blends of aliphatic polyesters. III. Biodegradation of solution-cast blends from poly(L-lactide) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone). *Journal of applied polymer science*, 70(11), 2259-2268.
162. Pranamuda, H., Chollakup, R., Tokiwa, Y. (1999). Degradation of polycarbonate by a polyester-degrading strain, *Amycolatopsis* sp. strain HT-6. *Applied and environmental microbiology*, 65(9), 4220-4222.
163. Tomita, K., Nakajima, T., Kikuchi, Y., Miwa, N. (2004). Degradation of poly (L-lactic acid) by a newly isolated thermophile. *Polymer degradation and stability*, 84(3), 433-438.
164. A.A. Assamoi, J. Destain, P. Thonart, Aspects microbiologiques de la production par fermentation solide des endo- $\beta$ -1,4-xylanases de moisissures : le cas de *Penicillium canescens*, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 2009 13(2), 281-294
165. Williams, D. F. (1981). Enzymic hydrolysis of polylactic acid. *Engineering in Medicine*, 10(1), 5-7.
166. MacDonald, R. T., McCarthy, S. P., Gross, R. A. (1996). Enzymatic degradability of poly(lactide): effects of chain stereochemistry and material crystallinity. *Macromolecules*, 29(23), 7356-7361.
167. Moon, S. I., Urayama, H., Kimura, Y. (2003). Structural Characterization and Degradability of Poly (L-lactic acid) s Incorporating Phenyl-Substituted  $\epsilon$ -Hydroxy Acids as Comonomers. *Macromolecular Bioscience*, 3(6), 301-309.
168. Xiong, X. Y., Tam, K. C., Gan, L. H. (2005). Effect of enzymatic degradation on the release kinetics of model drug from Pluronic F127/poly (lactic acid) nano-particles. *Journal of controlled release*, 108(2), 263-270.
169. Tsuji, H., Ishizaka, T. (2001). Porous Biodegradable Polyesters, 3. Preparation of Porous Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) Films from Blends by Selective Enzymatic Removal of Poly (L-lactide). *Macromolecular Bioscience*, 1(2), 59-65.
170. Lim, H. A., Raku, T., Tokiwa, Y. (2005). Hydrolysis of polyesters by serine proteases. *Biotechnology letters*, 27(7), 459-464.
171. Oda, Y., Yonetsu, A., Urakami, T., Tonomura, K. (2000). Degradation of polylactide by commercial proteases. *Journal of Polymers and the Environment*, 8(1), 29-32.



172. Garlotta D., (2001) A Literature Review of Poly(Lactic Acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9 (2), 63-84.
173. Li, S., McCarthy, S. (1999). Influence of crystallinity and stereochemistry on the enzymatic degradation of poly(lactide)s. *Macromolecules*, 32(13), 4454-4456.
174. Torres, A., Li, S. M., Roussos, S., Vert, M. (1996). Degradation of L- and DL-lactic acid oligomers in the presence of *Fusarium moniliforme* and *Pseudomonas putida*. *Journal of environmental polymer degradation*, 4(4), 213-223.

**PARTIE**

**EXPERIMENTALE**

# CHAPITRE II

---

## MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

---

## II.1 MATERIAUX UTILISES ET MISE EN ŒUVRE DES MELANGES

### II.1.1 Le polyéthylène basse densité

Le polyéthylène utilisé dans cette étude est un PEBD 1003 FE 23 Lacqtene® (de groupe Arkema). Ce PEBD est obtenu par voie radicalaire selon le procédé tubulaire utilisant de hautes pressions. Ce grade est adéquat pour la fabrication de films transparents fins ou épais. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau II.1.

**Tableau II.1: Principales caractéristiques du PEBD (1003/FE/23)**

Caractéristique	Valeur
Densité	0,923
Absorption d'eau	0,0100 %
Indice de fluidité	0,390 g/10 min
Contrainte au seuil d'écoulement	12,7 MPa
Module de Young (traction)	0,245 GPa
Point de fusion	114 °C

### II.1.2 Le poly(acide lactique)

Le PLA utilisé est un poly(L-acide lactique) Biomer L9000® (GmbH, Krailing, Germany) de masse moyenne en poids ( $\bar{M}_w$ ) de l'ordre de 200,000 g/mol, avec un rapport des isomères L/D d'environ 98:02.

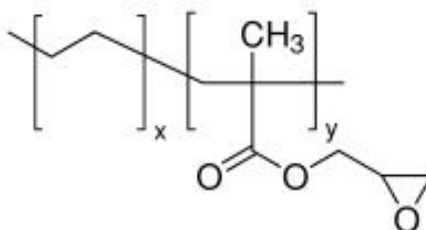
Ses principales propriétés physiques et mécaniques sont rapportées dans le tableau suivant:

**Tableau II.2: Principales caractéristiques du PLA (Biomer L9000®)**

Caractéristique	Valeur
Densité	1,25
Absorption d'eau	0,3 %
Indice de fluidité	3 - 6 g/10 min
Allongement à la rupture	2,4 %
Contrainte maximale (traction)	70 MPa
Module de Young (traction)	3,6 GPa
Résilience (Charpy- sans entaille)	16,5 kJ/m <sup>2</sup>
Point de fusion	168-172°C

### II.1.3 Le copolymère éthylène-co-méthacrylate de glycidyle

Les mélanges de PEBD et de PLA ont été compatibilisés avec le poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (EGMA) type Lotader® AX8840 (Arkema, France). C'est un copolymère statistique d'éthylène et de méthacrylate de glycidyle (GMA), contenant 8% en poids de GMA, obtenu par polymérisation radicalaire sous haute pression dans un procédé autoclave. Sa structure est la suivante :



**Figure II. 1:** Structure du poly(éthylène-co-glycidyl methacrylate)

Etant un copolymère d'éthylène, le Lotader® AX8840 est compatible avec le PEBD en toutes proportions, et avec presque tous les autres copolymères d'éthylène. La réactivité du groupement méthacrylate de glycidyle avec les groupements OH, COOH et NH<sub>2</sub>, conduit à une dispersion optimale pendant le malaxage de ses mélanges avec les thermoplastiques d'ingénierie et fait de ce copolymère un bon compatibilisant pour les mélanges polyesters/polyoléfines.

Les principales caractéristiques de ce copolymère sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau II. 3: Principales caractéristiques de l'EGMA**

Caractéristiques	Valeur
Densité	0,94
Indice de fluidité	5 g/10min
Point de fusion	106 °C
Module de Young (traction)	104 MPa
Allongement à la rupture	400%
Contrainte à la rupture	8 MPa

### II.1.4 Préparation des mélanges binaires et ternaires

Des mélanges binaires PEBD/PLA et ternaires PEBD/EGMA/PLA ont été préparés en faisant varier le taux de chaque polymère comme le montrent les tableaux ci-dessous :

**Tableau II. 4: Formulations des mélanges binaires PEBD/PLA**

Formulation	PEBD	PLA20	PLA40	PLA50	PLA60	PLA80	PLA
PLA (%)	0	20	40	50	60	80	100

**Tableau II. 5: Formulations des mélanges ternaires PEBD/EGMA/PLA (60/x/40)**

Formulation	EGMA-0	EGMA-2	EGMA-5	EGMA-7	EGMA-10	EGMA-15	EGMA-20
EGMA (phr)	0	2	5	7	10	15	20

Avant d'être mélangés, les polymères et le compatibilisant ont été séchés sous vide pendant 24 heures à une température de 60 °C. Les différentes formulations ont été préparées sur une extrudeuse double-vis (Brabender) à une température finale d'extrusion de 185°C et une vitesse de rotation de 10 tr/min. Les températures des différentes zones sont : 180°C-180°C-185 °C.

Les différentes caractérisations et analyses sont effectuées sur des granulés obtenus à l'aide d'un granulomètre Meccanoplastica (T5) ou sur des poudres obtenues à l'aide d'un broyeur, après avoir refroidi les granulés dans de l'azote liquide pour éviter la surchauffe de la matière.

## II.2 CARACTERISATION DES MELANGES

### II.2.1 Caractérisation mécanique

#### II.2.1.1 Essai de traction uniaxiale

Il s'agit d'un des essais les plus pratiqués qui consiste à réaliser, dans une éprouvette, un champ de contrainte de traction uniforme uniaxiale, à vitesse constante, et à enregistrer l'allongement résultant jusqu'à la rupture du matériau [1].

A partir des courbes force-allongement, cet essai permet de déterminer certaines caractéristiques mécaniques fondamentales des matériaux: limite d'élasticité, contrainte à la rupture ( $\sigma_R$ ) et allongement à la rupture ( $\epsilon_R$ ), etc [1,2].

L'allure des courbes force-allongement permet également de définir le comportement du matériau qui peut être : fragile, ductile avec seuil d'écoulement, ductile sans seuil d'écoulement ou caoutchoutique [3].

Dans ce travail, les mesures de traction ont été effectuées à température ambiante sur une machine de traction MTS Synergie RT1000 munie d'un capteur de force de 10N, couplée à un logiciel d'acquisition. Les éprouvettes ont été découpées avec un emporte-pièce à partir de plaques d'épaisseur 1mm obtenues par moulage par compression. La forme de l'éprouvette, ses dimensions (Figure III.2) et la vitesse de traversée (1mm/min) ont été fixées à partir de la Norme ISO 527-2. Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures, 6 échantillons sont caractérisés pour chaque formulation.

**Tableau II. 6: Caractéristiques de l'éprouvette de traction selon la norme ISO 527-2**

<b>Type d'éprouvettes 5A</b>		
$l_2$	Longueur totale minimale	75
$b_2$	Largeur aux extrémités	$12,5 \pm 1$
$l_1$	Longueur de la partie étroite parallèle	$25 \pm 1$
$b_1$	Largeur de la partie étroite parallèle	$4 \pm 0,1$
$r_1$	Petit rayon	$8 \pm 0,5$
$r_2$	Grand rayon	$12,5 \pm 1$
$L$	Distance initiale entre mâchoires	$50 \pm 2$
$L_0$	Longueur de référence	$20 \pm 0,5$
$h$	Epaisseur	2
<b>Dimensions en millimètres</b>		

### **II.2.1.2 Essai de choc Charpy**

Le choc dans ce test résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un matériau. La fragilité étant davantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture.

Le test de choc permet de mesurer l'énergie totale nécessaire, à la fois pour la création de la fissure dans une éprouvette normalisée et pour la propagation de cette fissure [5] sous l'effet d'un choc calibré.

La résistance au choc Charpy d'éprouvettes non entaillées,  $a_{cU}$ , exprimée en kilojoules par mètre carré, est calculée d'après l'équation suivante [6]:

$$a_{cU} = \frac{W}{h*b} * 10^3 \quad \text{II.1}$$

Où : W : Energie, en joules, absorbée par la rupture de l'éprouvette;

h : Epaisseur, en millimètres, de l'éprouvette;

b: Largeur, en millimètres, de l'éprouvette.

Dans ce travail, l'essai de choc Charpy a été réalisé sur des éprouvettes rectangulaires (60 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>) non-entaillées en utilisant une machine de type Zwick S-102, selon la norme ISO 179-1993. La machine est équipée d'un pendule de 4 joules et une jauge de 40 mm de longueur. Dix échantillons ont été testés pour chaque composition et la valeur moyenne est rapportée. Tous les tests ont été effectués à température ambiante.

### II.2.1.3 Test de microdureté Vickers

La microdureté (micro-indentation) est une technique qui implique une déformation à une échelle très réduite. Son principe est basé sur l'application d'une contrainte qui après enlèvement de la charge, il y'a recouvrement rapide de la partie élastique et un recouvrement long de la partie plastique qui est la mesure de la dureté.

La microdureté des mélanges PEBD/ PLA avec et sans compatibilisant a été mesurée en utilisant un microduromètre de marque Wilson (Allemagne). Les essais ont été effectués à l'aide d'un indenteur Vickers qui est un diamant taillé en forme de pyramide à base carrée avec un angle de 136° entre les faces opposées au sommet. Après l'indentation, la moyenne des diagonales d<sub>1</sub> et d<sub>2</sub> de l'empreinte est mesurée (figure II.3) avec un microscope optique.

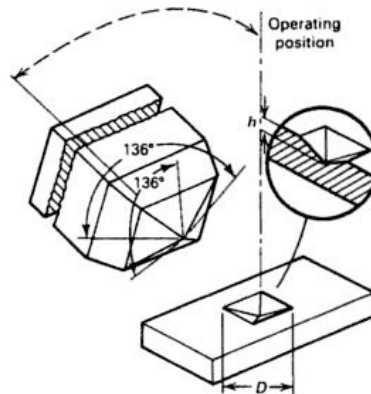
La microdureté Vickers, HV, a été calculée à partir de l'empreinte diagonale résiduelle en appliquant l'équation suivante [7]:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad \text{II. 2}$$

où P est la force en Newton et d est la longueur moyenne diagonale de l'empreinte en millimètres, mesurée avec un microscope optique. La valeur de la microdureté HV est exprimée en mégapascals. Pour chaque formulation dix empreintes ont été effectuées à des



endroits choisis d'une façon aléatoire de l'échantillon, sous une charge d'indentation de 980.7mN pendant 10 secondes.



**Figure II. 2:** Schéma descriptif de l'essai de microdureté Vickers [8]

## II.2.2 Caractérisation rhéologique

### II.2.2.1 Cisaillement sous régime stationnaire (*Rhéomètre capillaire*)

Couramment utilisé dans l'industrie pour sa simplicité, cet appareil permet l'obtention des courbes d'écoulement dans un large domaine de gradient de vitesse. Il est basé sur le principe de l'écoulement de Poiseuille dans un capillaire. Le polymère est extrudé à partir d'un réservoir sous l'influence d'un piston se déplaçant à vitesse constante (rhéomètre à vitesse imposée) ; la pression d'extrusion est mesurée par un capteur adéquat mesurant la force transmise au piston ou par un capteur de pression en entrée de filière.

Les expressions utilisées pour relier la chute de pression  $P$  à la contrainte de cisaillement  $\tau_w$ , d'une part, et le débit volumique  $Q$  à la vitesse de cisaillement (apparente ou Newtonienne) d'autre part, sont les suivantes [9-11]:

$$\tau_w = \frac{\Delta P \cdot R}{2L} \quad \text{II.3}$$

et

$$\dot{\gamma}_{aw} = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad \text{II.4}$$

$\tau_w$  et  $\dot{\gamma}_{aw}$  correspondent aux valeurs de ces deux paramètres à la paroi du capillaire.

Dans la pratique, les deux équations précédentes nécessitent des corrections. L'équation II.5 peut être corrigée en utilisant la correction de Rabinowitsch :

$$\dot{\gamma}_w = \frac{1}{4} \left( 3 + \frac{d \log \dot{\gamma}_{aw}}{d \log \dot{\gamma}} \right) \dot{\gamma}_{aw} \quad \text{II.5}$$

$$\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_{aw} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) \quad \text{II.6}$$

où  $\dot{\gamma}_w$  représente la vitesse de cisaillement réelle à la paroi et  $n$  est l'indice d'écoulement.

L'expression de la contrainte de cisaillement ( $\tau_w$ ) est également incorrecte, car elle suppose que la chute de pression le long de la filière est linéaire, sans prendre en considération les effets d'entrée et de sortie qui contribuent à la chute de pression totale le long de la filière.

Cependant, comme règle générale, des filières possédant un rapport  $L/D$  supérieur ou égal à 20 exhibent souvent des valeurs supplémentaires de chute de pression de l'ordre de 5% (ou moins) de la pression mesurée. Dans ce cas, la correction Bagley n'est pas nécessaire [10].

Toutes les données citées ici ont été obtenues à l'aide d'un rhéomètre capillaire CONTROLAB (modèle 102, pression maximale 300 kg/cm<sup>2</sup>). Le diamètre du capillaire est de 1,5 mm et le rapport  $L/D$  est de 27, donc la correction Bagley n'est pas nécessaire. Les expériences ont été effectuées à différentes températures (180 °C, 190 °C et 200 °C) dans une gamme de pression choisie de façon à éviter les instabilités d'écoulement, telles que les ruptures de fusion. Les mesures rhéologiques ont été effectuées en triplicata et les résultats rapportés sont la moyenne des trois mesures.

### II.2.2.2 Cisaillement sous régime dynamique (Rhéomètre plan-plan)

Les tests rhéologiques sous régime dynamique (ou oscillatoire) étudient la réponse du matériau à une contrainte ou une déformation sinusoïdale, imposées à l'aide d'un système plateau-plateau ou cône-plateau. Dans le cas des polymères, la réponse à une déformation sinusoïdale présente un déphasage  $\delta$ . L'onde caractéristique de la contrainte ( $\tau$ ) peut être divisée en deux ondes ;  $\tau'$  qui est en phase avec  $\gamma$ , et  $\tau''$  qui est déphasée de 90° de  $\tau'$  mais qui est en phase avec le taux de déformation  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$  [11]. Comme le montre la figure II.4, ceci peut être exprimé comme suit :

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad \text{II.7}$$

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \gamma) \quad \text{II.8}$$

A partir de l'analyse des signaux sinusoïdaux de la contrainte et de la vitesse de cisaillement, certaines grandeurs viscoélastiques dynamiques caractéristiques du matériau peuvent être définies [11,12] :

- ✓ Le module dynamique de conservation (ou module élastique), qui est en phase :

$$G' = \frac{\tau_0'}{\gamma_0} \quad \text{II.9}$$

- ✓ Le module dynamique de perte (ou module visqueux), qui est en déphasage :

$$G'' = \frac{\tau_0''}{\gamma_0} \quad \text{II.10}$$

$G'$  et  $G''$  ont la dimension d'une contrainte [Pa].

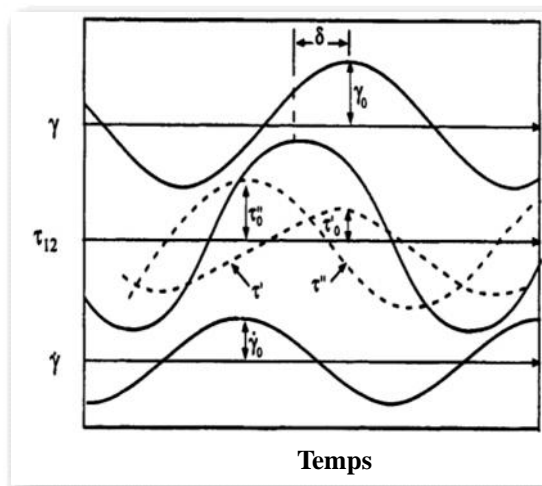
L'énergie élastique emmagasinée et l'énergie dissipée par frottement visqueux, par cycle de déformation et par unité de volume, sont respectivement proportionnelles à  $G'$  et  $G''$ .

- ✓ Le module complexe:

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{II.11}$$

- ✓ La viscosité complexe :

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \quad \text{II.12}$$



**Figure II. 3:** Déphasage de la contrainte lors d'un test dynamique [11]

### II.2.2.3 Indice de Fluidité (IF)

L'indice de fluidité est un test standard largement utilisé dans l'industrie plastique pour évaluer la processabilité d'un polymère à l'état fondu. L'instrument de mesure, appelé fluidimètre (melt indexer) ou gradeur, est une version très simplifiée du rhéomètre capillaire fonctionnant à contrainte constante. La mesure consiste à forcer le polymère fondu à traverser une filière normalisée et à mesurer le débit massique de polymère dans des conditions de température et de force appliquée définies pour chaque polymère. Le résultat est exprimé comme la masse du polymère extrudé pendant un temps de 10 minutes (g/10 min) en utilisant la relation suivante [10,13] :

$$IF (190^{\circ}C) = \frac{600 \cdot m}{t} \quad \text{II.13}$$

Où:

IF : Indice de fluidité [g/10 min]

m : Masse extrudée [g].

t : Temps requis pour l'extrusion de la masse m [s].

Les mesures de l'indice de fluidité (IF) des différentes formulations du présent travail ont été réalisées en utilisant un fluidimètre de type MELT Flow Rate Apparatus (Model 5 /SF 12) en appliquant un poids standard de 2,16 kg ou 5kg à une température de 190 °C, conformément à la norme ASTM D1238–82. Pour chaque formulation, au moins 6 extrudats ont été coupés à intervalles réguliers et pesés. La valeur moyenne est utilisée pour le calcul de l'IF selon l'équation II.13.

## II.2.3 Caractérisation structurale

### II.2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'obtention d'un spectre infrarouge (IRTF) peut se faire selon deux modes : par transmission, pour les échantillons transparents, ou par réflexion totale atténuée (ATR pour Attenuated Total Reflection) pour les échantillons opaques ou épais. Les spectres infrarouges des différents échantillons analysés au cours de ce travail ont été obtenus en utilisant le deuxième mode. On fait subir au faisceau optique une ou plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent (cristal), d'indice de réfraction « n » élevé (germanium, AMTIR, diamant, etc.) [14]. Une faible épaisseur de l'échantillon en contact étroit avec le cristal est pénétrée par le rayon.

L'appareil utilisé est un Bruker spectrometer IFS66 (Golden Gate), fonctionnant en mode ATR avec un cristal en diamant. Chaque spectre est une moyenne de 64 spectres mesurés dans l'intervalle 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  à une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***II.2.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)***

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electronic Microscopy*) constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie.

En microscopie électronique à balayage (MEB), un faisceau d'électrons ayant de faibles énergies est focalisé sur la surface conductrice d'un échantillon [16]. Si l'échantillon est peu ou pas conducteur, une fine couche d'un matériau conducteur (Or ou carbone) est déposée à sa surface par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique [17]. Cette opération s'appelle *la métallisation*.

Dans notre étude, la métallisation est faite avec du carbone. On chauffe le carbone, qui se présente sous forme de tresse, entre deux électrodes, sous une haute tension et sous un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  bar. Le carbone se vaporise et se dépose sur la surface de l'échantillon formant une fine couche conductrice de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur.

Un MEB de type FEI 200-FAG (quanta) a été utilisé pour étudier la morphologie des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, à une tension d'accélération de 50 kV. Avant d'être métallisés, les échantillons ont été refroidis dans l'azote liquide et fracturés immédiatement.

### ***II.2.3.3 Diffraction de Rayons X (DRX)***

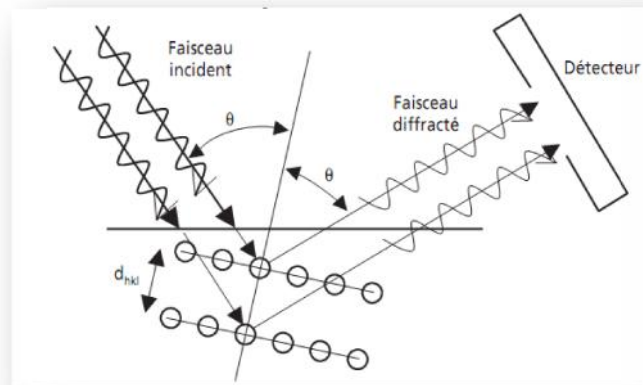
Soumis à un faisceau de rayons X, un échantillon cristallin renvoie des faisceaux diffractés dont les écarts angulaires avec le faisceau incident renseignent sur les plans cristallins qu'il contient et leurs distances caractéristiques (figure II.4). Ces faisceaux diffractés sont localisés soit à l'aide de plaques photographiques, soit à l'aide de détecteurs adaptés.

Les résultats obtenus peuvent être analysés à l'aide de la relation de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \quad \text{II.14}$$

est l'angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $n$  un nombre entier qui est l'ordre de diffraction et  $d$  est la distance interréticulaire, caractéristique du matériau [18].

La caractérisation par diffractions des rayons X a été réalisée en utilisant un diffractomètre de type X'Pert PRO PANalytical. Dans ce type de diffractomètre un faisceau de rayons X ( $\text{Cu}_K$ ) de longueur d'onde ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ ) est dirigé sur l'échantillon analysé et le signal diffracté est analysé.



**Figure II. 4:** Schéma de diffraction d'une onde incidente par une famille de plans atomiques d'un cristal [18]

Le pourcentage de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'aire de la phase cristalline à l'aire total, comme le montre l'équation suivante :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100 \quad \text{II. 15}$$

Où  $X_c$  est le pourcentage de cristallinité,  $A_c$  est l'aire de la phase cristalline et  $A_a$  est l'aire de la phase amorphe.

## II.2.4 Caractérisation thermique

La caractérisation thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température.

### II.2.4.1 Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC)

L'analyse enthalpique différentielle, ou calorimétrie différentielle à balayage (*DSC pour Differential Scanning Calorimetry*) est une technique d'analyse thermique très utilisée. Le principe de mesure consiste à comparer les flux de chaleur correspondant au matériau à analyser et au matériau de référence, les deux étant chauffés ou refroidis à la même vitesse [19,20].

Les différents thermogrammes obtenus pour les mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA ont été enregistrés à l'aide d'une machine DSC Perkin-Elmer Pyris 1, pilotée par microordinateur et équipée du logiciel Pyris V 8.0. La calibration de la température et de l'enthalpie se fait en utilisant les températures et les enthalpies de fusion de l'indium et du zinc. Chaque essai est réalisé sur quelques milligrammes de l'échantillon, dans un intervalle de températures de 20°C à 200 °C, sous atmosphère d'azote pour le refroidissement (20ml/min).

Les échantillons subissent un cycle thermique comportant une première fusion à 10°C/min, un maintien à 200°C pendant 4 min et un refroidissement à la même vitesse jusqu'à 20°C. Cette première étape sert à effacer l'histoire thermique du matériau. On effectue une seconde fusion à trois vitesses de balayage différentes, 5°C/min, 10°C/min et 20°C/min, un maintien à 200°C pendant 4 min suivie d'un refroidissement à la même vitesse de chauffe.

### II.2.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'Analyse thermogravimétrique ou thermogravimétrie (ATG) est une méthode d'analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique, en fonction de la température et (ou) du temps. [21]. Les courbes ATG peuvent fournir de nombreuses informations relatives aux réactions chimiques : thermodynamique/cinétique, mécanismes, produits intermédiaires et finaux, etc. Elles fournissent aussi des informations sur la stabilité thermique des matériaux [22].

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique, composé essentiellement d'un four dans lequel l'échantillon est placé et d'une microbalance permettant la mesure des gains ou des pertes de masse.

Dans le présent travail, l'instrument utilisé est un Perkin Elmer Thermogravimetric analyzer (Pyris1 TGA) piloté par microordinateur et équipée du logiciel Pyris V 8.0. Ce modèle peut fonctionner jusqu'à 1 000 ou 1 500°C, avec une précision de 0,01 % pour des masses pouvant aller jusqu'à 1,3 g. Les mesures sont faites sous atmosphère d'azote avec une rampe de 10°C/min.

#### ***II.2.4.3 Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)***

L'analyse thermomécanique dynamique est une technique rapide et puissante qui permet d'étudier principalement les propriétés viscoélastiques et les transitions se déroulant au sein d'un matériau [23].

Au cours de cette analyse, le matériau est soumis à une sollicitation cyclique (sinusoïdale) de contrainte. Dans les limites de la réponse linéaire, on peut définir le module de Young complexe ( $E = E' + iE''$ ), où  $E'$  (appelé module de conservation) est le module en phase représentant la composante élastique,  $E''$  (appelée module de perte) est le module en quadrature de phase représentant la composante visqueuse. Le rapport des deux modules ( $\tan \delta = E''/E'$ ) est appelé tangente de pertes.

La caractérisation mécanique en régime dynamique des différents mélanges est réalisée sur un Viscoanalyseur Metravib (R.D.S. VA2000, V 2.00) assisté par un microordinateur. L'échantillon sous forme parallélépipédique ( $30 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) est placé dans un porte échantillon muni de deux pinces. Il est soumis à une déformation sinusoïdale en traction-compression à une fréquence de 5Hz, une amplitude de 10  $\mu\text{m}$ , dans une plage de température comprise entre 20°C et 110°C avec une vitesse de chauffe de 3°C/min.



quantifié par chimiluminescence en utilisant un kit chimiluminescent procuré aussi de Yelen (chemiluminescent assay kit). La composition exacte des deux kits ne nous a pas été divulguée (secret professionnel). L'appareil utilisé pour mesurer le nombre de photons émis au cours des réactions est un « Luminometer » de Matériau Ingénierie, France.

Une courbe d'étalonnage élaborée avec de l'acide lactique pur a été utilisée pour convertir le nombre de photons émis en concentration en lactate ( $\mu\text{g/ml}$ ).

### **II.3.1.2 Mesure de la perte de masse**

L'effet des enzymes sur les différents mélanges a été évalué sur des films rectangulaires ( $20 \times 10 \text{ mm}^2$ ) ayant une faible épaisseur ( $150\mu\text{m}$ ), obtenus par moulages par compression. Les films ont été pesés avec une précision de  $0,1\text{mg}$  ( $m=0,1\text{mg}$ ) puis mis en contact avec une solution contenant le cocktail d'enzymes, à une température de  $37^\circ\text{C}$ , pendant une durée de 78 heures durant laquelle la solution est changée quotidiennement afin de maintenir une bonne activité enzymatique.

A la fin du test, les échantillons ont été alors rincés à l'eau distillée, séchés à l'étuve pendant 24 heures ( $50^\circ\text{C}$ ), pesés de nouveau pour mesurer la perte de masse. La perte de masse est calculée en utilisant la relation suivante :

$$P(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{II.16}$$

P : perte de masse en pourcentage ;

$m_i$  : masse de l'échantillon avant la biodégradation.

$m_f$  : masse de l'échantillon après la biodégradation.

### **II.3.2 Biodégradation fongique**

La dégradation fongique des mélanges PEBD, PLA et PEBD/PLA a été étudiée en utilisant comme inoculum quatre champignons: *Aspergillus sp.*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium sp.* et *Trichoderma harzianum*. La capacité de ces champignons à utiliser le polyéthylène et le poly(acide lactique) comme seule source de carbone et d'énergie a été estimée par mesure gravimétrique. Les microorganismes utilisés dans cette étude ont été obtenus du laboratoire de microbiologie (UFAS).

### ***II.3.2.1 Description des champignons utilisés***

Les champignons sont des microorganismes eucaryotes et hétérotrophes ; ils doivent puiser dans le milieu ambiant l'eau, l'énergie et les substances organiques et minérales nécessaires à la synthèse de leur propre matière [28, 29]. Les champignons microscopiques (mycètes) se divisent en deux groupes : les champignons unicellulaires, ou *levures*, et les champignons filamenteux, ou *moisissures* [30].

Les champignons utilisés dans notre étude sont des moisissures qui se développent à l'échelle microscopique sous forme de filaments ramifiés [28].

Les genres *Aspergillus*, *Penicillium* et *Trichoderma* sont des *saprophytes* qui se développent sur des substances mortes ou inertes. Ils sont naturellement abondant dans le sol et sur la matière organique tels le bois mort ou en décomposition, les débris végétaux et la paille. Les espèces de ces genres possèdent également des aptitudes à dégrader de nombreux substrats organiques du sol pour se nourrir et se développer [29, 31].

Une large gamme d'enzymes, dont la majorité sont hydrolytiques et protéolytiques, sont sécrétées par des champignons filamenteux [32, 33]. Le *Trichoderma harzianum* peut aussi produire des enzymes lytiques, des antibiotiques et possède des effets antagonistes puissants contre différentes espèces de champignons phytopathogènes [34].

### ***II.3.2.2 Préparation des milieux***

Les expériences de biodégradation ont été réalisées dans des erlenmeyers (250 ml) remplis avec 50 ml du milieu de culture. Le pH a été ajusté à 5,5 et le milieu a été stérilisé à 120 ° C pendant 20 minutes dans l'autoclave. Chaque souche a été activée par repiquage sur le milieu PDA (Potato Dextrose Agar) et incubation à 28 °C pendant sept jours. Les manipulations (prélèvements, inoculations) sont effectuées sous une hotte sur une paillasse stérile.

Les échantillons sous forme de films minces ( $30 \times 30 \times 0,2 \text{ mm}^3$ ) ont été séchés, pesés, désinfectés (30 min dans de l'éthanol 70%) puis aseptiquement introduits dans le milieu de culture stérilisé. Chaque flacon a été ensuite inoculé aseptiquement avec un disque de 3mm de diamètre de colonie en pleine croissance. Les cultures ont été incubées en aérobiose à 25°C pendant 30 jours. Les erlens sont agités quotidiennement pour bien disperser les champignons

dans le milieu. Pour l'ensemble des milieux, les films polymères sont utilisés comme la seule source de carbone pour les microorganismes.

Des erlens témoins ont été préparés en suivant la même procédure précédente mais sans microorganismes. Toutes les expériences ont été effectuées en triple.

Après la période d'incubation, les films ont été retirés, stérilisés avec une solution d'éthanol (70% v/v) pendant 15 minutes, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les micro-organismes, puis séchés pendant 24 heures avant d'être pesés de nouveau.

L'action des champignons sur les différents matériaux a été évaluée par un examen visuel et par la mesure des variations de masse. La perte de masse a été calculée, pour chaque échantillon, conformément à l'équation II.16.

### **II.3.3 Biodégradation dans la boue activée**

#### ***II.3. 3.1 Préparation des échantillons:***

Les échantillons utilisés dans cette partie sont sous formes de films et des plaques obtenus à l'aide d'une presse hydraulique à une pression de 200 Kgf/cm<sup>2</sup> et une température de 180°C. Les films d'une épaisseur de 150-200µm sont découpés en morceaux rectangulaires (3cm x 2cm) alors que les éprouvettes destinées aux tests de traction (haltères) et de microdureté (parallépipède) ont été découpées à partir des plaques de 1 mm d'épaisseur.

#### ***II.3. 3.2 Description du milieu d'incubation***

Le milieu utilisé dans cette partie pour dégrader le polyéthylène et le poly(acide lactique), ainsi que leurs mélanges, est une suspension de boue prélevée dans le bassin d'aération de la station d'épuration des eaux usées de la ville de BBA. Ce bassin d'aération est un réacteur biologique où un grand nombre de microorganismes, en présence de l'oxygène dissous, deviennent très actifs et assurent la dégradation des déchets carbonés et azotés. Généralement, le terme « boues activées » est utilisé pour décrire ce processus d'épuration [35, 36].

Bien que les algues, les champignons, et une variété d'autres organismes unicellulaires soient retrouvés dans la boue activée, les bactéries représentent le groupe le plus significatif

de ces microorganismes. Les bactéries sont présentes en milliards par gramme de matières solides [36].

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires procaryotes (dépourvues de noyau), de différentes formes (sphériques, cylindriques, incurvées...), dont la taille est de l'ordre de quelques microns (de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ ), à l'exception des bactéries filamenteuses de tailles souvent supérieures (de 10 à plus de 500  $\mu\text{m}$ ) et pouvant être pluricellulaires. [35, 37].

Les concentrations en microflore sont très élevées, de l'ordre de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  bactéries par litre de boues activées [38].

### ***II.3.3.3 Absorption d'eau des échantillons***

Les films destinés à la mesure de l'absorption d'eau sont découpés sous forme rectangulaire et testés selon la méthode ASTM D570-81 [39].

Les films sont séchés dans l'étuve à 50°C pendant 24h, refroidis dans un dessiccateur puis immédiatement pesés avec une précision de l'ordre de 0,1mg. Cette pesée est désignée  $m_s$ . Les échantillons pesés sont ensuite immergés dans l'eau distillée, maintenus à une température de 25°C, pendant une durée de 13 semaines.

Pendant cette période, les films sont régulièrement prélevés de l'eau, l'excès d'eau étant éliminé avec du papier absorbant, puis pesés immédiatement avec la balance (la masse mesurée est  $m_h$ ). Chaque valeur de  $m_h$  est une valeur moyenne de 3 ou 4 mesures. Le pourcentage d'eau absorbée est déterminé par la formule (II.17) :

$$\% Abs = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100 \quad \text{II.17}$$

### ***II.3.3.4 Test de biodégradation dans la boue activée***

Dans ce test de biodégradation, les échantillons (films, éprouvettes, parallépipèdes) sont mis en contact avec les microorganismes de la boue activée. Afin d'avoir une bonne activité des micro-organismes, la boue activée est ramenée chaque semaine d'une station d'épuration des eaux usées. Les milieux sont aérés chaque jour par agitation mécanique à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette aération est nécessaire au bon fonctionnement des microorganismes.

### ***II.3.3.5 Evaluation de la biodégradation dans la boue activée***

Afin d'évaluer l'effet des microorganismes de la boue activée sur les échantillons PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, plusieurs méthodes ont été utilisées.

#### ***II.3.3.5.1 Mesure de la perte de masse des films***

Sachant que la dégradation des échantillons plastiques peut s'exprimer par une variation notable de leurs masses, il est possible de suivre le phénomène de biodégradation par le calcul de la perte de masse en utilisant la relation II.16.

Pour réaliser ce test, les films sont régulièrement prélevés du milieu d'incubation, rincés à l'eau distillée, séchés avec du papier absorbant puis pesés à l'aide d'une balance analytique de précision ( $m=0,1\text{mg}$ ).

#### ***II.3.3.5.2 Mesure de l'indice de fluidité***

La variation dans l'indice de fluidité des échantillons incubés dans la boue activée est mesurée avec un fluidimètre en utilisant une charge de 5 kg.

#### ***II.3.3.5.3 Mesure des propriétés mécaniques***

Les propriétés mécaniques ont été déterminées avant et après biodégradation en effectuant un test de traction et un test de microdureté.

#### ***II.3.3.6.4 Évaluation des changements structuraux***

L'effet des microorganismes sur la microstructure des différents mélanges a été évalué par DSC et par DRX

#### ***II.3.3.6.5 Examen de la surface***

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin d'examiner les surfaces des échantillons après exposition à la boue activée.

**RESULTATS ET  
DISCUSSION**

# CHAPITRE III

---

## PROPRIETES DES MELANGES

### PEBD/PLA

---

### III.1. CARACTERISATION STRUCTURALE DES MELANGES PEBD/PLA

#### III.1.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres IRTF du PEBD, PLA et de leurs mélanges sont présentés dans la figure III.1. Le spectre du PEBD pur (figure III.1.a) montre quatre bandes principales à  $2915\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1465\text{ cm}^{-1}$  et  $719\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-H des groupes méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ). La bande d'absorption caractéristique des C-H des groupes méthyles à  $1373\text{ cm}^{-1}$  (flexion du  $-\text{CH}_3$ ) est également observée dans ce spectre [40].

Le spectre du PLA pur (figure III.1.e) montre plusieurs pics caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation du  $-\text{CH}$  qui apparaissent à  $2997\text{--}2877\text{ cm}^{-1}$ ,  $1456\text{ cm}^{-1}$ , de  $1382\text{ à }1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1130\text{ cm}^{-1}$ . A  $953$  et  $920\text{ cm}^{-1}$ , on peut trouver des bandes caractéristiques des vibrations du squelette (C-C). La vibration d'élongation des  $\text{C}=\text{O}$  apparaît à  $1750\text{ cm}^{-1}$  alors que les vibrations d'élongation de la liaison C-O du groupe ester apparaissent à  $1225\text{ cm}^{-1}$  et ceux de la liaison C-O-C apparaissent à  $1082\text{ cm}^{-1}$ . Deux autres bandes apparaissent à  $871$  et  $756\text{ cm}^{-1}$ , qui peuvent être attribuées aux phases amorphes et cristallines du PLA, respectivement [41, 42].

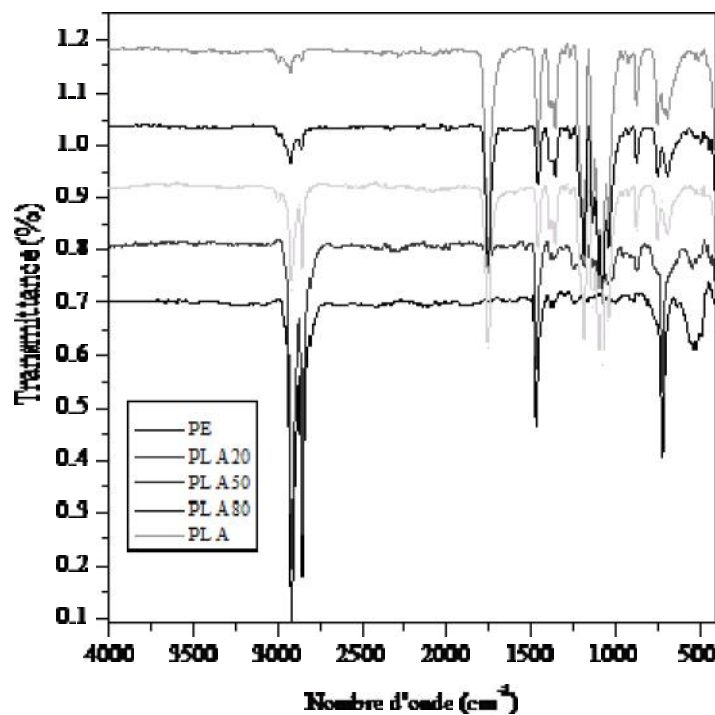


Figure III. 1: Spectres IRTF des mélanges PEBD/PLA



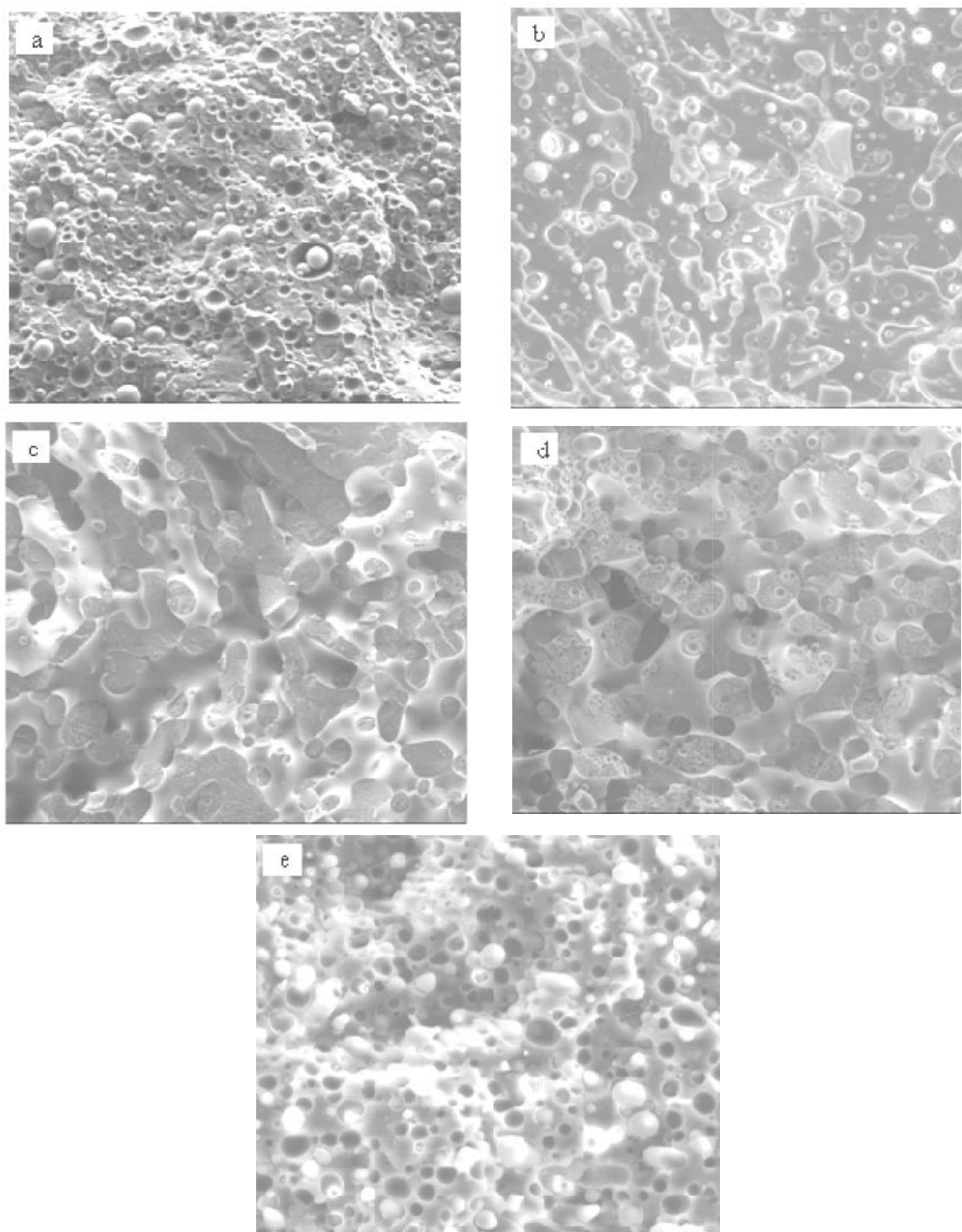
Les spectres des mélanges PEBD/PLA (figure III.1.b, c et d) montrent les bandes caractéristiques des deux homopolymères (PEBD et PLA) sans aucun changement remarquable ce qui indique l'absence de toute interaction entre ces deux matériaux.

### III.1.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.2 illustre les images de la microscopie électronique à balayage des surfaces cryofracturées des différents mélanges PEBD/PLA. Les micrographies de la figure III.2.a (20% en poids du PLA) et la Fig.III.2.e (20% en poids de PEBD), montrent des domaines sphériques de la phase mineure dispersée dans la phase continue (matrice) et la présence de vide à l'interface entre les deux phases. De plus, les surfaces des particules extraites de la matrice sont lisses et sans aucune aspérité visible. Toutes ces caractéristiques sont typiques des mélanges immiscibles. Des images semblables ont été obtenues par Yomogida et coll. [43] et Kim et coll. [44] pour les mélanges 75/25 PEBD/PLA, et les mélanges PEBDL/PLA 80/20 et 20/80. De telles images ont été aussi observées pour de nombreux mélanges binaires tels que PE/PP [45], PE/PS [46], PE/collagène [47]. En général, une rugosité de la surface des particules est preuve d'une bonne adhésion interfaciale entre les particules et la matrice [47- 49].

Les micrographies des mélanges 60/40, 50/50 et 40/60 PEBD/PLA (figures III.2.b-d) révèlent des morphologies co-continues qui résultent de la coalescence des domaines de la même phase. A ces compositions, il devient difficile de distinguer la phase dispersée de la matrice [50]. Ces morphologies sont constituées uniquement de deux larges domaines de polymères, ici celui du PEBD et celui du PLA, s'étendant complètement sur toute la structure.

Cependant, il est aussi observé, dans la structure co-continue, que chaque phase continue englobe des micro-domaines de l'autre phase, c'est-à-dire, des sous-inclusions du PEBD sont présents à l'intérieur du PLA et vice-versa. La formation de ces sous-inclusions peut être expliquée par le fait que, à l'inversion de phase, une petite quantité de chacune des phases est entourée par la phase continue en croissance [51]. Il est également observé qu'avec l'augmentation du taux du PLA, les domaines sphériques ont tendance à prendre une nouvelle forme, celle de tiges.



**Figure III. 2:** Micrographies obtenues par MEB des mélanges PEBD/PLA.

a) 80/20, b) 60/40, c) 50/50, d) 40/60 and e) 20/80

### III.1.3 Distribution de taille des particules

Les tailles des domaines sphériques de la phase dispersée ont été déterminées en utilisant les micrographies du MEB des surfaces cryofraturées des mélanges 20/80 et 80/20 PEBD/PLA. Le logiciel Image tools (IT3) a été utilisé pour mesurer la taille de la phase dispersée sur environ 500-600 particules. La taille moyenne des particules peut être calculée en se basant sur le nombre ( $D_n$ ), le poids ( $D_w$ ), la surface ( $D_s$ ) ou le volume ( $D_v$ ). Les équations suivantes permettent de calculer chacune de ces tailles [52, 53]:

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^N n_i D_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (1)$$

$$D_w = \frac{\sum_{i=1}^N n_i D_i^2}{\sum_{i=1}^N n_i D_i} \quad (2)$$

$$D_s = \frac{\sum_{i=1}^N n_i D_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i D_i^2} \quad (3)$$

$$D_v = \frac{\sum_{i=1}^N n_i D_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i D_i^3} \quad (4)$$

Le paramètre de distribution (équation 5),  $\sigma$ , mesure l'hétérogénéité ou l'uniformité dans les tailles de particules pour une composition particulière du mélange. Dans le cas d'une monodispersité, ce paramètre est égal à l'unité ( $\sigma = 1$ ) alors que pour une polydispersité il sera supérieur à l'unité ( $\sigma > 1$ ). Il peut être calculé en utilisant la relation suivante :

$$\ln \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N n_i (\ln d_i - \ln d)^2}{\sum_{i=1}^N n_i}} \quad (5)$$

où  $d$ , le diamètre moyen de la phase dispersée, est donnée par:

$$\ln d = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \ln d_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (6)$$

Les distributions de taille des particules des mélanges PEBD/PLA ayant une morphologie « gouttelettes/matrice » sont illustrées dans la figure III.3. La figure III.3.A, correspondant au mélange 80/20 (PEBD/PLA), montre une distribution de taille étroite et une

taille de la quasi-totalité des particules inférieure à 9  $\mu\text{m}$ . Cependant, lorsque le PLA est la phase continue (figure III.3.B) la distribution de taille des particules est plus large avec certaines particules qui dépassent 15  $\mu\text{m}$  de taille.

Les paramètres morphologiques de ces deux formulations ( $d$ ,  $D_n$ ,  $D_w$ ,  $D_s$ ,  $D_v$ , ...) sont résumés dans le tableau 3. Pour le mélange 80/20 (PEBD/PLA) où le PE est la matrice, le diamètre moyen des particules du PLA dispersées est d'environ 3,572  $\mu\text{m}$ , tandis que le mélange où la matrice est le PLA (20/80) possède des particules dispersées légèrement plus petite avec un diamètre moyen d'environ 3,059  $\mu\text{m}$ . De même, les valeurs des autres paramètres morphologiques sont plus élevées pour le mélange 80/20 (PEBD/PLA) que pour le mélange 20/80 (PEBD/PLA). Ces résultats montrent une meilleure dispersion et une meilleure homogénéité des particules du PEBD lorsqu'il est la phase dispersée.

Cette faible différence dans la distribution de taille et dans les tailles des particules peut être attribuée à la différence dans les viscosités des deux polymères : le PLA étant le moins visqueux, ces particules ont plus tendance à s'agglomérer et à former de plus grosses particules. Cette remarque peut être soutenue par les résultats de Anderson et coll. [54] qui, en utilisant deux PLA ayant différentes viscosités, ont trouvé que la taille moyenne des particules du polyéthylène était plus élevée dans le PLA le moins visqueux (6,4  $\mu\text{m}$ ) que dans le PLA le plus visqueux (2,8  $\mu\text{m}$ ).

**Tableau III. 1: Paramètres morphologiques des mélanges PEBD/PLA ayant la morphologie particules/matrice**

Paramètres morphologiques	PE/PLA (%)	
	80/20	20/80
$D_n$ ( $\mu\text{m}$ )	4,14	3,3
$D_s$ ( $\mu\text{m}$ )	9,158	4,42
$D_v$ ( $\mu\text{m}$ )	13,029	5,095
$D$ ( $\mu\text{m}$ )	3,572	3,059
	1,669	1,482

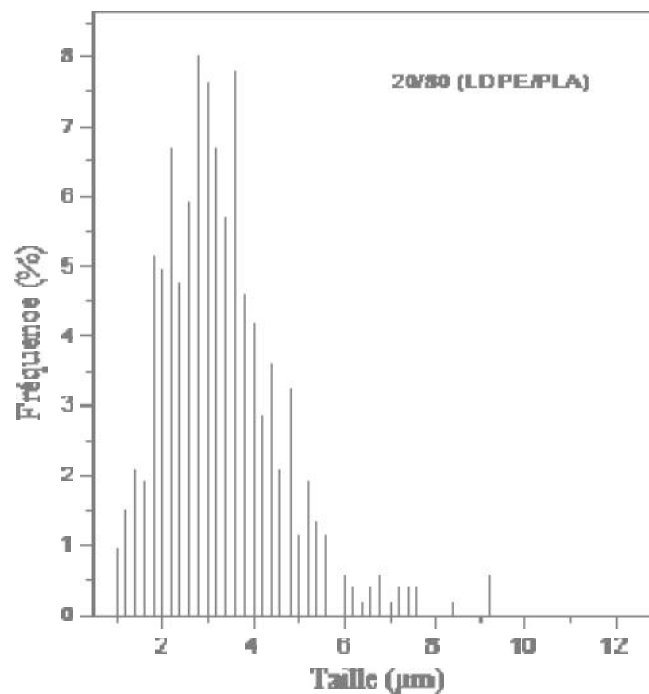
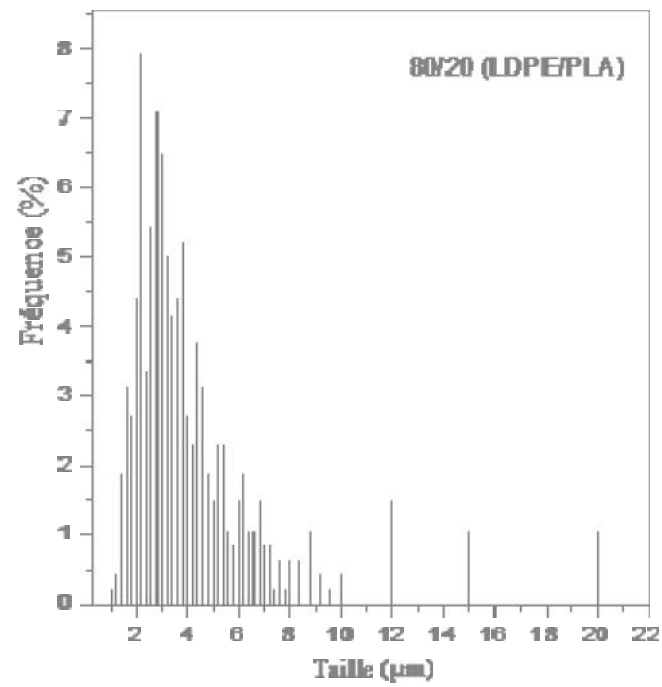
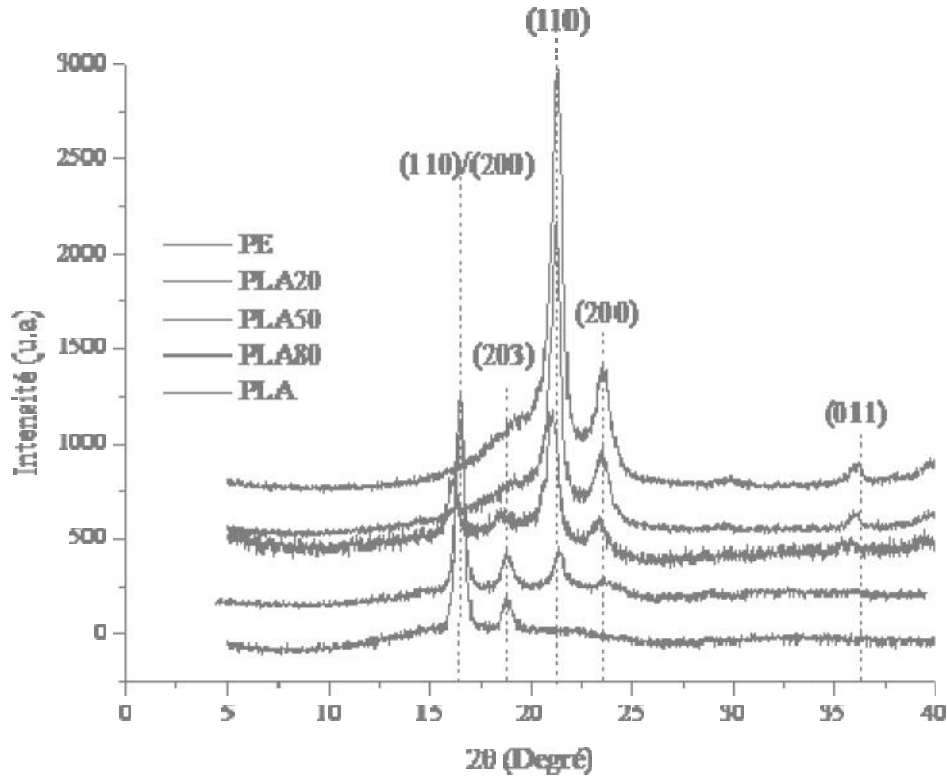


Figure III. 3: Distribution de tailles des particules des mélanges PEBD/PLA

### III.1.4 Caractérisation par diffraction de rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des mélanges PEBD/PLA et des homopolymères, en fonction de l'angle de Bragg ( $2\theta$ ), sont présentés dans la figure III.4. Les différents diffractogrammes révèlent une structure semi-cristalline pour les deux homopolymères ainsi que pour leurs mélanges ; la phase amorphe se manifeste par des régions larges et dispersées, alors que la phase cristalline exhibe des pics de diffraction typiques qui sont intenses et nettement aigus.



**Figure III. 4:** Diffractogrammes de rayons X des homopolymères PEBD, PLA et de leurs mélanges

Le diffractogramme du PEBD, qui est similaire à celui reporté dans la littérature [55-57], montre deux principaux pics à  $2\theta = 21,39^\circ$  et  $2\theta = 23,55^\circ$ , correspondant aux diffractions par les plans réticulaires (110) et (200) respectivement [58]. Deux autres pics sont observés dans le diagramme de diffraction du PE, l'un d'une intensité plus faible correspond au plan (011) et se situe à  $2\theta = 36,15^\circ$ , l'autre, beaucoup moins résolu, vers  $2\theta = 19,68^\circ$ , est dû à la partie amorphe du PE [55]. Ces différentes valeurs sont caractéristiques d'une structure

crystalline orthorhombique dont les paramètres de la maille sont  $a = 0,74 \text{ nm}$ ,  $b = 0,493 \text{ nm}$ ,  $c = 0,2534 \text{ nm}$  [58].

Le diagramme de diffraction du poly(acide lactique) présente un pic intense à  $2\theta = 16,55^\circ$  et un autre pic moins prononcé à  $2\theta = 18,79^\circ$ . Des pics cristallins similaires ont été signalés par certains auteurs [59-61], qui sont en bon accord avec nos résultats, et qui ont été attribués à la diffraction des plans réticulaires (110)/(200) et (203), respectivement. Ces valeurs sont caractéristiques des formes  $\alpha$  et  $\beta$  du PLA dont la maille cristalline est de forme orthorhombique (ou pseudo-orthorhombique), de paramètres  $a = 1,06 \text{ nm}$ ,  $b = 0,610 \text{ nm}$  et  $c = 2,88 \text{ nm}$  [62, 63].

Les mélanges PEBD/PLA possèdent tous des pics aigus dans les diffractogrammes, ce qui indique qu'ils sont aussi semi-cristallins. Plusieurs maxima de diffraction aux angles de diffraction  $2\theta = 16,2^\circ, 17,5^\circ, 21,6^\circ, 22,7^\circ, 26,0^\circ, 32,5^\circ$  peuvent être observés. La présence de ces pics cristallins caractéristiques du PEBD et du PLA indique clairement que la structure cristalline des deux homopolymères reste inchangée après leur mélange. Toutefois, le mélange PEBD/PLA 50/50 montre un léger décalage dans toutes les positions des pics indiquant un faible changement dans les dimensions du réseau cristallin. La même observation a été faite par Reddy et coll. [64] pour la composition 50/50 PLA/PP lors de l'étude de la diffraction aux rayons X du mélange du PLA avec les fibres de polypropylène.

Une diminution des largeurs à mi-hauteur des pics relatifs au PEBD est aussi observée alors qu'une augmentation de ce paramètre est observée pour le PLA au sein des mélanges.

A partir des résultats obtenus par cette technique, le taux de cristallinité a été calculé en séparant les intensités des diffractions dues aux phases cristallines et amorphes. Le pourcentage de cristallinité est alors obtenu à partir du rapport des aires des pics cristallins à l'aire total des pics (cristallins et amorphes) selon l'équation suivante :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad \text{III. 7}$$

Où  $X_c$  est le pourcentage de cristallinité ;  $A_c$  est l'aire de la région cristalline et  $A_a$  est l'aire de la région amorphe.

Les valeurs obtenues pour les taux de cristallinité du PEBD et du PLA dans les différentes formulations sont regroupées dans le tableau III.2.

**Tableau III. 2: Taux de cristallinité du PEBD et du PLA dans les mélanges PEBD/PLA**

Formulation (% PLA)	0		20		50		80		100	
Taux de cristallinité (%)	PEBD	PLA	PEBD	PLA	PEBD	PLA	PEBD	PLA	PEBD	PLA
	52	/	46	9	37	18	22	23	/	34

Le tableau III.2 montre que le taux de cristallinité du polyéthylène pur (52%) est bien supérieur à celui du PLA pur (34%). Pour les mélanges PEBD/PLA, la cristallinité de chaque polymère diminue avec l'addition de l'autre polymère.

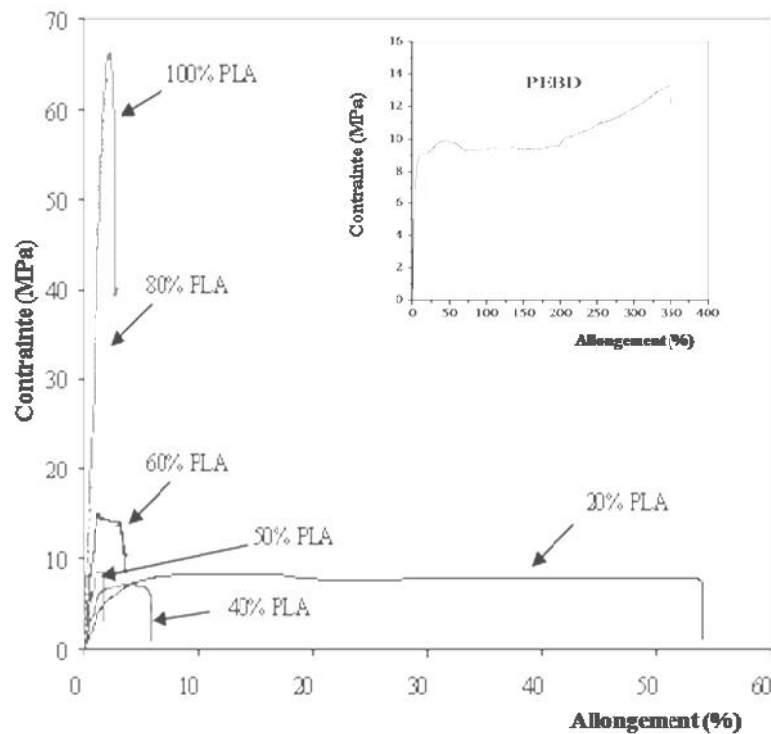


## III.2 CARACTERISATION MECANIQUE DES MELANGES PEBD/PLA

### III.2.1 Propriétés en traction des mélanges PEBD/PLA

Les courbes contrainte-déformation du PEBD, du PLA et de leurs mélanges, obtenues à faibles vitesses, sont illustrées sur la figure III.5.

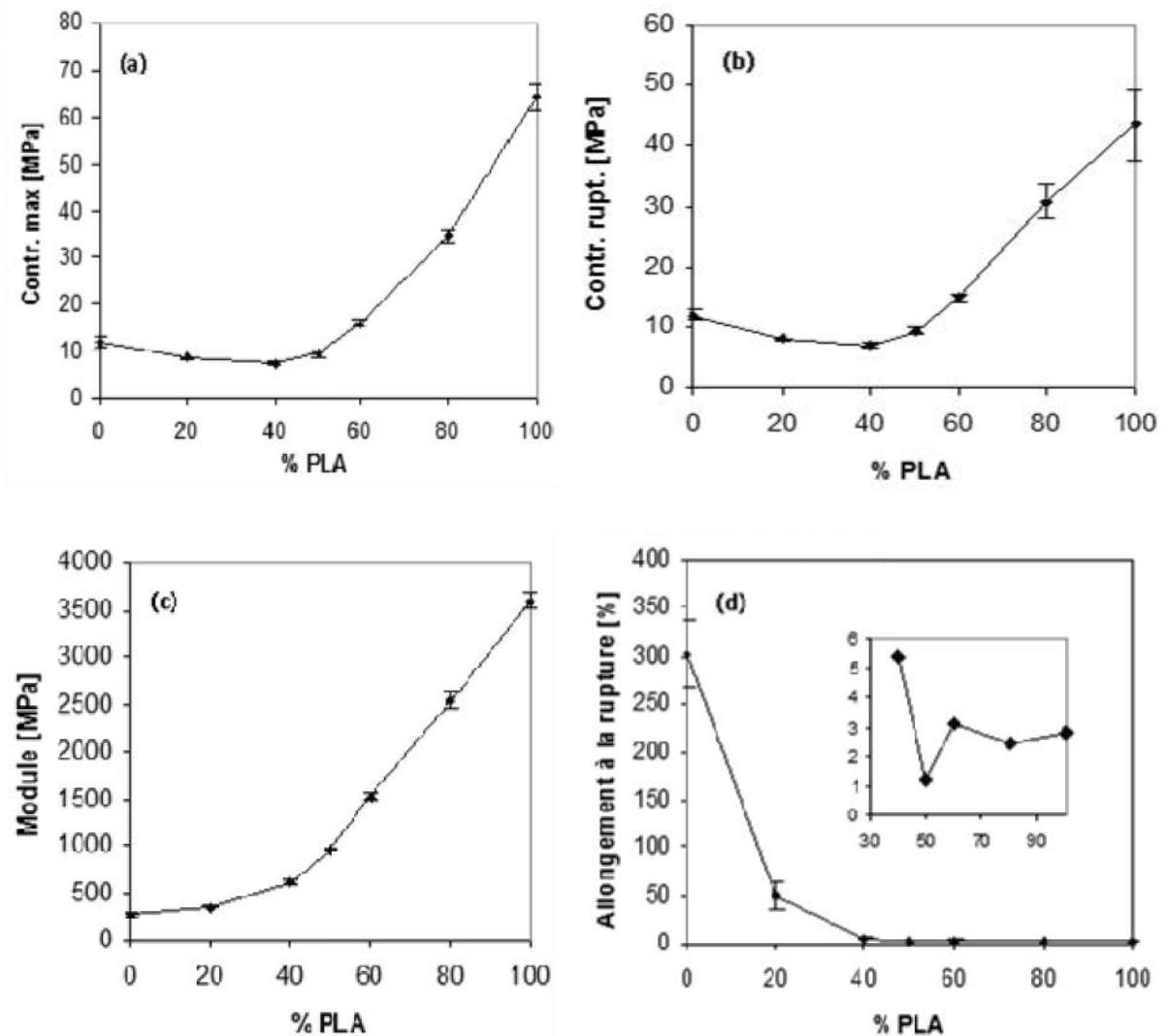
A partir de cette figure, il est observé que le PEBD présente un comportement typiquement ductile avec un module d'élasticité de 269,9 MPa et un allongement à la rupture de l'ordre de 320%, alors que le PLA pur se comporte comme un matériau rigide et fragile avec une valeur beaucoup plus élevée pour le module d'élasticité (3,59 GPa) et une valeur très faible pour l'allongement à la rupture (2,8%). Pour les formulations intermédiaires, le comportement fragile du PLA se transforme progressivement en comportement pseudo-ductile avec l'ajout du PEBD. Un écoulement plastique apparaît progressivement pour les différents mélanges, principalement pour la composition 80/20 PEBD/PLA.



**Figure III. 5:** Courbes contrainte-déformation du PEBD, du PLA et de leurs mélanges

Les variations des propriétés mécaniques en traction (contrainte nominale, contrainte à la rupture, module d'élasticité et allongement à la rupture) des homopolymères PEBD, PLA et de leurs mélanges en fonction du taux de PLA sont présentées dans la figure III.6.

A des taux faibles (< 50%), l'ajout du PLA conduit à la réduction de la contrainte maximale (figure III.6.a) et de la contrainte à la rupture (figure III.6.b) des mélanges qui atteignent les valeurs les plus faibles pour la composition 60/40 (PEBD/PLA), respectivement 7,4 MPa et 6,9 MPa. Cependant, à des taux supérieurs à 50%, ces deux grandeurs présentent des valeurs nettement supérieures à celle du PEBD.



**Figure III. 6:** Variations des propriétés mécaniques en traction des mélanges PEBD/PLA en fonction du taux de PLA : a) Contrainte maximale b) Contrainte à la rupture  
c) Module d'élasticité d) Allongement à la rupture

La figure III.6.c montre que l'incorporation du PLA conduit à une forte augmentation du module d'élasticité qui varie progressivement de 269,9 MPa à 3588,2 MPa. La variation de l'allongement à la rupture des mélanges (figure III.6.d) reflète une perte considérable de ductilité lorsque le PLA est incorporé, jusqu'à atteindre une très faible valeur de 1,2% pour la composition (PEBD/PLA) 50/50. Ces résultats corroborent avec les résultats retrouvés par d'autres chercheurs avec le mélange polyéthylène/poly(acide lactique). Par exemple, Yomogida et coll. [43] ont noté une baisse très importante dans l'allongement à la rupture des mélanges PE/PLA, de 771% pour le polyéthylène seul contre 43% pour la formulation 75/25 (PE/PLA). D'autre part, dans ce travail l'ajout d'une faible teneur de PEBD ne fait pas augmenter l'allongement à la rupture du PLA contrairement aux résultats retrouvés par Anderson et coll. [65] ou Wang et coll. [66] qui ont noté une augmentation de l'allongement à la rupture du PLA pour les formulations contenant 20% de PE.

La baisse continue des propriétés en traction indique une mauvaise adhérence interfaciale. Cette incompatibilité est également révélée par l'écart négatif de toutes les courbes de la règle d'additivité. De tels résultats, typiques aux mélanges de polymères incompatibles, ont été aussi obtenus pour les couples PE/PS [67] et PLA/PP [64,68].

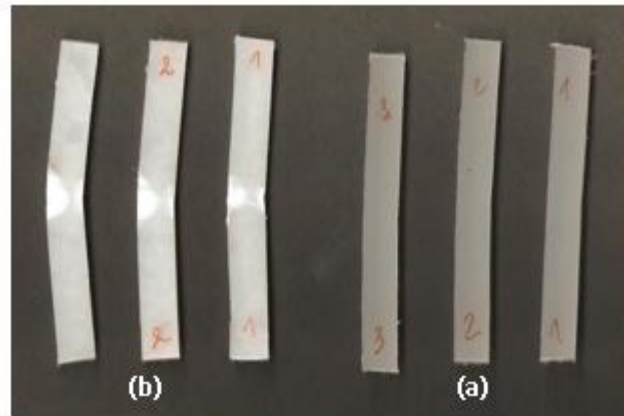
### III.2.2 Propriétés à l'impact des mélanges PEBD/PLA

La résistance à l'impact des matières plastiques a reçu une attention considérable dans les normes officielles et dans la littérature. Dans de nombreuses applications, une résistance acceptable à l'impact est une exigence de performance et la résilience est souvent un facteur décisif dans le choix des matériaux [69].

Lors du test de choc Charpy effectué sur des éprouvettes non entaillées, toutes les éprouvettes se sont cassées à l'exception des éprouvettes en PEBD et celles de la formulation 80/20 (PEBD/PLA) (figure III.7). Cependant, sur les éprouvettes du mélange 80/20 un blanchissement apparaît dans la zone d'impact du pendule (au milieu de l'éprouvette) ce qui reflète une ductilité modérée de ce mélange. Les éprouvettes du PEBD sont restées intactes.

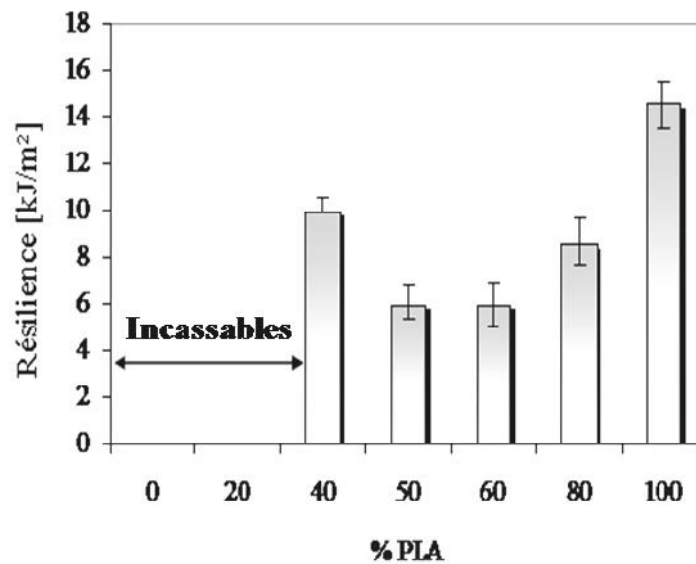
La variation de la résilience des mélanges PEBD/PLA, en fonction de la teneur en PLA est montrée sur la figure III.8. Les mélanges possèdent des résiliences inférieures à celle du PLA pur qui est de l'ordre de 14,5 kJ/m<sup>2</sup>. Cependant, la plus faible valeur, qui correspond à la formulation la plus fragile, est obtenue pour le mélange 50/50 (5,89 kJ/m<sup>2</sup>). Ces observations confirment l'absence d'interaction interfaciale entre le PEBD et le PLA,

nécessaire pour un bon transfert de charge, à l'exception de faibles interactions pour la formulation 80/20 (PEBD/PLA) où le PEBD est la phase continue. D'autres auteurs [66] ont trouvé des résultats similaires aux nôtres où l'introduction du PE fait diminuer la résistance aux chocs du PLA. Par exemple avec l'ajout de 20% de PEBD, la résistance au choc diminue de 214 J/m, pour le PLA seul, jusqu'à 113 J/m.



**Figure III. 7:** Photo des éprouvettes non fracturées lors du test de choc Charpy

a) PEBD    b) Mélange 80/20 (PEBD/PLA)



**Figure III. 8:** Variation de la résilience du mélange PEBD/PLA en fonction du taux de PLA

### III.2.3 Microdureté Vickers des mélanges PEBD/PLA

La dureté est la mesure de la résistance du matériau à la pénétration. La pénétration met en jeu plusieurs facteurs dont les principaux sont: les déformations élastiques et plastiques du matériau, le frottement entre le pénétrateur et le matériau et la charge qui s'y est appliquée [70]. Comme de nombreuses propriétés mécaniques des solides, la microdureté obéit à la loi d'additivité [7] :

$$H = \sum H_i w_i \quad \text{III.8}$$

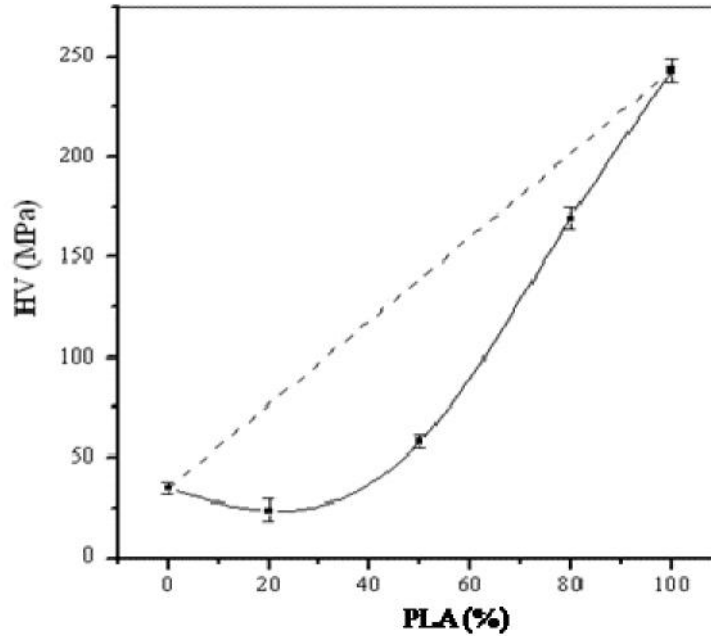
où  $H_i$  et  $w_i$  sont, respectivement, la microdureté et la fraction massique de chaque composant ou phase du mélange. La microdureté de la phase du polyéthylène basse densité ne dépend que du degré de cristallinité puisque la microdureté de la phase amorphe est nulle ( $H_a^{PE} \sim 0$  ;  $T_g < 0^\circ\text{C}$ ):

$$H^{PE} = w_c^{PE} H_c^{PE} \quad \text{III.9}$$

où  $H_c^{PE}$  est la valeur de dureté de la phase cristalline. Cependant, pour la phase du PLA, la dureté de la phase amorphe doit être prise en compte car les mesures sont effectuées à température ambiante, soit en dessous de la température de transition vitreuse du PLA ( $T_g \sim 60^\circ\text{C}$ ).

$$H^{PLA} = w_c^{PLA} H_c^{PLA} + w_a^{PLA} H_a^{PLA} \quad \text{III.10}$$

Les valeurs expérimentales de la dureté des homopolymères (PEBD, PLA) et de leurs mélanges sont représentées sur la figure III.9. La ligne en pointillés représente les valeurs correspondant à la loi d'additivité. Les homopolymères ont des valeurs très différentes de la microdureté: 34 MPa pour le PEBD (matériau ductile) et 243 MPa pour PLA (matériau rigide). Une faible diminution est observée pour la microdureté avec l'addition de 20% de PLA. Ceci peut être expliqué par le fait que la présence de PEBD (matrice) peut inhiber la cristallisation du PLA conduisant à une diminution de la cristallinité et par conséquent une diminution dans la microdureté [7]. Pour le reste des mélanges, la microdureté augmente avec l'augmentation du taux de PLA, cependant, toutes les valeurs sont inférieures à celles attendues par la loi d'additivité (ligne pointillée).



**Figure III. 9:** Variation de la microdureté Vickers du mélange PEBD/PLA en fonction du taux de PLA

### III.3 CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES MELANGES PEBD/PLA

#### III.3.1 Caractérisation par rhéométrie capillaire

##### III.3.1.1 Indice de fluidité (Melt flow index MFI)

L'indice de fluidité (IF ou MFI) est le test le plus couramment utilisé dans l'industrie des polymères et parfois la seule information rhéologique utilisée [11]. Il est indicatif des caractéristiques d'écoulement et donc de la transformabilité du polymère à l'état fondu [71].

L'indice de fluidité du PEBD, du PLA et de leurs mélanges est présenté dans la figure III.10. Le polyéthylène possède un indice de fluidité de  $0,3 \pm 0,05$  g/10min alors que le PLA possède un IF de  $5,9 \pm 0,08$  g/10 min, qui sont très proches des valeurs trouvées pour les granulés non-extrudés. Cette mesure a été faite pour s'assurer qu'aucune dégradation n'a eu lieu dans les polymères lors de l'extrusion. Selon les résultats obtenus, les deux matériaux extrudés présentent les mêmes caractéristiques rhéologiques des matières premières, ce qui indique l'absence de changements dans la structure moléculaire du PEBD ou du PLA.

Les résultats de l'indice de fluidité révèlent également que le PEBD possède un poids moléculaire et une viscosité à l'état fondu supérieurs à ceux du PLA, étant donné que l'indice de fluidité est inversement proportionnel à la masse moléculaire et à la viscosité. En outre, la figure III.10 montre que l'incorporation de PLA conduit à une augmentation de l'IF des mélanges. L'augmentation de l'indice de fluidité des mélanges indique que la présence de PLA facilite la transformation des mélanges en fusion. Cependant, les valeurs de l'IF des mélanges sont inférieures à celles prévues par la loi d'additivité, ce qui peut indiquer la non-miscibilité des deux matériaux à l'état fondu.

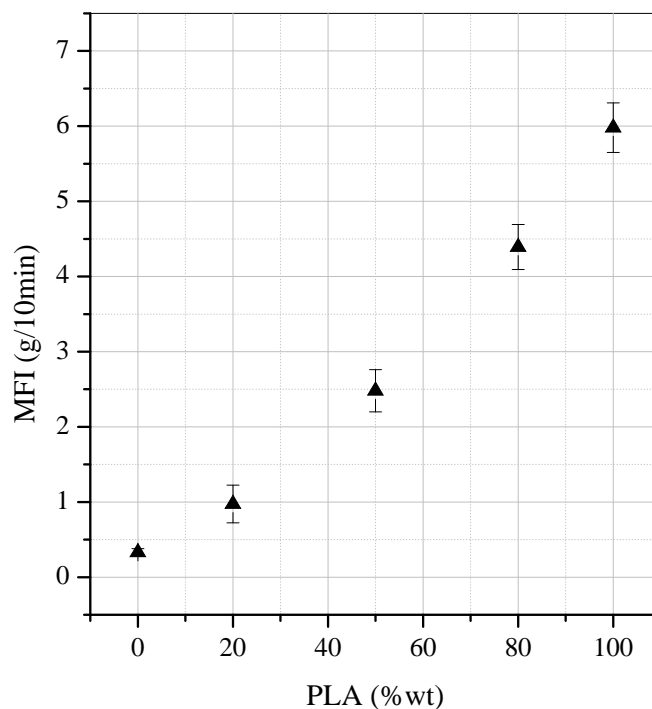


Figure III. 10: Indice de fluidité du PEBD, PLA et de leurs mélanges

### III.3.1.2 Écoulement en régime stationnaire

L'établissement des courbes d'écoulement sur une large gamme de taux de cisaillement et de températures permet d'obtenir les informations nécessaires à la sélection des conditions les plus appropriées à une transformation qualitative et économique des polymères en produits finis [72].

III.3.1.2.1 Courbes d'écoulement ( $\tau$ - $\dot{\gamma}$ )

Les variations du logarithme de la contrainte de cisaillement ( $\log \tau$ ) en fonction du logarithme du taux de cisaillement ( $\log \dot{\gamma}$ ) pour le PEBD, PLA et leurs mélanges, déterminées avec un rhéomètre capillaire à 180, 190 et 200° C, sont présentées sur la figure III.11.

La figure III.11 montre une variation linéaire de la contrainte de cisaillement ( $\tau_w$ ) avec le taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}_w$ ), pour tous les taux de cisaillement étudiés et toutes les températures, ce qui confirme la validité de la loi de puissance pour ces échantillons. Cette dernière est donnée par la relation suivante:

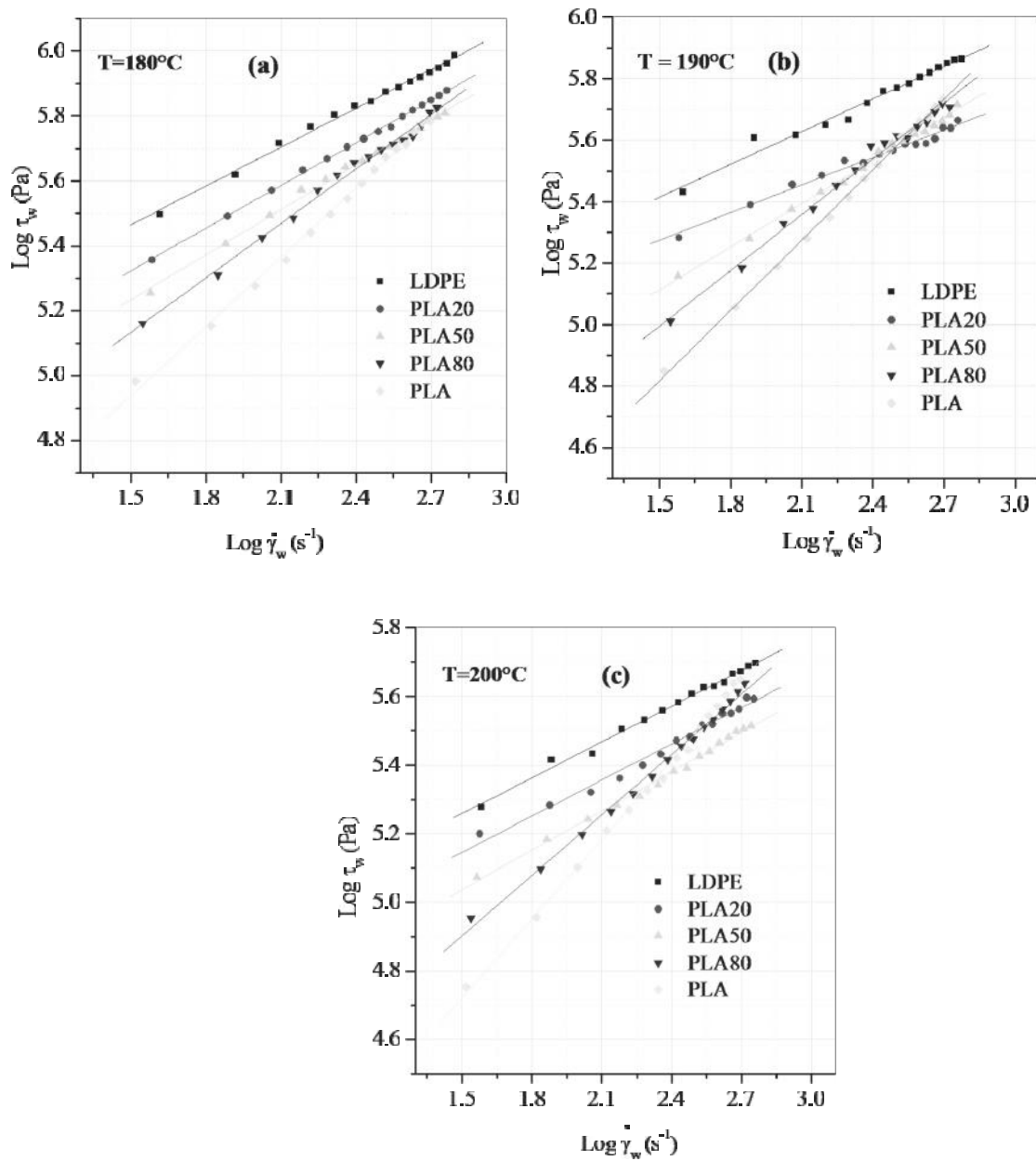
$$\tau_w = K \dot{\gamma}_w^n \quad \text{III.11}$$

où K est la consistance et n est l'indice de puissance (ou indice d'écoulement). L'indice « n » représente la pente des droites.

Pour les trois températures, les valeurs de l'indice d'écoulement sont inférieures à l'unité ( $n < 1$ ) indiquant un comportement pseudo-plastique (non Newtonien) pour toutes les formulations. On note aussi que les valeurs de « n » augmentent avec la concentration du PLA et pour chaque formulation, elles augmentent avec l'augmentation de la température. La valeur de n décrit la déviation du comportement d'écoulement des polymères par rapport au comportement des fluides Newtoniens. Ainsi, on pourrait dire que l'écoulement du PLA et des mélanges riches en PLA est moins sensible aux taux de cisaillement que le PEBD et les mélanges riches en PEBD.

D'après le même tableau, la consistance des mélanges diminue avec l'augmentation de la concentration du PLA et pour la même formulation, elle diminue avec l'augmentation de la température ce qui implique que la force nécessaire à l'écoulement des matériaux résultants diminue [73]. Ces observations peuvent être attribuées au fait que le PLA est moins visqueux (IF ~ 6 g/10 min) que le PEBD (IF ~ 0,3 g/10 min), de sorte que son incorporation fait augmenter la fluidité des mélanges. En outre, l'augmentation de la température a les mêmes effets sur la consistance, mais le PLA semble être moins affectée par la variation de température que le PEBD ou le reste des mélanges.





**Figure III. 11:** Tracés du logarithme de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement pour les mélanges PEBD/PLA et leurs homopolymères à :

a)  $180^\circ\text{C}$  , b)  $190^\circ\text{C}$  and c)  $200^\circ\text{C}$

### III.3.1.2.2 Variation de la viscosité avec le cisaillement

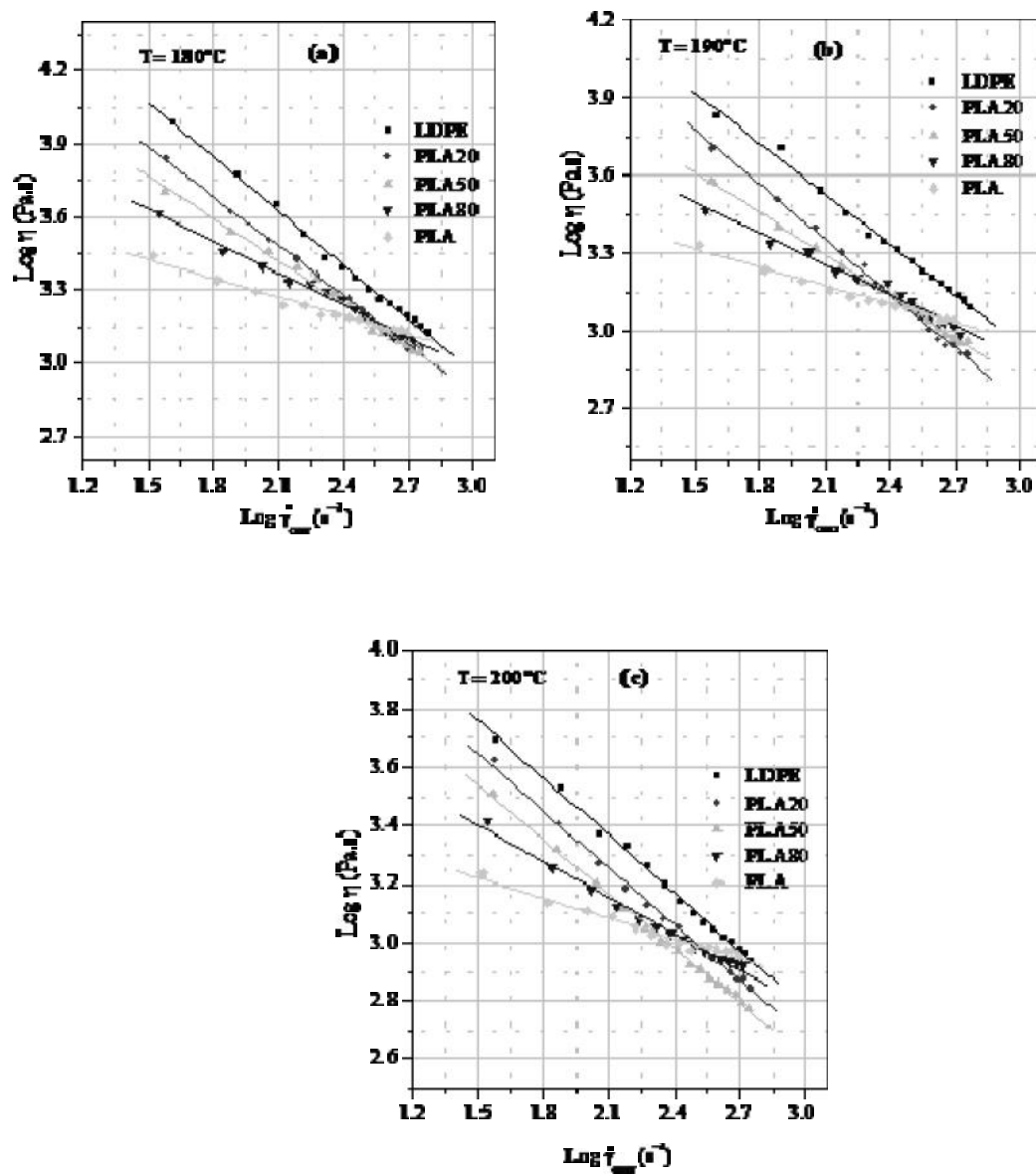
La variation de la viscosité avec le vrai taux de cisaillement est illustrée sur la figure III.12. L'allure des différentes courbes est linéaire et leurs pentes sont tout à fait cohérentes avec la relation de loi de puissance:

$$\eta = K (\dot{\gamma}_w)^{n-1} \quad \text{III. 12}$$

Les valeurs de « n » déterminées sont bien cohérentes avec celles citées dans le tableau III.4.

Tel qu'illustré aux figures III.12a, III.12b et III.12c, l'augmentation du taux de cisaillement conduit à une diminution de la viscosité du PEBD, du PLA et de leurs mélanges, ce qui indique un comportement rhéofluidifiant pour toutes les formulations. Aussi, sur toutes les gammes de taux de cisaillement et de températures, le PEBD pur possède une viscosité beaucoup plus élevée que celle du PLA pur ou celles des mélanges. Cependant, pour toutes les formulations, l'effet du taux de cisaillement sur la viscosité à l'état fondu varie avec la variation de la température, particulièrement pour les mélanges. Ces résultats peuvent indiquer que les conditions optimales de transformation du PEBD ou du PLA ou encore de leurs mélanges peuvent être assez différentes [74].

La figure III.12 permet aussi d'observer qu'à des taux de cisaillement faibles et modérés, le PEBD et les mélanges possèdent des viscosités supérieures à celle du PLA, par contre, à des taux de cisaillement élevés, les courbes d'écoulement ont tendance à converger



**Figure III. 12:** Tracés du logarithme de la viscosité à l'état fondu en fonction du taux de cisaillement corrigée pour le PEBD / PLA mélanges à :

a)  $180^\circ\text{C}$  , b)  $190^\circ\text{C}$  and c)  $200^\circ\text{C}$

ou à se croiser. Avec l'augmentation de la température, le point d'intersection des courbes se déplace vers des taux de cisaillement plus faibles.

Ce résultat peut être lié à la mobilité macromoléculaire : à des taux de cisaillement faibles et modérés, les chaînes macromoléculaires du polyéthylène, qui sont longues et flexibles, peuvent s'enchevêtrer entre elles et également avec les chaînes du poly(acide lactique) ce qui entrave l'écoulement de la masse fondue et par conséquent fait augmenter la viscosité. Toutefois, les taux de cisaillement élevés forcent les chaînes macromoléculaires du PE à se démêler et à s'aligner conduisant à un glissement entre les chaînes et par conséquent à une diminution des viscosités. Ce type de comportement peut être observé avec des mélanges constitués de polymères incompatibles à cause du manque d'adhésion à l'interface [75].

### III.3.1.2.3 Energie d'activation

Afin d'évaluer l'effet de la température sur la viscosité à l'état fondu, à un taux de cisaillement spécifié, les tracés de la viscosité en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) ont été établis.

Les différentes courbes établies à deux vitesses de cisaillement ( $40 \text{ s}^{-1}$  et  $200 \text{ s}^{-1}$ ) sont illustrées dans la figure III.13. La variation  $\eta = f(1/T)$  est linéaire (lignes droites), ce qui indique que la relation entre la viscosité et la température suit la loi d'Arrhenius qui peut être représentée par l'équation suivante :

$$\eta = Ae^{\Delta E_{\eta}/RT} \quad \text{III. 13}$$

où  $\eta$  est la viscosité à l'état fondu (Pa.s),  $E$  est l'énergie d'activation de l'écoulement (J/mol),  $A$  est une constante (Pa.s),  $T$  est la température absolue (K) et  $R$  est la constante des gaz ( $8,3144 \text{ J / mole K}$ ).

Les énergies d'activation d'écoulement des homopolymères et ses mélanges peuvent être calculées à partir des pentes de ces lignes. Le tableau III.4 regroupe les différentes valeurs de  $E$  obtenues, à deux taux de cisaillement ( $40 \text{ s}^{-1}$  et  $200 \text{ s}^{-1}$ ), avec des coefficients de corrélation élevés ( $R^2 = 0,99$ ).

L'énergie d'activation d'écoulement est l'énergie minimale requise pour les chaînes macromoléculaires pour s'écouler ce qui équivaut à l'énergie nécessaire pour franchir les forces d'attraction intermoléculaires et la résistance due aux enchevêtrements [76].

Les valeurs de  $E$  obtenues pour les différentes formulations sont regroupées dans le tableau III.4. Elles indiquent qu'à faible taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 40 \text{ s}^{-1}$ ), le PLA pur possède une énergie d'activation d'écoulement (66,89 kJ / mol) supérieure à celle du PEBD pur (48,32 kJ / mol). Ceci peut être dû à la présence de forces intermoléculaires fortes dans le poly(acide lactique) à cause de sa nature polaire, ce qui entraîne une plus grande rigidité des chaînes macromoléculaires et par conséquent une plus grande résistance à l'écoulement comparé à celles du PEBD.

Des résultats similaires ont été obtenus pour des mélanges de polymères polaires avec des polymères apolaires tels que le mélange du polyuréthane thermoplastique avec l'élastomère éthylène-propylène-diène (TPU/EPDM) [77], le polyéthylène basse densité linéaire avec le polycarbonate (PEBDL/PC) [78] et le polyéthylène basse densité avec le polystyrène (PEBD/PS) [79]. Pour tous les mélanges cités, les polymères polaires avaient des énergies d'activation d'écoulement supérieures à celles des polymères apolaires.

Quant aux mélanges PEBD/PLA, pour le faible taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 40 \text{ s}^{-1}$ ), l'énergie d'activation de l'écoulement augmente avec l'augmentation de la teneur en PLA. Cependant, les compositions 80/20 et 20/80 (PEBD/PLA) possèdent des énergies d'activation d'écoulement supérieures à celle de la composition 50/50 PEBD/PLA. Ce résultat est attribuable à la différence dans la morphologie de ces mélanges, où les mélanges 80/20 et 20/80 (PEBD/PLA) présentent une morphologie matrice/phase dispersée (figure III.2.a et b) tandis que le mélange 50/50 a une structure co-continue (figure III.2.c).

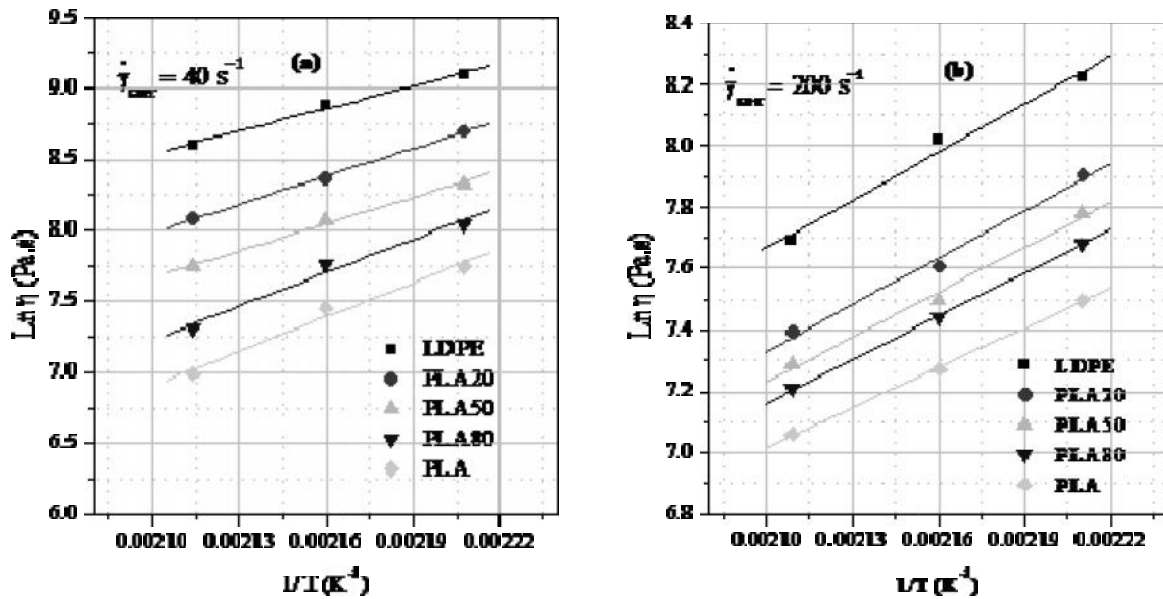


Figure III. 13: Tracés de  $\text{Ln } \eta$  en fonction de  $1/T$  pour le PE, PLA et leurs mélanges à

a)  $\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 40 \text{ s}^{-1}$  and b)  $\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 150 \text{ s}^{-1}$

Tableau III. 3: Variation de l'énergie d'activation d'écoulement ( $E_a$ ) avec la composition des mélanges PEBD/PLA

PLA (% en masse)		0	20	50	80	100
Energie d'activation	$\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 40 \text{ s}^{-1}$	48,32	54,61	52,34	65,35	66,89
	$\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 150 \text{ s}^{-1}$	43,68	42,57	40,70	39,29	36,07

Pour la deuxième valeur du taux de cisaillement ( $\dot{\gamma}_{\text{corr}} = 200 \text{ s}^{-1}$ ), qui est plus élevée, l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la concentration en PLA. Ce résultat implique que la présence du PLA facilite la transformation des mélanges à l'état fondu.

### *III.3.1.3 Elasticité à l'état fondu:*

L'une des méthodes classiques utilisées pour caractériser l'élasticité à l'état fondu des polymères est le gonflement de l'extrudat. Ce gonflement d'extrudat, également appelé « gonflement du jonc » ou « effet Barus », se produit lors du recouvrement de la déformation élastique imposée au cours de la transformation du polymère [81]. Cette propriété intrinsèque à l'état fondu influence considérablement la performance des produits finis et joue un rôle essentiel dans la production et la conception de la filière [82].

Le gonflement du jonc est déterminé en utilisant les valeurs du diamètre de l'extrudat ( $D_e$ ) mesurées à la sortie de la filière du capillaire. Les résultats sont généralement présentés sous forme d'un rapport ( $D_e / D$ ), où  $D$  est le diamètre de la filière.

Les variations des taux de gonflement en fonction de la composition des mélanges PEBD/PLA, pour trois taux de cisaillement différents, sont représentées sur la figure III.14. Pour les homopolymères, le PEBD présente un gonflement plus élevé que celui du PLA, et ce pour tous les taux de cisaillement. Ceci peut être lié à la présence de longues chaînes ramifiées dans le PEBD qui contribue de manière significative à sa grande élasticité à l'état fondu [83].

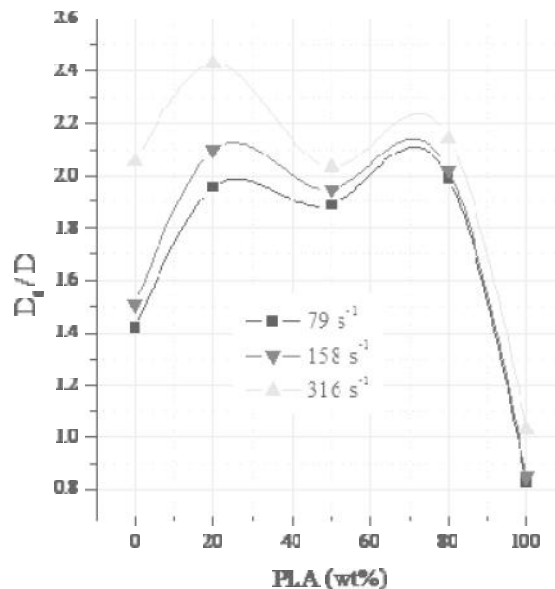
Pour les mélanges, le taux de gonflement des extrudats augmente avec l'augmentation de la teneur en PLA jusqu'à 20% PLA puis diminue progressivement. Cependant, pour les trois taux de cisaillement, les valeurs correspondantes aux mélanges sont plus élevées que celles des homopolymères. Des observations similaires ont été faites par Acierno et coll. [84] et Liang et coll. [85] qui ont étudié respectivement les propriétés d'écoulement des mélanges de polyéthylène basse densité/polyéthylène basse densité linéaire (PEBD/PEBDL) et le polyéthylène basse densité/polypropylène (PEBD/PP). Ces auteurs ont observé que les mélanges ont toujours un gonflement de jonc plus grand que les polymères parents.

Le comportement rhéologique des mélanges de polymères est fortement influencé par la morphologie du mélange. Dans la présente étude, les résultats montrent que, pour chaque

taux de cisaillement, le gonflement pour les mélanges ayant une morphologie bien dispersée, 80/20 et 20/80 PEBD/PLA, est plus grand que celui des homopolymères et le mélange 50/50 PEBD / PLA qui a une morphologie co-continue.

Toutefois, les mélanges où le PLA est la phase dispersée présentent des taux de gonflement supérieurs à ceux des mélanges où la phase dispersée est le PEBD. Il est bien admis que, plus la déformation des gouttelettes (phase dispersée) à l'intérieur de la filière est importante, plus le gonflement des extrudats à la sortie de cette filière serait grand [83]. De ce fait, les gouttelettes du PLA sont soumises à une plus grande déformation comparées aux gouttelettes du PEBD, à cause de la plus grande viscosité du PEBD, et par conséquent exhiberont un plus grand gonflement à la sortie de la filière.

La figure III.14 montre également l'effet de la variation du taux de cisaillement sur le gonflement des extrudats. Il peut être constaté que, pour toutes les formulations, les rapports  $D_e/D$  augmentent lorsque les taux de cisaillement augmentent. Ce résultat est en bon accord avec les observations de Joseph et coll. [86] et Nair et coll. [87] qui ont étudié, respectivement, le mélange polystyrène/polybutadiène et le mélange nylon 6/polystyrène. Un tel résultat a été attribué au fait que plus la vitesse d'extrusion augmente, plus la déformation des chaînes macromoléculaires est importante à l'intérieur de la filière et plus l'énergie élastique récupérable du système sera élevée.



**Figure III. 14:** Variation du gonflement du jonc pour les mélanges PEBD/PLA en fonction du pourcentage du PLA et des taux de cisaillement



### III.3.2. Rhéologie en régime dynamique

#### III.3.2.1 Domaine linéaire et stabilité thermique

Avant d'effectuer les tests sur le rhéomètre à plateaux parallèles, il était impératif de déterminer le domaine linéaire des polymères utilisés, la température et le temps optimaux pour lesquels les modules à déterminer (module de perte et module de conservation) ne varient pas avec la déformation. Plusieurs températures ont été testées (190°C, 180 °C et 175°C) sur un intervalle de déformation allant jusqu'à 50%. Les résultats sont présentés dans les figures III.15 et III.16.

Les résultats de ces tests préliminaires ont montré que le PEBD était sensible à la variation de déformation à 190°C et 180°C, même pour les faibles déformations (Figure III.16). Cependant, à 175°C, les deux polymères étaient stables.

A 175°C, le domaine linéaire du PEBD est obtenu pour une déformation allant jusqu'à 10 %, alors que celui du PLA s'étale sur tout l'intervalle utilisé. Ainsi, pour la suite de l'étude, une déformation de 5% sera utilisée pour les homopolymères et pour leurs mélanges.

Les stabilités thermiques du PEBD et du PLA ont aussi été vérifiées en fonction du temps. Pour cela, le module de conservation ( $G'$ ) et le module de perte ( $G''$ ) ont été déterminés au cours du temps en utilisant les paramètres choisis dans les paragraphes précédents (déformation imposée : 5%, température : 175°C, fréquence angulaire : de 1 Hz). Un temps de 4 minutes a été choisi. Le module de perte n'est pas représenté pour ne pas encombrer les figures.

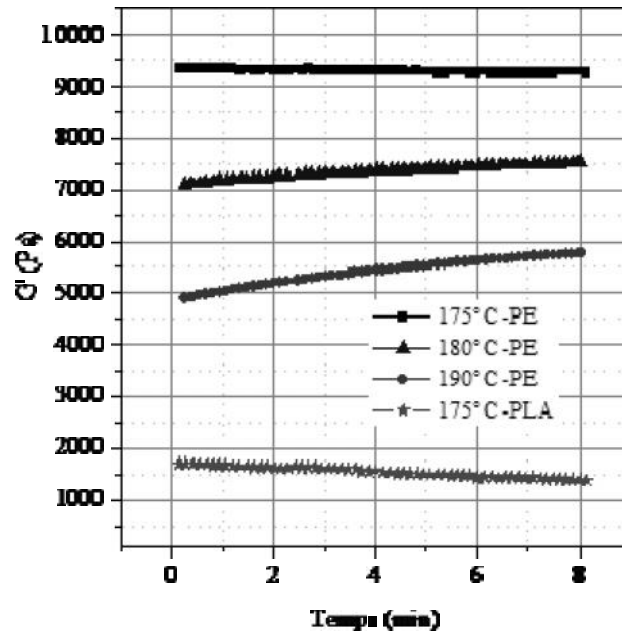


Figure III. 15: Stabilité thermique du PEBD et du PLA

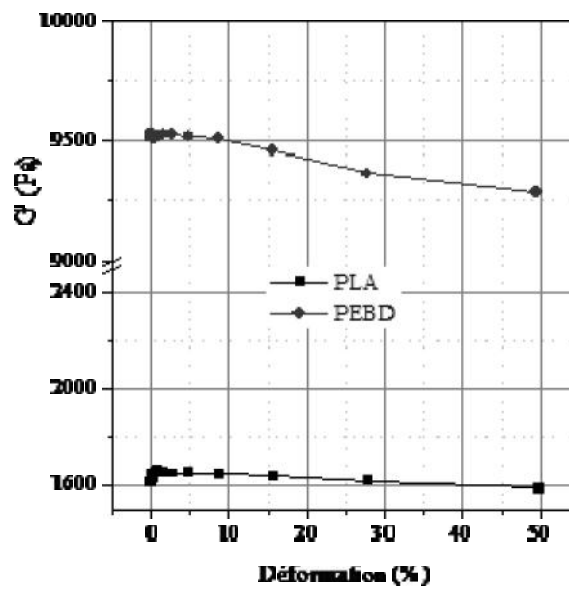


Figure III. 16: Domaine linéaire du PEBD et du PLA à 175 °C

### III.3.2.2 Propriétés viscoélastiques

Les résultats de l'étude rhéologique en régime dynamique sont illustrés dans les figures III.17, III.18 et III.19. Ces figures montrent, respectivement, le module de conservation, le module de perte et de la viscosité complexe des homopolymères et des mélanges en fonction de la fréquence angulaire, à 175 °C.

La figure III.17 montre que, pour toutes les compositions, le module de conservation augmente avec l'augmentation de la fréquence. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'aux faibles fréquences, les chaînes macromoléculaires peuvent se réorganiser, mais, au fur et à mesure que la fréquence augmente, elles auront moins de temps pour se relaxer [88]. Il peut être aussi noté que le PEBD pur possède un module de conservation beaucoup plus élevé que celui du PLA ce qui indique que le PEBD est beaucoup plus élastique que le PLA. Pour les mélanges, les valeurs du module de conservation augmentent avec l'augmentation de la teneur en PEBD mais elles se situent toujours entre celles des deux homopolymères. Ce résultat montre que les mélanges deviennent plus élastiques avec l'incorporation du PEBD. Cependant, les valeurs ont tendance à s'inverser à très haute fréquence où le PLA possède la valeur la plus élevée du module de conservation.

Le mélange contenant 20% en masse de PLA possède des valeurs élevées du module de conservation qui, à faibles fréquences ( $<1 \text{ s}^{-1}$ ), sont supérieures à celles du PEBD. Des études ont mentionné des observations similaires avec des mélanges de polymères ayant une morphologie gouttelettes/matrice. Les auteurs [89,90] ont attribué cette augmentation à la plus grande surface interfaciale de cette morphologie comparée à la morphologie co-continue, et à la tension interfaciale qui conduisent à une plus forte élasticité et par conséquent à un plus grand module de conservation.

L'évolution du module de perte (figure III.18) est similaire à celle du module de conservation pour les différentes formulations. Pour les faibles fréquences ( $<10 \text{ s}^{-1}$ ), le PEBD et les mélanges possèdent des modules de perte supérieurs à celui du PLA, cependant, pour des fréquences supérieures à  $10 \text{ s}^{-1}$ , l'inverse est observé où le PLA exhibe les valeurs les plus élevées.

A partir de ces résultats, il peut être également constaté que le module de perte est supérieur au module de conservation pour toutes les formulations (PEBD, PLA, les

mélanges), ainsi l'énergie dissipée est plus élevée que l'énergie conservée, surtout aux basses fréquences.

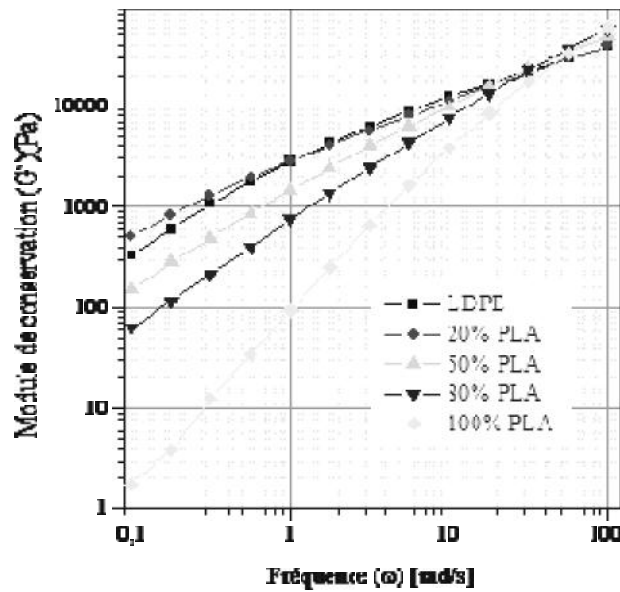


Figure III. 17: Variation du module de conservation en fonction de la fréquence pour le PEBD, PLA et les mélanges PEBD/PLA (T=175°C).

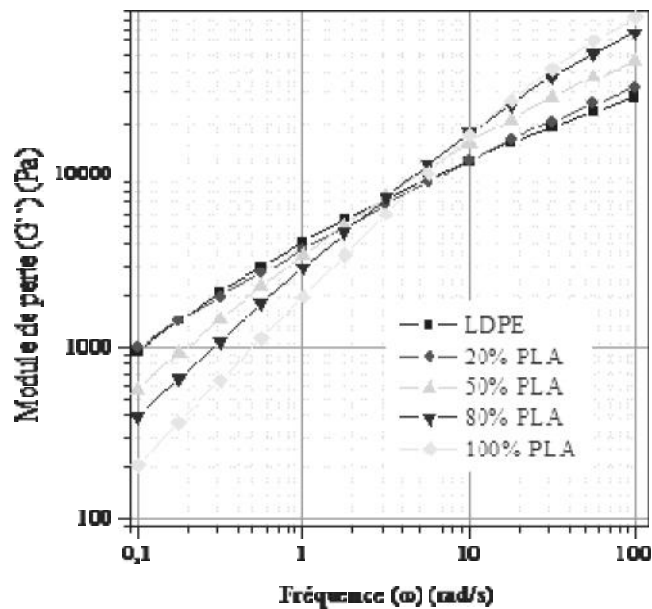
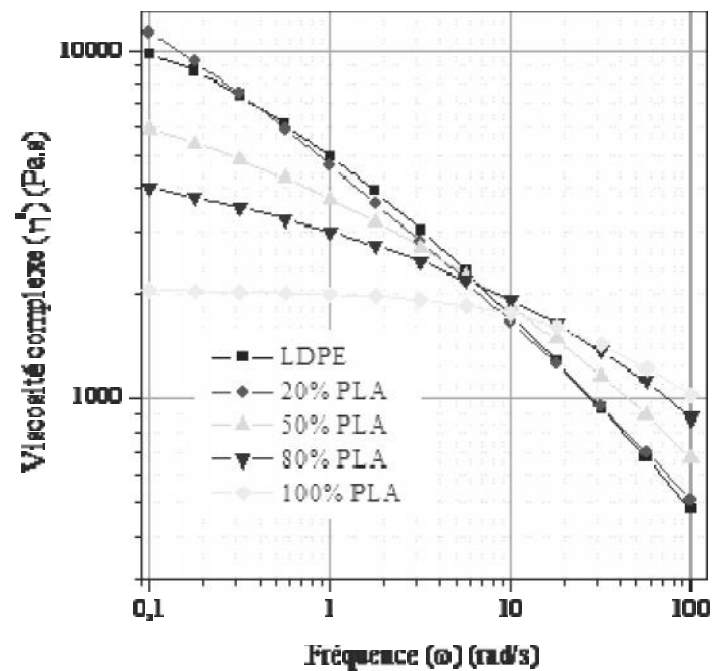


Figure III. 18: Variation du module de perte en fonction de la fréquence pour le PEBD, PLA et les mélanges PEBD/PLA (T=175°C).

La figure III.19 montre une diminution de la viscosité complexe avec l'augmentation de la fréquence pour toutes les compositions, indiquant un comportement rhéofluidifiant. Seul le PLA vierge possède un plateau newtonien alors que le PEBD et les mélanges PEBD/PLA ne présentent pas de tels plateaux et leurs viscosités varient selon une loi de puissance. Une variation similaire à celle du module de perte est observée pour la viscosité complexe: aux basses fréquences ( $<10 \text{ s}^{-1}$ ), le PEBD pur et les mélanges ont des viscosités plus élevées que celle du PLA pur, mais à des fréquences supérieures à  $10 \text{ s}^{-1}$ , le PLA est le plus visqueux.



**Figure III. 19:** Viscosité complexe des mélanges PEBD/PLA et les polymères parents en fonction de la fréquence ( $T=175^\circ\text{C}$ ).

### III.4 CARACTERISATION THERMIQUE DES MELANGES PEBD/PLA

#### III.4.1 Caractérisation des mélanges PEBD/PLA par AED (ou DSC) :

Les mesures calorimétriques ont été effectuées afin de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux telles que les températures de fusion ( $T_f$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que les enthalpies de fusion et de cristallisation.

Les thermogrammes DSC normalisés du PEBD, PLA et de leurs mélanges obtenus à une vitesse de 5°C/min sont illustrés dans les figures III.20 à III.24. Les thermogrammes obtenus à deux autres vitesses de balayage, 10 °C/min et 20 °C/min, sont représentés dans l'annexe 2.

Les caractéristiques thermiques des différentes compositions obtenues à partir des thermogrammes DSC enregistrés au cours du deuxième chauffage et au cours du refroidissement, pour les trois vitesses de balayage, sont regroupées dans les tableaux III.5 et III.6.

##### *III.4.1.1 Comportement des matériaux durant le refroidissement*

Le thermogramme DSC obtenu au cours du cycle de refroidissement du polyéthylène basse densité (figure III.20) montre un pic exothermique bien étroit situé à 98,60°C (sommet du pic) qui est relié à la cristallisation du matériau fondu. La même allure de la courbe est obtenue pour les deux autres vitesses mais le pic de cristallisation apparaît vers des températures plus basses (96 °C et 94°C). Ces résultats indiquent que le polymère a tendance à cristalliser aux températures élevées lorsqu'il est refroidi à faible vitesse.

L'aire des pics, qui représente l'enthalpie de cristallisation ( $H_c$ ), diminue lorsque la vitesse de balayage augmente reflétant une diminution dans la cristallinité de ce matériau. Il est généralement admis que les faibles vitesses de cristallisation permettent aux chaînes macromoléculaires d'adopter des configurations favorables à la formation de cristallites ce qui conduit à un plus grand taux de cristallinité et par conséquent à une plus grande chaleur de fusion [91].

Le comportement du poly(acide lactique) au cours du refroidissement, montré sur la figure III.21, est différent de celui du polyéthylène et dépend fortement de la vitesse de balayage. Les thermogrammes DSC obtenus pour les vitesses 5°C/min et 10°C/min montrent un large pic exothermique dont le sommet est situé, respectivement, à 120,69 °C et à 95,63°C. Cependant, à vitesse de refroidissement élevée (20°C/min), le PLA ne montre aucun pic qui

indique sa cristallisation. Hu et coll. [92] ont obtenu des résultats similaires pour les vitesses de 5°C/min et 10°C/min, mais avec des températures  $T_c$  inférieures à celles obtenues dans le présent travail. Cependant, pour une vitesse de balayage de 20°C/min, leur résultat est différent où le thermogramme qu'ils ont obtenu présente un faible pic exothermique correspondant à la cristallisation du PLA.

Les courbes DSC obtenues pour les mélanges PEBD/PLA lors du cycle de refroidissement (figures III.22-24) sont toutes semblables à celle du polyéthylène pur où un seul pic correspondant à la cristallisation du PEBD apparaît. Sur toutes les courbes, la position du pic varie en fonction de la vitesse de refroidissement alors que l'aire de ce pic, qui représente l'enthalpie de cristallisation du PEBD, diminue lorsque la concentration du PLA augmente. Cependant, pour une même vitesse de balayage, la position du pic ne dépend pas de la composition du mélange et reste pratiquement constante. Sur ces thermogrammes, la cristallisation du poly(acide lactique) ne se manifeste pas clairement même pour la plus faible vitesse de refroidissement.

#### *III.4.1.2 Comportement des matériaux durant le chauffage*

Les thermogrammes DSC du polyéthylène basse densité obtenus durant l'étape de chauffe montrent, pour les trois vitesses utilisées, des courbes de même allure. Chaque courbe ne contient qu'un seul large pic endothermique dont la température du sommet reste quasi-constante (108 °C-111 °C). L'aire des pics, qui représente l'enthalpie de fusion ( $H_f$ ) des parties cristallines, diminue lorsque la vitesse de balayage augmente indiquant une diminution dans la cristallinité de ce matériau.

Contrairement aux thermogrammes DSC du PEBD pur, ceux du poly(acide lactique) pur changent d'allure lorsque la vitesse de chauffage change. A une vitesse de 5°C/min, le PLA pur exhibe une transition vitreuse vers 60,0 °C qui se déplace vers les hautes températures (64°C) lorsque la vitesse de chauffe augmente à 20°C/min. Cette température ne varie pas avec le taux du PLA dans le mélange ce qui reflète l'incompatibilité des composants.

Un autre phénomène est observé pour le PLA, c'est la cristallisation froide qui a lieu à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. Ce procédé de cristallisation à froid peut provenir de la réorganisation des régions amorphes en structure cristalline plus ordonnée [93]. Cette observation a été faite par plusieurs auteurs pour le

polylactide [92; 94-96] ainsi que pour d'autres polyesters aliphatiques tel que le poly(éthylène téréphtalate) [97,98]. La température à laquelle se produit cette cristallisation est affectée par la vitesse de balayage où elle augmente de 94,83 °C à 113,45 °C lorsque la vitesse de chauffage augmente de 5°C à 20°C. Pour une vitesse de 10°C/min, les résultats obtenus sont très proches de ceux mentionnés par Correlo et coll. [95] où le PLA présente une transition vitreuse à 62,0 °C et une cristallisation froide à 107 °C.

Pour les mélanges PEBD/PLA, leurs courbes DSC obtenues durant le chauffage (figures III.22-24) montrent deux pics endothermiques distincts. Le premier pic est situé aux environs de 110°C, attribué au polyéthylène, alors que le second, relatif au poly(acide lactique), apparaît vers 168°C. D'après les données présentées dans les tableaux III.5 et III.6, il peut être constaté que, dans tous les cas, les températures de fusion du PEBD et du PLA ne varient que très peu en fonction de la composition du mélange.

Puisque la température de fusion ( $T_f$ ) est directement liée à la taille des domaines cristallins des différentes phases présentes dans le mélange [49], il peut être conclu que la cristallisation, et par conséquent la taille des domaines cristallins, du polyéthylène ne sont pas affectées par la présence du polylactide et vice-versa. Des résultats semblables sont obtenus pour les deux autres vitesses (10°C/min et 20°C/min) (voir annexe 2).

Certains thermogrammes montrent soit deux pics endothermes de fusion pour le PLA ou la présence d'un épaulement dans la zone de fusion de celui-ci. D'après la littérature, trois explications ont été données à cette double fusion: (i) Yasuniwa et coll. [99] et Lorenzo [100] l'ont attribué aux changements ayant lieu dans la structure cristalline entre la forme *'* (*pseudo-orthorhombique*) et la forme *(orthorhombique)* du PLA qui se produit dans l'intervalle de température de 155-165°C ; (ii) Mustapa et coll. [101] ont lié ce processus à l'existence de deux structures cristallines différentes; la forme *(orthorhombique)* qui fond à température élevée et la forme *'* (*pseudo-orthorhombique*), caractérisée par des cristaux imparfaits, qui fond à température plus basse dans la plage de température de fusion ; (iii) Cai et coll. [102] et Fukushima et coll. [96] attribuent le pic de fusion à basse température aux cristallites primaires formées à la température de cristallisation ( $T_c$ ) au cours du refroidissement, alors qu'ils attribuent le pic de fusion à haute température aux empilements des lamelles qui sont relativement parfaits et qui résultent de la cristallisation au cours du chauffage.



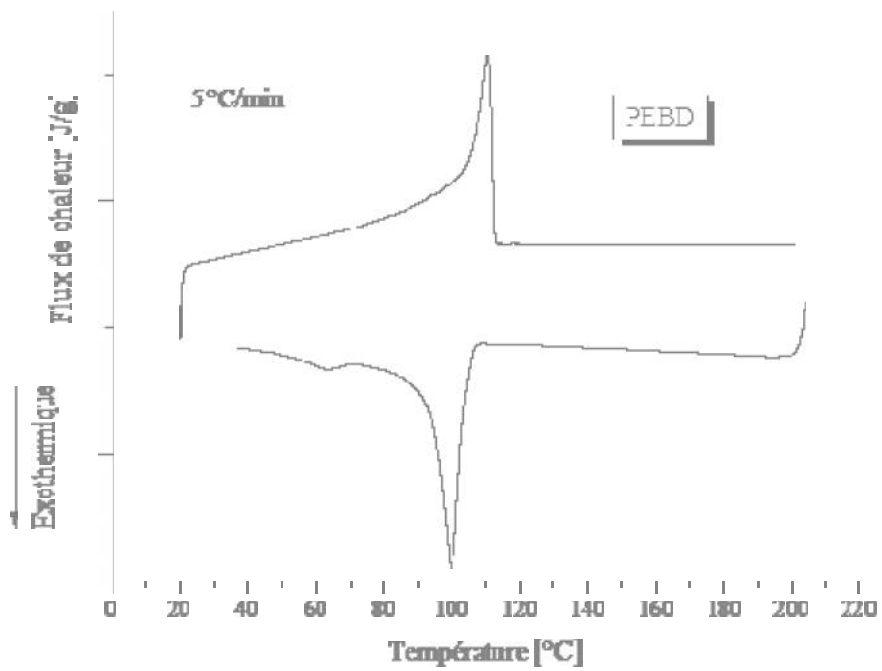


Figure III. 20: Thermogramme DSC du PEBD à une vitesse de chauffe de 5°C/min

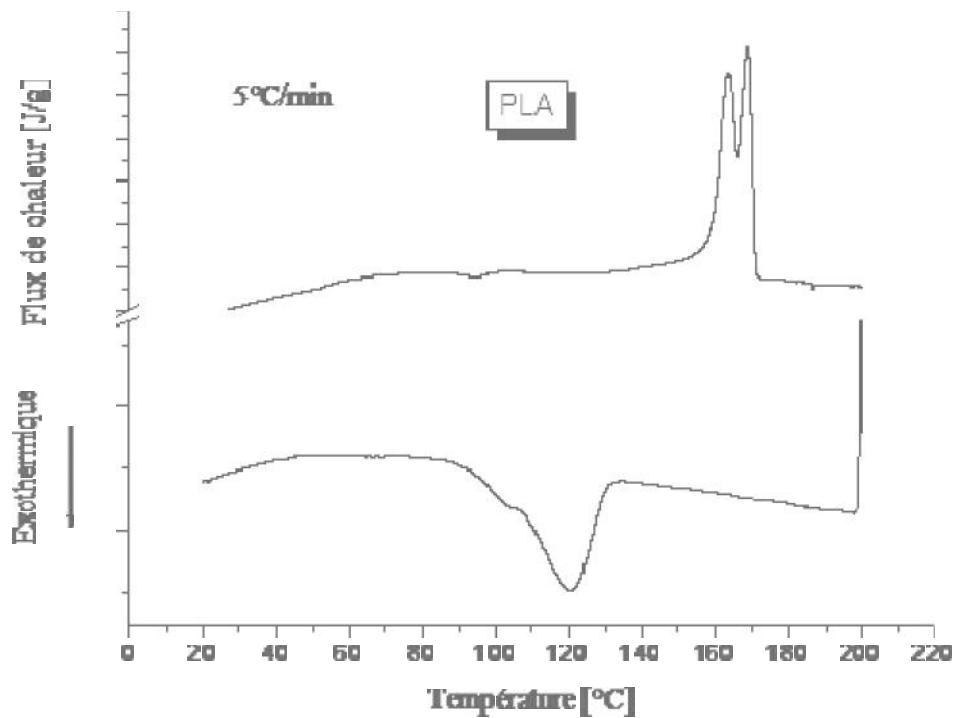
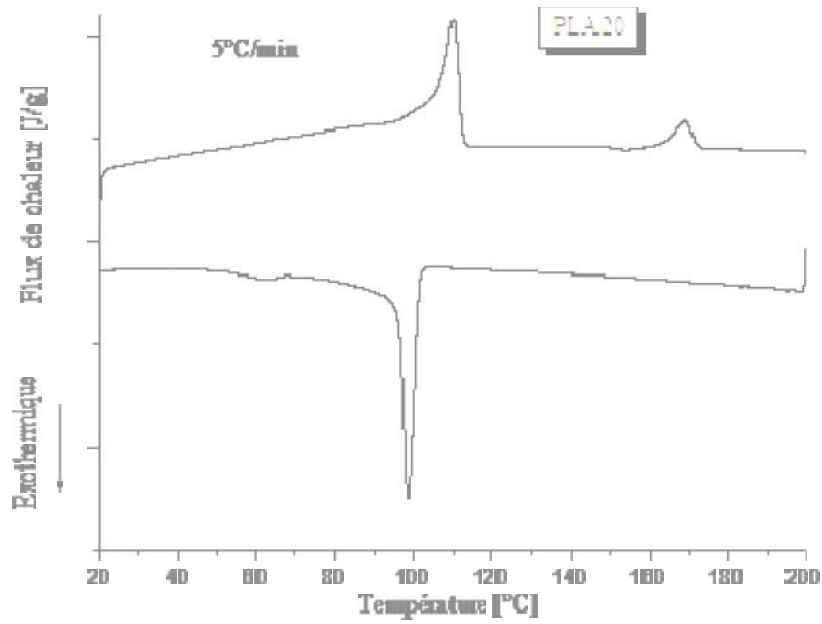
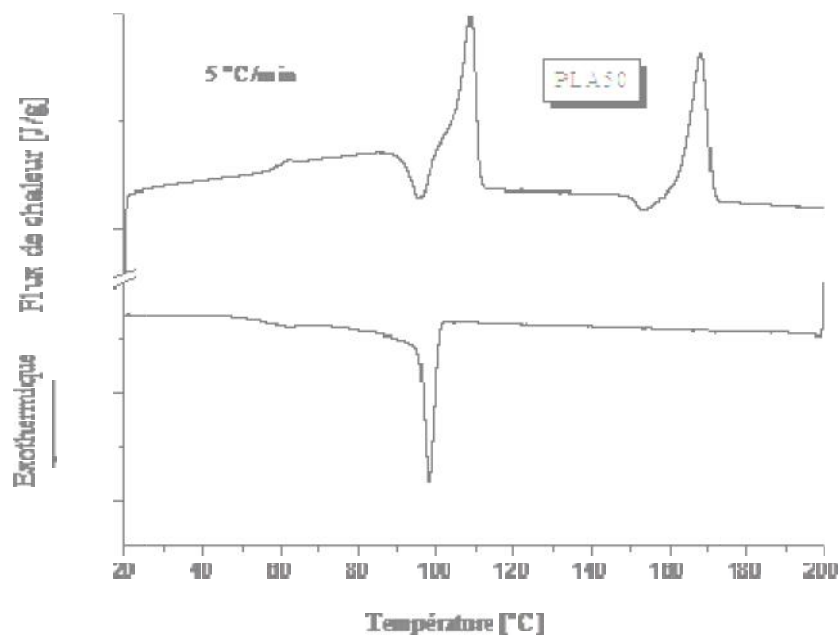


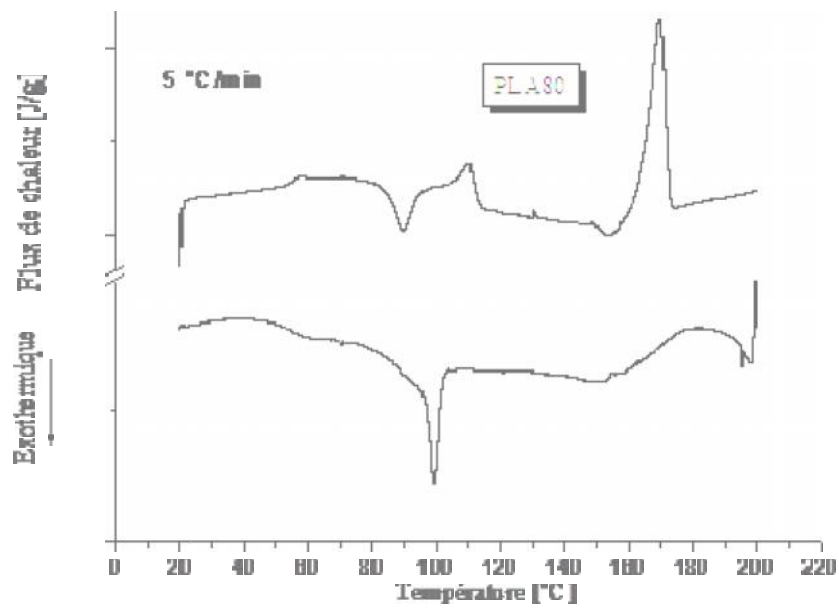
Figure III. 21: Thermogrammes DSC du PLA à une vitesse de chauffe de 5°C/min



**Figure III. 22:** Thermogramme DSC du mélange 80/20 (PEBD/PLA) à une vitesse de chauffe de 5°C/min



**Figure III. 23:** Thermogramme DSC du mélange 50/50 (PEBD/PLA) à une vitesse de chauffe de 5°C/min



**Figure III. 24:** Thermogramme DSC du mélange 20/80 (PEBD/PLA) à une vitesse de chauffe de 5°C/min

Les figures montrent aussi que le pic exothermique correspondant à la cristallisation froide du PLA apparaît pour les mélanges riches en PLA (50% et 80%) mais sa température se déplace vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente. Cependant, pour le mélange riche en PEBD, ce pic interfère avec le pic de fusion du polyéthylène.

**Tableau III. 4: Températures caractéristiques du PEBD dans les mélanges PEBD/PLA obtenues à partir des thermogrammes DSC**

<b>PEBD</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>T (°C)</b>
<b>5°C/min</b>			
100/0	110,03	98,6	61,84
80/20	109,96	98,53	62,63
60/40	109,37	98,68	61,78
50/50	108,84	98,1	62,59
40/60	110,1	98,45	61,38
20/80	110,22	99,16	61,63
0/100	/	/	/
<b>10°C/min</b>			
100/0	108,24	95,68	58,83
80/20	108,92	95,16	58,66
60/40	108,6	94,97	57,51
50/50	109,6	95,64	59,15
40/60	109,78	95,63	59,97
20/80	109,91	95,46	59,97
0/100	/	/	/
<b>20°C/min</b>			
100/0	111,6	94	58,51
80/20	109,76	93,96	59,63
60/40	109,17	94,29	58,81
50/50	108,58	93,96	59,51
40/60	110,7	93,61	60,01
20/80	113,94	95,14	59,86
0/100	/	/	/

**Tableau III. 5: Caractéristiques thermiques du PLA dans les mélanges PEBD/PLA obtenues à partir des thermogrammes DSC**

	$T_f$ (°C)	$T_g$ (°C)	$T_{c1}$ (°C)*	$T_{c2}$ (°C)**
<b>5°C/min</b>				
100/0	/	/	/	/
80/20	168,93	61,91	/	/
60/40	168,22	61,02	/	/
50/50	168,19	60,15	95,89	/
40/60	169,83	61,91	98,42	/
20/80	169,82	61,78	97,89	/
0/100	163,62	60,03	94,83	120,69
	168,74			
<b>10°C/min</b>				
100/0	/	/	/	/
80/20	168,3	60,24	/	/
60/40	168,97	61,16	97,21	/
50/50	171,13	61,08	103,23	/
40/60	171,65	60,31	103,75	/
20/80	170,47	60,31	102,74	/
0/100	171,81	60,1	108,11	95,63
<b>20°C/min</b>				
100/0	/	/	/	/
80/20	168,98	64,95	/	
60/40	168,11	62,47	114,2	/
50/50	164,54	63,2	116,63	/
	168,9			
40/60	167,36	64,77	119,12	/
20/80	170,19	64,91	107,72	/
0/100	168,14	63,21	113,45	/

\* $T_{c1}$  (°C): Température de la cristallisation froide du PLA lors du chauffage

\*\* $T_{c2}$  (°C): Température de cristallisation du PLA lors du refroidissement

### III.4.2 Caractérisation des mélanges PEBD/PLA par DMTA

Les tests de DMTA (Analyse ThermoMécanique Dynamique) sont très utiles pour évaluer les propriétés viscoélastiques ainsi que d'autres caractéristiques telles que la rigidité et ses variations avec la température, le degré de cristallinité, etc. [103]. Les variations du module de conservation ( $E'$ ), du module de perte ( $E''$ ) et de la tangente de l'angle de perte (amortissement) en fonction de la température, obtenues par DMTA pour les mélanges PEBD/PLA, sont présentées dans les figures III.25, III.26 et III.27, respectivement. Le module de conservation ( $E'$ ) décrit l'énergie élastique emmagasinée qui peut être restituée ultérieurement alors que le module de perte ( $E''$ ) décrit l'énergie dissipée au cours de l'écoulement visqueux.

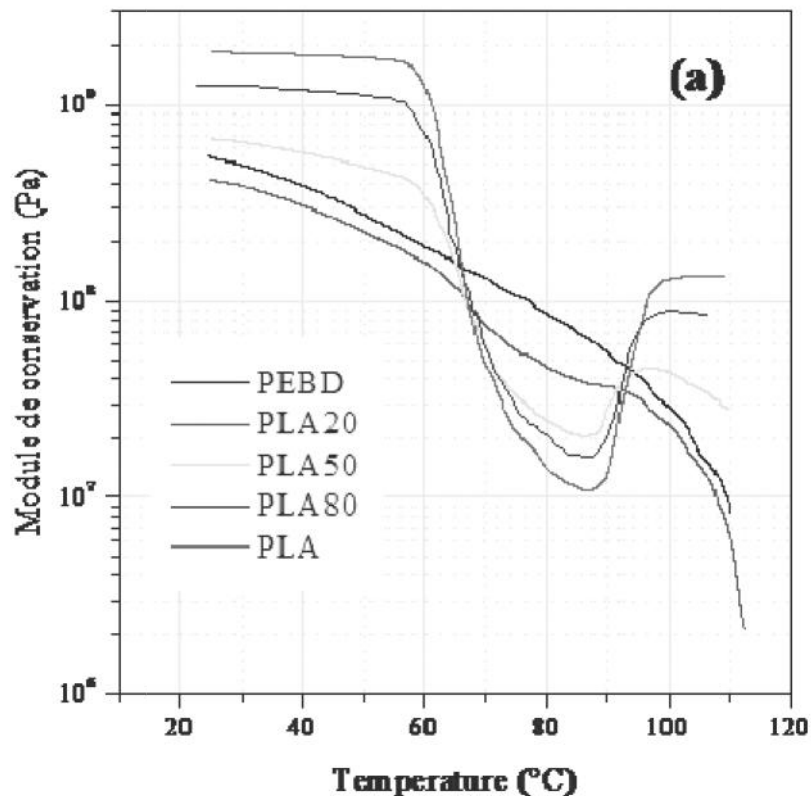
La figure III.25 révèle une chute très importante dans le module de conservation du poly(acide lactique) et des différents mélanges autour de 70 °C. Cette chute est accompagnée par l'apparition de maxima dans le module de perte et dans  $\tan \delta$ , comme le montrent les figures III.26 et III.27, respectivement. Ces changements dans les courbes peuvent être associés au processus de la relaxation qui est liée à la transition vitreuse de la phase amorphe du PLA [104]. En plus, le module de conservation ( $E'$ ) et le module de perte ( $E''$ ) du PEBD pur et du mélange contenant 20% en PLA présente une diminution brusque et considérable autour de 100 °C qui peut être attribuée à la fusion de la phase cristalline du PEBD. Pour les mélanges 50/50 et 20/80 PEBD/PLA, cette diminution de la rigidité est compensée par le renforcement due à la présence de la phase cristalline du PLA.

Les différentes courbes peuvent fournir des informations sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), soit à partir de la valeur du pic de la tangente de perte, la valeur du pic du module de perte ou du début de la chute du module de conservation [23]. Ainsi, en utilisant la figure III.27, il peut être constaté que la température de transition vitreuse du PLA apparait au environ de 67 °C alors que celles des mélanges varient entre 68,4 °C et 66,4 °C. Les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLA ainsi déterminées ne dépendent pas de la composition du mélange puisqu'aucun changement considérable dans sa position n'a été observé, ce qui indique que ce mélange n'est pas miscible.

Avant la transition vitreuse du PLA, c'est à dire à l'état vitreux, le module de conservation du PEBD et ceux des mélanges (figure III.25) sont plus faibles que celui du PLA. Pour les mélanges, ce module diminue avec l'augmentation de la teneur en PEBD, ce

qui peut indiquer un faible effet de plastification de la phase amorphe du PLA par le PEBD puisque celui-ci est à l'état caoutchouteux.

Les figures III.25 et III.26 montrent aussi que lorsque la température augmente de 87 °C à 100 °C, une augmentation dans les modules de conservation et de perte du PLA pur et des mélanges est observée, ce qui reflète une augmentation dans la rigidité de ces matériaux. Des observations similaires ont été faites par Pluta [105], Pluta et coll. [106] et Ren et coll. [104] et qui ont été attribuées au phénomène de la cristallisation froide qui a lieu dans la phase du PLA. Cette cristallisation peut être expliquée par le fait que lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les chaînes macromoléculaires acquièrent une mobilité suffisante pour qu'elles se réorganisent en cristallites, ce qui provoque une augmentation importante dans le module de conservation et dans le module perte [107].



**Figure III. 25:** Modules de conservation du PEBD, PLA et leurs mélanges obtenus par DMTA

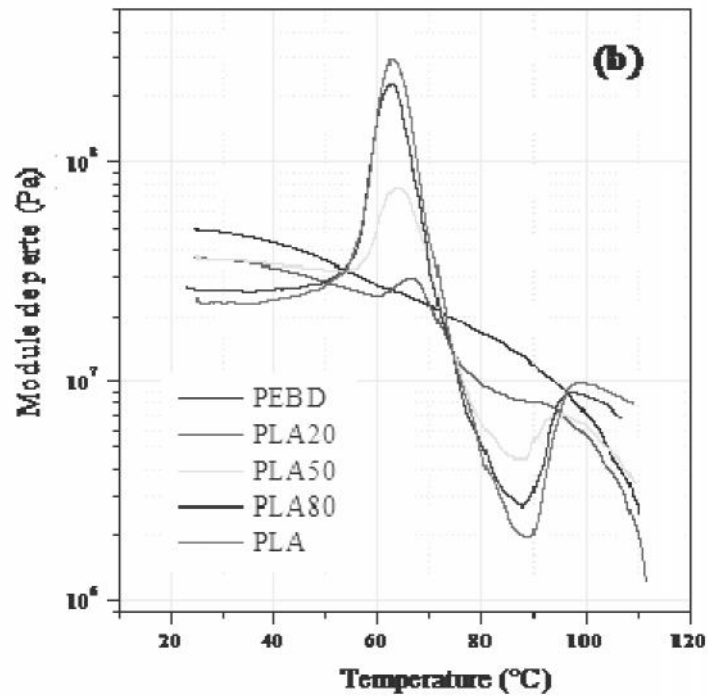


Figure III. 26: Modules de perte du PEBD, PLA et leurs mélanges obtenus par DMTA

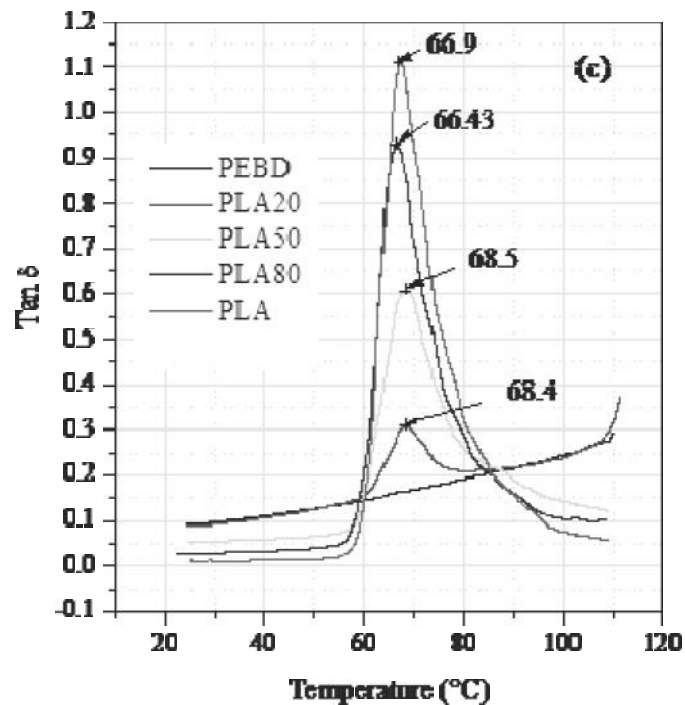


Figure III. 27: Facteur de perte ( $\tan \delta$ ) de PEBD, PLA et leurs mélanges obtenus par DMTA



### III.4.3 Caractérisation des mélanges PEBD/PLA par thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la technique thermique la plus utilisée pour mesurer les changements de masse d'un matériau en fonction de la température ou de temps sous une atmosphère contrôlée [108]. La bonne connaissance de la dégradation et du mode de décomposition sous l'influence de la chaleur est fortement recommandée afin d'optimiser les procédés de transformation.

Les figures III.28 et III.29 illustrent, respectivement, les courbes de la décomposition thermique (TG) et les courbes de leurs dérivés du premier ordre (DTG), pour le PEBD, PLA et leurs mélanges. Les températures caractéristiques les plus importantes des différents matériaux sont résumées dans le tableau III.7. Des informations intéressantes peuvent être obtenues à partir des thermogrammes ATG, qui sont liées à la stabilité thermique, telles que:  $T_5$ ,  $T_{50}$  et  $T_{95}$ .

La figure III.28 montre que toutes les courbes ATG possèdent un plateau, où aucun changement dans la masse n'est observé, suivi d'une chute brusque de la masse de l'échantillon qui indique le début de la dégradation thermique des matériaux.

Sur la même figure, la perte de masse du PEBD et du PLA a eu lieu en une seule étape régulière, pour atteindre vers la fin de très faibles masses qui sont de l'ordre de 0,83% pour le polyéthylène et 1,39% pour le poly(acide lactique). Ces résultats sont confirmés dans la figure III.29 par la présence d'un seul pic dans les courbes DTG correspondantes. Le pic du polyéthylène correspond à une température de 473,67 °C alors que celui du PLA correspond à 373,15 °C, comme le montre le tableau III.7. Ces résultats sont très proches de ceux signalés par Li et coll. [109] et Grisa et coll. [110] pour le polyéthylène et par Shi et coll. [111] et Chen et coll. [112] pour le poly(acide lactique).

En examinant les résultats du tableau III.7, il peut être remarqué que le polyéthylène basse densité se montre plus stable que le poly(acide lactique) où la différence entre les températures correspondantes au début de leur dégradation est d'environ 83 °C ( $T_{5(\text{PEBD})} = 420,32$  °C,  $T_{5(\text{PLA})} = 337,41$  °C). D'autre part, la décomposition du PEBD a lieu sur un intervalle de température de 68 °C, qui est plus grand que celui du PLA (46,26 °C), ce qui indique que la réaction de décomposition du PLA est plus rapide que celle du PEBD. En plus, aux températures de décomposition maximales des deux polymères, correspondantes aux pics des DTG, la dégradation thermique du PLA aboutit à une plus grande perte de masse (70,74%) que le PEBD (67,711%).

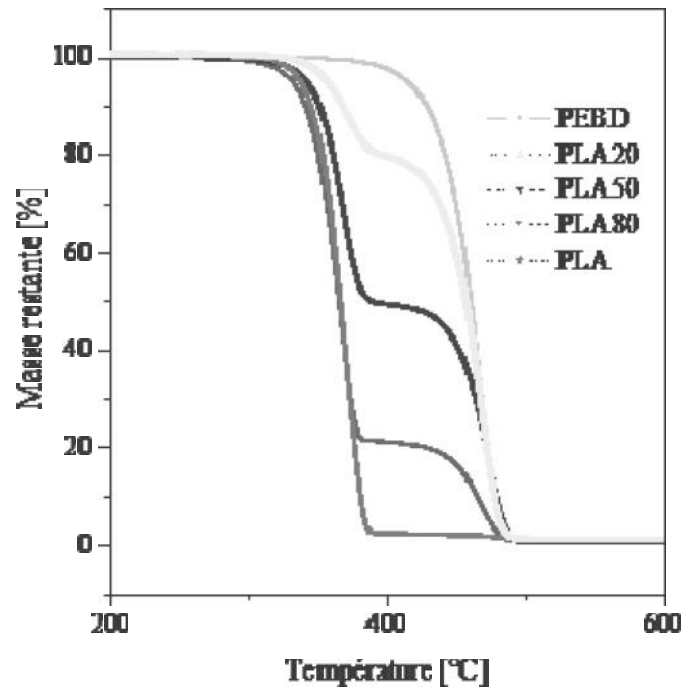


Figure III. 28: Thermogrammes ATG du PEBD, PLA et de leurs mélanges

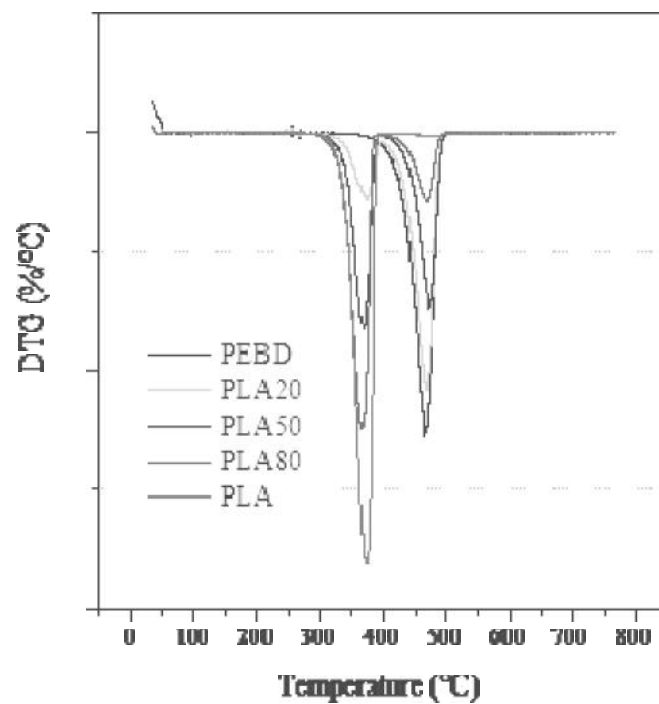


Figure III. 29: Courbes DTG du PEBD, PLA et de leurs mélanges

D'après la littérature [76,109,113,], la dégradation thermique du polyéthylène se produit par un clivage aléatoire des chaînes et suit un mécanisme radicalaire. Les principaux produits de la pyrolyse sont des séries homologues d'alcènes, d'alcanes et des diènes [114]. Cependant, la dégradation thermique du polylactide est plus complexe. Kopinke et coll. [115] ont suggéré que la dégradation à des températures supérieures à 200 °C comprend des réactions de trans-estérification intramoléculaires, qui conduisent à la formation des lactides et des oligomères cycliques, des réactions de cis-élimination, qui conduisent à la formation d'acide acrylique et d'oligomères acryliques, ainsi que des et fragmentations qui conduisent à l'acétaldéhyde et au dioxyde de carbone. L'étude de la dégradation thermique du PLA par le couplage ATG-FTIR effectuée par Zou et coll. [116], confirment la présence d'aldéhyde, de lactide ou d'oligomères cycliques, de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), du monoxyde de carbone et d'eau.

Concernant les mélanges PEBD/PLA, les courbes thermogravimétriques démontrent, pour toutes les compositions, un processus de dégradation en deux étapes, confirmé par les courbes gravimétriques différentielles (DTG) (figure III.29) par la présence de deux pics distincts. La température du premier pic de décomposition se trouve à proximité du pic du PLA pur alors que le deuxième pic est proche de celui du polyéthylène pur. Ainsi, la perte de masse initiale du mélange PEBD/PLA est principalement due à la décomposition du PLA tandis que la deuxième étape de dégradation thermique est due à la décomposition du PEBD. De telles constatations ont été faites au cours de la dégradation thermique du mélange PLLA/PEBDL (20/80) étudié par Omura et coll. [117], et du mélange PEBD/cellulose (50/50) étudié par Li et coll. [110]. Ces auteurs suggèrent que la dégradation thermique de chaque composant des mélanges étudiés se fait indépendamment, c'est-à-dire qu'elle n'est pas vraiment affectée par la présence de l'autre composant.

Les quantités négligeables des masses résiduelles à 600 °C (tableau III.7), obtenues après la seconde étape de la décomposition, indiquent une dégradation complète des matériaux, quoique le résidu au-delà de 600 °C augmente avec l'augmentation de la teneur en PLA.

Selon le tableau III.7, la température de début de la dégradation thermique, la température de demi-vie, la température de la fin de la dégradation thermique et la température au maximum de dégradation varient avec la variation du taux de polylactide dans les mélanges.

Tableau III. 6: Résultats de l'analyse ATG du PEBD, PLA et leurs mélanges.

	<b>T<sub>5%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>10%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>50%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>95%</sub></b> (°C)	<b>T<sub>max</sub> (°C)</b>		<b>T</b>	<b>p (%)</b>		<b>R<sub>600</sub></b> (%)
					<b>PLA peak</b>	<b>PEBD peak</b>		<b>PLA</b>	<b>PEBD</b>	
<b>PEBD</b>	420,317	434,405	466,515	488,402	/	473,667	68,085	/	67,711	0,828
<b>PLA20</b>	357,21	368,42	456,98	481,77	374,245	470,967	124,56	13,146	78,163	0,867
<b>PLA50</b>	342,162	351,03	390,02	483,37	368,198	471,565	141,208	31,693	80,328	0,968
<b>PLA80</b>	331,93	341,07	365,28	473,98	365,888	468,529	142,05	51,456	91,997	1,317
<b>PLA</b>	337,41	344,89	365,88	383,67	373,153	/	46,26	70,737	/	1,386

p (%):taux maximum de décomposition;  $T = T_{95\%} - T_{5\%}$

# CHAPITRE IV

---

## PROPRIETES DES MELANGES

### PEBD/EGMA/PLA

---

### IV.1 Choix du mélange 60/40 PEBD/PLA

Les mélanges de polymères ayant une structure co-continue sont d'un intérêt particulier pour de nombreuses applications [50]. D'amples travaux ont été réalisés dans ce domaine, principalement sur les mélanges de polymères thermodurcissables, cependant les thermoplastiques n'ont été que peu étudiés.

Quoique l'objectif initial durant les deux dernières décennies fût purement académique, afin de comprendre le mécanisme de formation de la structure co-continue ainsi que sa caractérisation, les industriels ont pris avantage de ce type de morphologie pour développer de nouvelles applications sophistiquées [118]. De nombreuses applications ont été ainsi développées en utilisant ces mélanges de polymères, telles que la séparation et la filtration (membranes et polymères poreux), les applications médicales et biomédicales (libération contrôlée de médicaments, ophtalmologie et ingénierie tissulaire), les matériaux conducteurs et semi-conducteurs, les applications automobiles, l'isolation et l'industrie d'adhésif, etc. [118-123].

Afin d'exploiter les avantages de la morphologie co-continue, la composition contenant 60% en PEBD et 40% en PLA, qui possède une structure co-continue, a été choisie pour la deuxième partie du présent travail. Cependant, ce mélange étant immiscible, l'utilisation d'une méthode de compatibilisation efficace s'avère nécessaire. A cet effet, le procédé de « compatibilisation réactive » a été adopté en choisissant comme compatibilisant le copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle). Les copolymères contenant des méthacrylates de glycidyle (GMA) sont souvent utilisés comme « compatibilisants réactifs » dans les mélanges de polyesters [44,124]. Le copolymère peut ainsi former une troisième phase entre les deux polymères et améliorer l'adhérence interfaciale.

### IV.2 Interactions dans les mélanges PEBD/EGMA/PLA

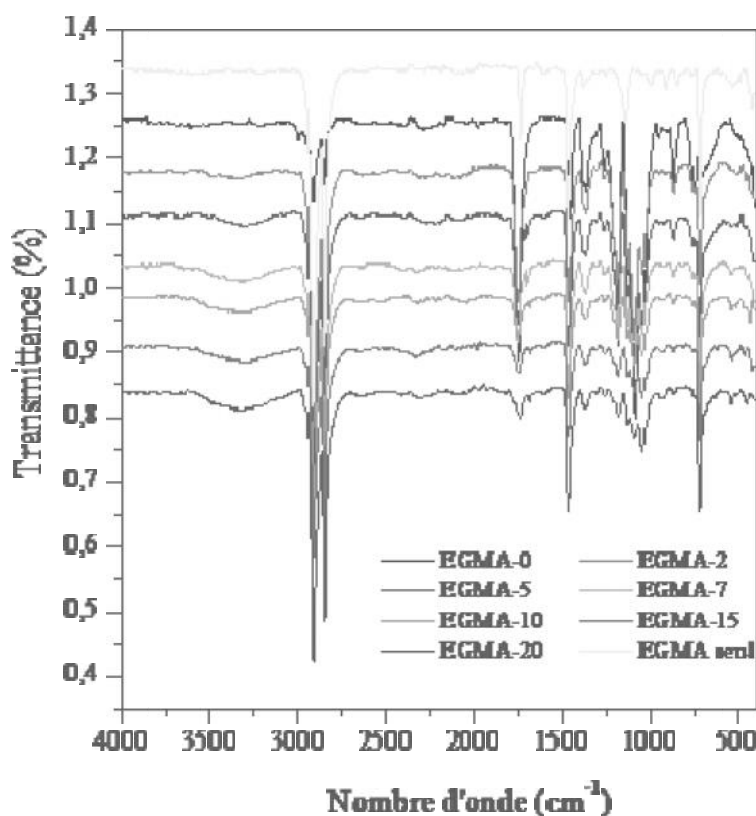
Les interactions entre les constituants du mélange PEBD/PLA compatibilisés avec du EGMA peuvent être mises en évidence par spectroscopie infrarouge. Les spectres des mélanges PEBD/PLA (60/40), contenant différentes concentrations du copolymère EGMA, obtenus par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sont présentés dans la figure IV.1. Le spectre du copolymère (éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (figure IV.1.a) montre la présence des bandes correspondantes au groupement époxyde, positionnées à 997

$\text{cm}^{-1}$ ,  $910 \text{ cm}^{-1}$  et  $847 \text{ cm}^{-1}$ , une bande relative au groupement C=O à  $1734 \text{ cm}^{-1}$ , en plus des bandes caractéristiques du polyéthylène.

Les spectres des mélanges compatibilisés (figure IV.1.c, d et e) montrent plusieurs changements, les plus importants étant:

- (i) La disparition des bandes caractéristiques du copolymère EGMA ( $998$ ,  $910$  et  $849 \text{ cm}^{-1}$ );
- (ii) La réduction de l'intensité de la bande du groupement carbonyle ( $1734 \text{ cm}^{-1}$ ) lorsque la quantité de l'agent compatibilisant augmente;
- (iii) L'apparition d'une nouvelle bande dans la région de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée à des groupes hydroxyle liés (OH).

Tous ces changements confirment l'existence d'interactions entre les fonctions époxydes des groupements méthacrylate de glycidyle (GMA) du compatibilisant et les groupes fonctionnels (hydroxyle et acide carboxylique) du poly(acide lactique), ce qui conduit à une bonne compatibilité dans le mélange.



**Figure IV. 1:** Spectres IRTF des mélanges PEBD/EGMA/PLA

En plus, les spectres des mélanges compatibilisés montrent un déplacement des bandes carbonyle de  $1747\text{ cm}^{-1}$  à  $1730\text{ cm}^{-1}$  qui peut être dû à l'existence des liaisons hydrogène.

La diminution des intensités des bandes caractéristiques du compatibilisant ou des groupements fonctionnels de l'un des deux polymères du mélange a été aussi prise comme indication de compatibilisation par certains auteurs [125-127]. Par exemple, Castillo-Ortega et coll. [125], qui ont compatibilisé le mélange PEBD/chitosane avec le copolymère (éthylène-acide acrylique), ont noté une diminution des bandes caractéristiques des fonctions amides du chitosane lorsque la concentration en copolymère augmente et l'ont attribué à l'existence d'interactions entre les groupes amino du chitosane et les molécules du copolymère.

### IV.3 Mécanisme réactionnel de la compatibilisation

D'après la littérature [44,124,127, 128], les principales réactions chimiques impliquées dans le processus de la compatibilisation réactive au sein du mélange PEBD/EGMA/PLA peuvent être celles des groupes époxydes du copolymère EGMA avec les groupes acide carboxylique et/ou hydroxyle terminaux du poly(acide lactique). Elles peuvent être exprimées comme suit:



(1) Réaction avec le groupe carboxyle



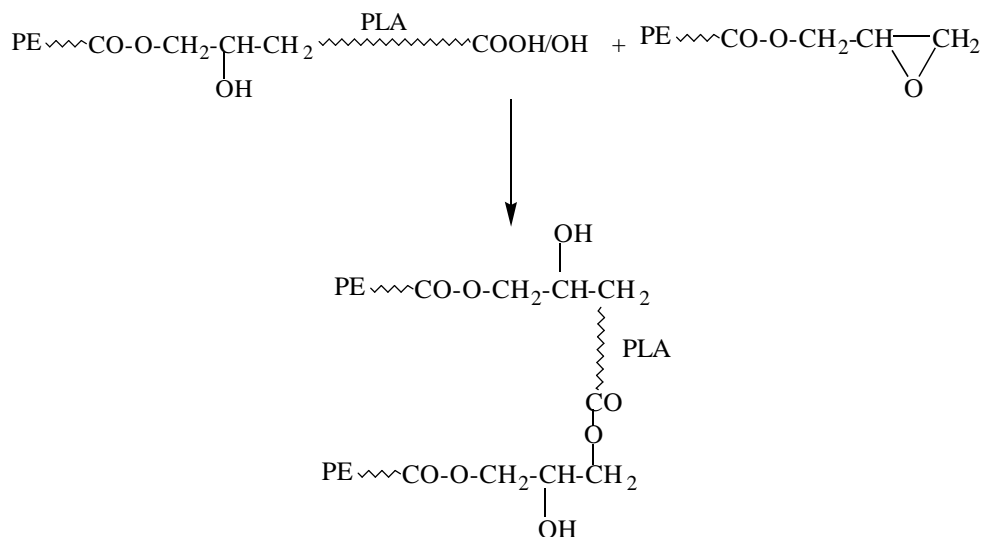
(2) Réaction avec le groupe hydroxyle

**Figure IV.2:** Réactions possibles durant la compatibilisation du mélange PEBD/PLA avec l'EGMA



Ces réactions peuvent aboutir à la formation de liaisons entre les chaînes du poly(acide lactique) et les chaînes du copolymère EGMA ce qui conduit à création d'un nouveau copolymère PLA-EGMA au niveau de l'interface. Ce nouveau copolymère garantira une compatibilisation efficace du système ternaire PEBD/EGMA/PLA et par conséquent des propriétés mécaniques meilleures.

Vu le grand nombre de groupements fonctionnels dans le système ternaire (bifonctionnalité du polylactide et les époxydes de l'EGMA), d'autres réactions sont possibles entre le PLA, le copolymère EGMA et le nouveau copolymère PLA-EGMA pouvant conduire à une réticulation du système. Un exemple est donné dans la figure IV.3.



**Figure IV. 3:** Réactions de réticulation possibles durant la compatibilisation du mélange PEBD/PLA avec l'EGMA

#### IV.4 Morphologie des mélanges PEBD/EGMA/PLA

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) pour le mélange 60/40 (PEBD/PLA) seul et avec les différentes concentrations en EGMA sont représentées sur les figures IV.4 et IV.5. Ces images montrent l'effet de l'addition de l'agent compatibilisant sur la morphologie du mélange 60/40 (PEBD/PLA).

A partir des micrographies des figures IV.4.a-IV.4.g, il peut être observé que la forme et la taille apparente des phases changent constamment. L'agent compatibilisant a tendance à réduire les domaines co-continus menant à une structure beaucoup plus fine des mélanges

compatibilisés que celle du mélange non compatibilisé. Cela indique que le compatibilisant, étant localisé à l'interface, avait retardé la coalescence de la phase dispersée. Cependant, cet effet est plus marqué pour le taux de 20 phr de l'EGMA où de plus en plus de gouttelettes sont perceptibles dans la matrice.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet des copolymères à bloc sur les régions de co-continuité dans les mélanges de polymères. Par exemple, pour les mélanges polyamide 6/poly(méthacrylate de méthyle) (PA-6/PMMA), polystyrène/polyéthylène haute densité (PS/PEHD), le polystyrène/poly(méthacrylate de méthyle) (PS/PMMA), polyéthylène basse densité/poly(méthacrylate de méthyl) (PEBD/PMMA) et le polypropylène/polyéthylène basse densité (PP/PEBD) [50, 129-133], l'addition d'un copolymère séquencé provoque un rétrécissement des régions co-continues. Ce rétrécissement a été attribué à l'effet du copolymère sur la coalescence de domaines qui favorisent la formation de morphologies de gouttelettes plus que des morphologies co-continues.

Cependant, le manque de techniques appropriées permettant la mesure exacte de la taille des domaines co-continus et leur distribution dans les mélanges a été un obstacle face aux études approfondies des microstructures de ces régions, contrairement aux morphologies gouttelettes/matrice pour lesquelles une simple analyse des images du MEB serait adéquate pour cette mesure [50].

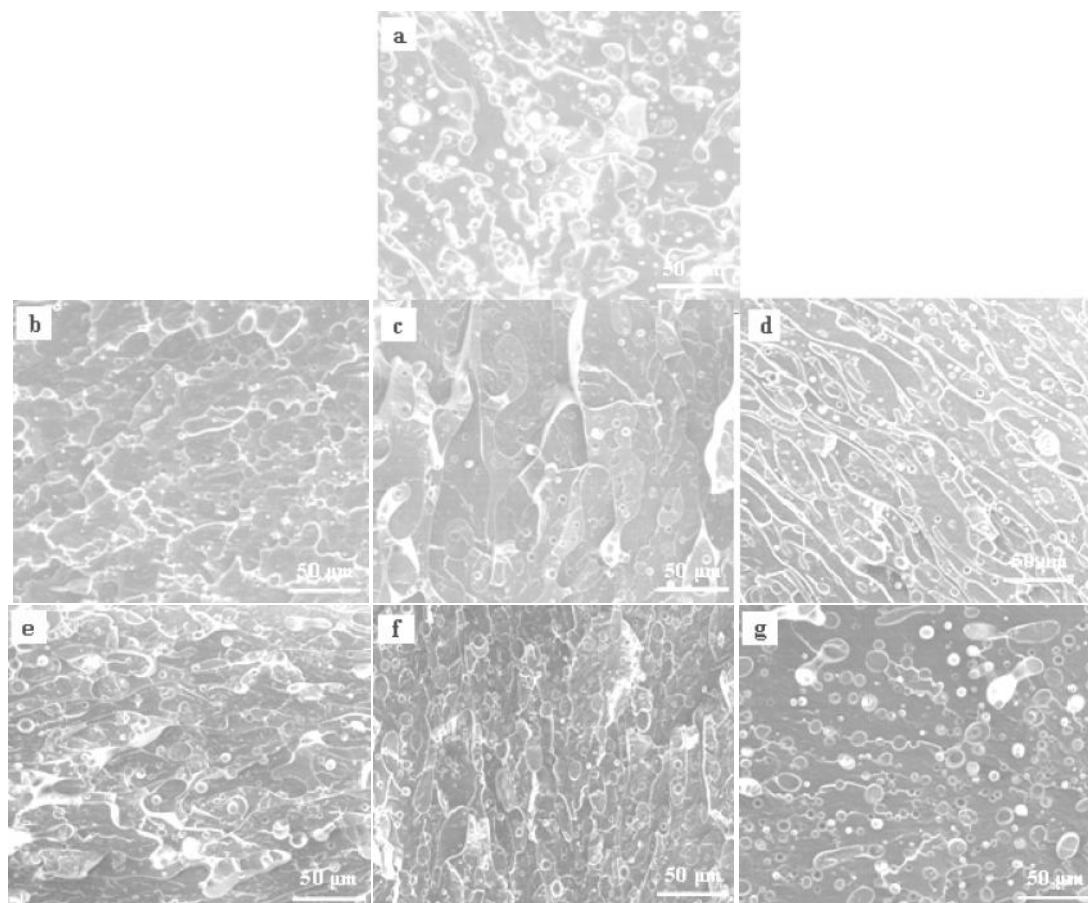
Les figures IV.5.b'-IV.5.g' montrent les images du mélange 60/40 (PEBD/PLA) contenant différentes quantités de l'EGMA mais à plus fort grossissement. Ce grossissement permettra de bien visualiser l'interface entre les domaines du polyéthylène et ceux du poly(acide lactique). Pour les faibles quantités de compatibilisant (2-7 phr), il peut être observé que l'interface entre la matrice (PEBD) et le PLA est encore lisse, à l'exception de quelques points de jonction, ce qui dévoile une mauvaise adhérence entre les deux phases. Lorsque la teneur du compatibilisant atteint 10 phr (figure IV.5.e'), la micrographie montre que le copolymère est plus concentré à l'interface, chose qui améliore l'adhérence interfaciale entre les deux phases du mélange.

Lorsque le taux de l'EGMA atteint 15 phr (figure IV.5.f'), beaucoup de points de connexion apparaissent à l'interface entre les phases du mélange et les domaines du PEBD et du PLA sont presque indiscernables. A des concentrations plus élevées ( $\approx 20$ phr) du compatibilisant (figure IV.5.g'), un système triphasique est obtenu où le compatibilisant se comporte comme une phase tierce. Le compatibilisant a tendance à se localiser à l'intérieur

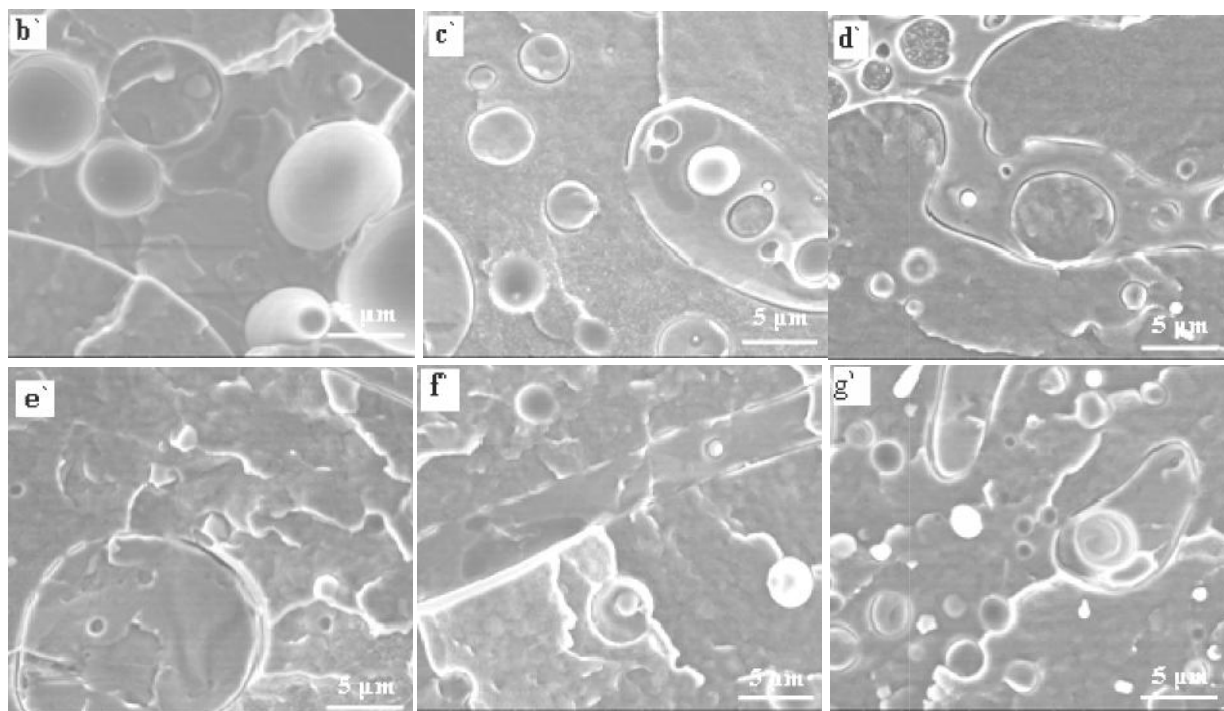
des phases plutôt qu'à l'interface ce qui conduit à la formation de la morphologie émulsion/émulsion (emulsion-in-emulsion). Néanmoins, un certain nombre de liaisons entre les deux phases sont encore perceptibles.

Ces constatations sont en accord avec les résultats de la caractérisation mécanique (traction et choc), qui seront discutées dans la section suivante, où les propriétés sont optimales pour un taux de 15phr en compatibilisant puis chutent pour un taux de 20phr .

Le copolymère (éthylène-méthacrylate de glycidyle) a été utilisé par Kim et coll. [44] pour compatibiliser les mélanges 80/20 et 20/80 PEBD/PLA. Les auteurs ont noté un changement considérable dans la morphologie de la phase dispersée en une dispersion plus uniforme et plus fine lorsque l'EGMA est ajouté, particulièrement à 10% où la phase dispersée n'est plus distinguée de la matrice.



**Figure IV. 4:** Micrographies MEB du mélange 60/40 (PEBD/PLA) avec différents taux en EGMA: a : 0phr, b: 2phr, c: 5phr, d: 7phr, e: 10phr, f: 15phr, g: 20phr



**Figure IV. 5:** Micrographies MEB du mélange 60/40 (PEBD/PLA) avec différents taux en EGMA: b` : 2phr, c` : 5phr, d` : 7phr, e` : 10phr, f` : 15phr, g` : 20phr

#### IV.5 Cristallinité des mélanges PEBD/EGMA/PLA

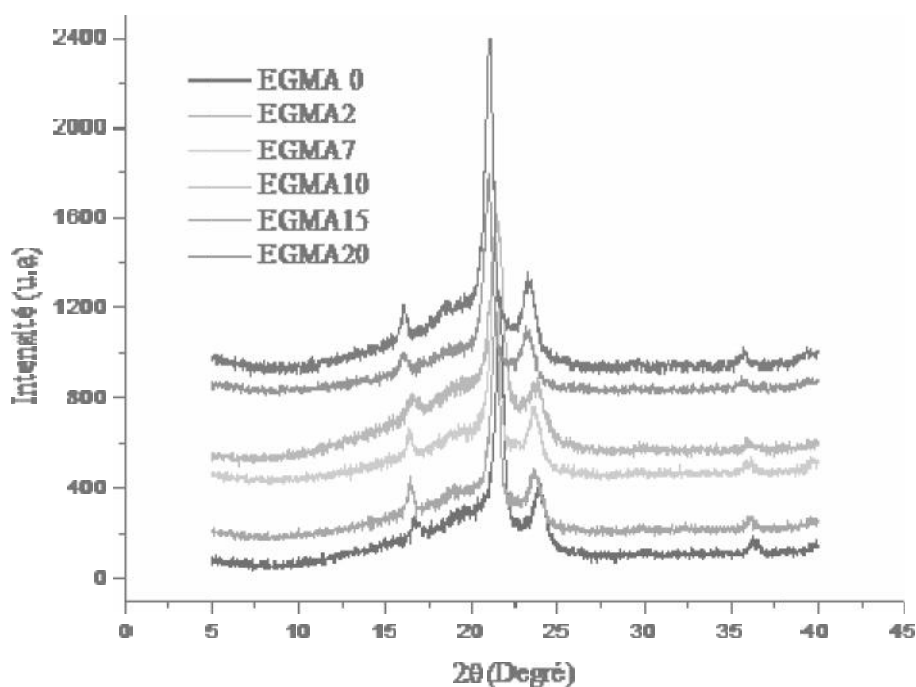
Les changements pouvant avoir lieu dans la microstructure des mélanges PEBD/PLA après ajout du copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) ont été suivis par analyse par diffraction des rayons X (WAXD).

La figure IV.6 montre les diffractogrammes des mélanges PEBD/PLA avec et sans compatibilisant. Les pics de diffraction caractéristiques du polyéthylène à  $2\theta = 21^\circ$ ,  $23^\circ$  et  $36^\circ$  sont tous présents et caractérisent une maille de structure orthorombique. Le poly(acide lactique) est représenté par un seul faible pic à  $2\theta = 16^\circ$  qui est attribué à la diffraction des plans réticulaires (110)/(200). Le deuxième pic qui apparaissait vers  $2\theta = 18^\circ$  dans le diffractogramme du PLA seul (figure III.4) est absent dans la présente figure.

Le profil des diffractogrammes des mélanges PEBD/PLA 60/40 contenant le copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) sont semblables à celui du mélange non compatibilisé. Cependant, il peut être noté qu'avec l'augmentation du taux de compatibilisant, les pics ont tendance à décaler légèrement vers des angles de diffraction plus faibles. Ce décalage peut être dû aux interactions entre le PEBD et le PLA avec l'EGMA qui

conduisent au changement des paramètres des unités répétitives de la région cristalline des deux homopolymères. Ces interactions peuvent entraîner une augmentation de la viscosité du mélange et par conséquent une réduction de la mobilité des chaînes de PEBD et de PLA et par conséquent leur aptitude à cristalliser [134]

L'effet de l'addition du copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) sur la cristallinité des deux polymères dans le mélange est indiqué dans les tableaux IV.1 et IV.2. Il peut être remarqué que le pourcentage de cristallinité a tendance à diminuer pour les deux polymères lorsque le taux du copolymère augmente jusqu'à 15% où la plus petite valeur de cristallinité est enregistrée. Cependant, pour un taux de 20phr d'EGMA, le taux de cristallinité augmente pour les deux homopolymères. Ceci peut être attribué à une réticulation au sein du matériau du fait de la présence d'une forte concentration des fonctions époxy qui peuvent réagir entre elles-mêmes ou avec les groupements hydroxyle et carboxyle du PLA et former ainsi un réseau tridimensionnel. Certains auteurs [135] ont trouvé que la présence de réticulation dans un polymère fait augmenter son taux de cristallinité.



**Figure IV. 6:** Diffractogrammes DRX du mélange 60/40 (PEBD/PLA) avec différents taux d'EGMA

**Tableau IV. 1: Taux de cristallinité du PEBD dans le mélange 60/40 (PE/PLA) compatible en fonction du taux du EGMA**

EGMA (phr)	0	2	5	7	10	15	20
Taux de cristallinité du PEBD (%)	49,546	51,858	50,70	46,062	44,169	42,967	47,678

**Tableau IV. 2: Taux de cristallinité du PLA dans le mélange 60/40 (PE/PLA) compatible en fonction du taux du EGMA**

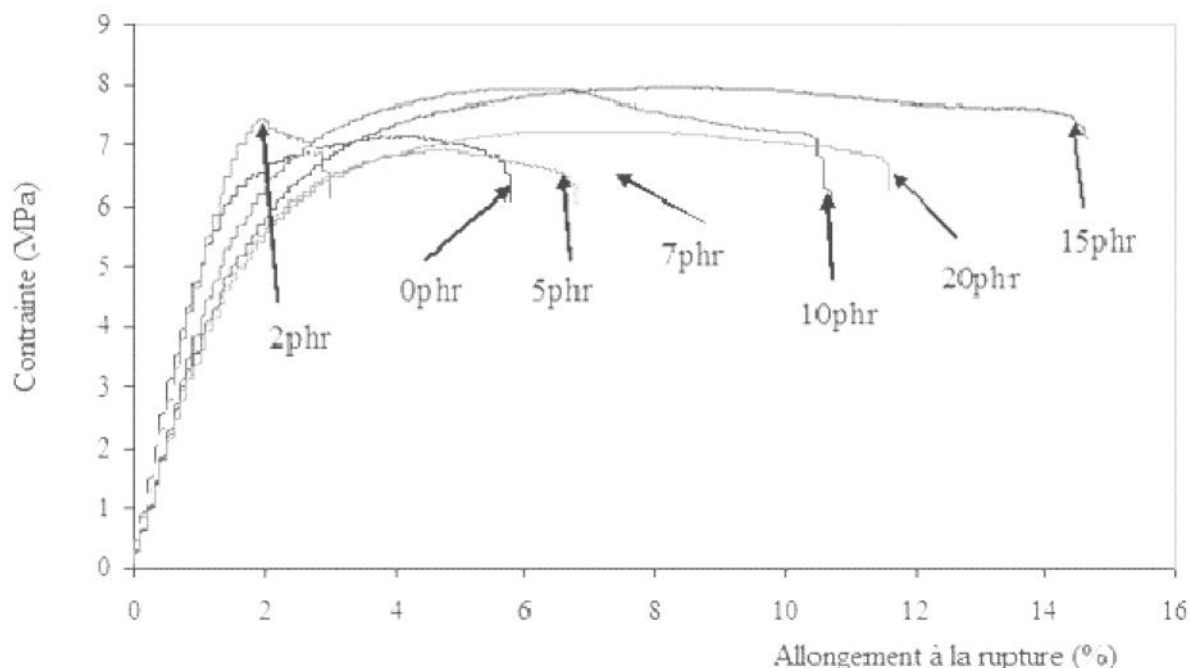
EGMA (phr)	0	2	5	7	10	15	20
Taux de cristallinité du PLA (%)	17,737	18,069	15,289	15,378	11,3667	9,843	15,735

De leur côté Su et coll. [134] ont signalé un changement dans les paramètres de la phase cristalline du PLA lorsqu'il est mélangé avec le mPOE. Les auteurs ont attribué ce résultat aux interactions pouvant avoir lieu entre les groupes carboxyle terminaux du PLA et les groupes époxydes du mPOE.

**IV.6 Effet du compatibilisant sur les propriétés mécaniques des mélanges PEBD/ PLA****IV.6.1 Propriétés en traction des mélanges PEBD/EGMA/PLA**

La figure IV.7 illustre les courbes contrainte-déformation obtenues pour le mélange 60/40 (PEBD/PLA) compatibilisé avec diverses quantités d'EGMA (de 2phr à 20phr). Les variations des valeurs moyennes des propriétés de traction (allongement à la rupture, résistance à la traction et module d'élasticité), tirées à partir des courbes contrainte-déformation, sont tracées en fonction du taux de compatibilisant, comme le montrent les figures IV.8-IV.10.

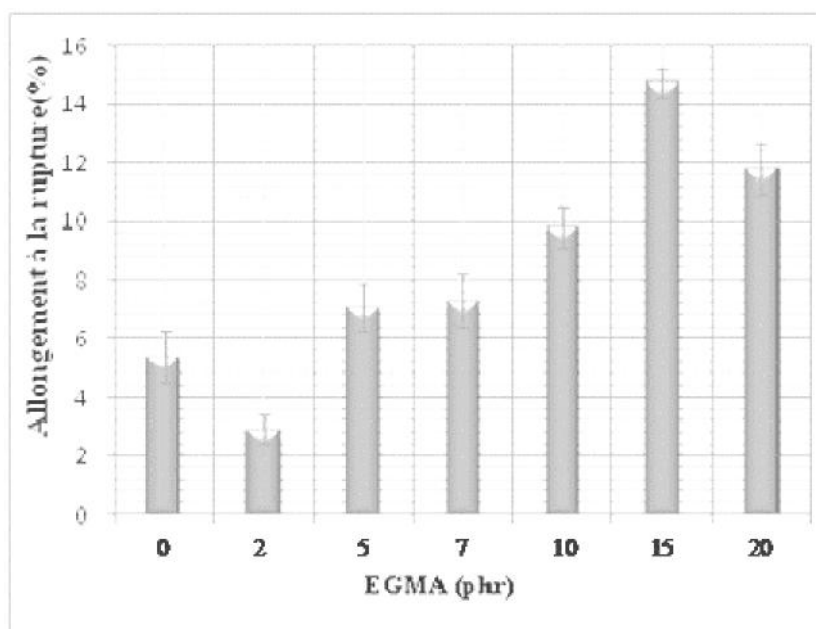
Les courbes de la figure IV.7 montrent que lorsque la teneur du copolymère EGMA est faible (2 phr), le mélange se comporte comme un matériau rigide et cassant avec un allongement à la rupture inférieur à celui du mélange non compatibilisé. Cependant, lorsque la teneur du compatibilisant augmente, les mélanges exhibent un écoulement plastique avant la rupture.



**Figure IV. 7:** Courbes contrainte-déformation des mélanges 60/40 (PEBD/PLA) contenant différents taux d'EGMA

La variation de l'allongement à la rupture avec la concentration en EGMA est illustrée dans la figure IV.8. A l'exception du faible taux de 2phr, cette figure montre une augmentation graduelle de l'allongement à la rupture avec l'augmentation du taux du compatibilisant pour atteindre une valeur maximale de 14,7%, pour une teneur de 15 phr de compatibilisant. Cette valeur est environ trois fois plus grande que la valeur obtenue pour le mélange non compatibilisé. Une telle amélioration peut s'expliquer par une localisation du copolymère à l'interface ce qui induit une diminution de la tension interfaciale entre les phases de PEBD et de PLA et aboutit à des propriétés mécaniques améliorées.

D'autre part, lorsque la concentration en EGMA dépasse 15 phr, l'allongement à la rupture commence à chuter jusqu'à atteindre 11,8%. La diminution dans l'allongement à la rupture observée à haute teneur en EGMA a été expliquée par Oyama [136] par la formation d'une structure réticulée résultant de la réaction entre les groupes époxy du GMA et les nombreux groupes hydroxyle résultant de la réaction époxyde-carboxylique (voir figure IV.3). Kim et coll. [44] ont attribué une telle diminution à forte concentration en EGMA à une perte de miscibilité entre l'EGMA et le polyéthylène qui peut entraîner une séparation de phase et un affaiblissement de l'adhérence interfaciale.

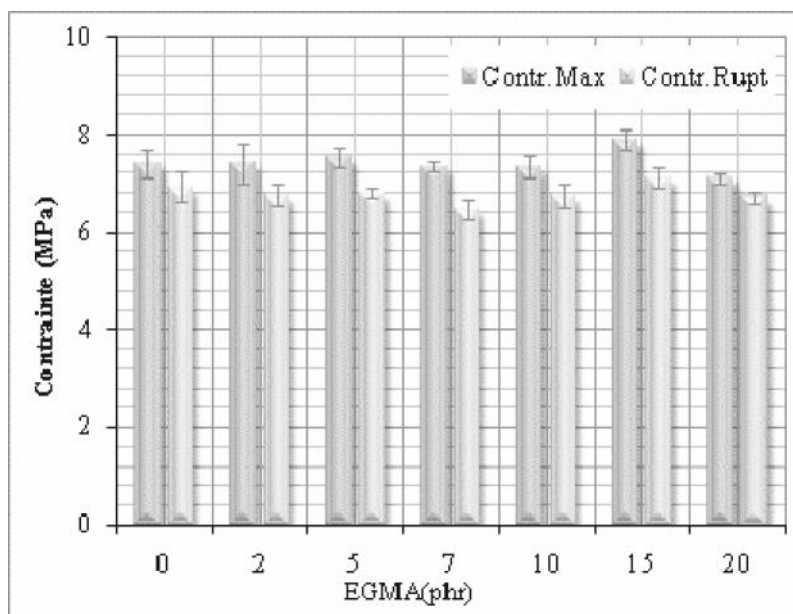


**Figure IV. 8:** Variation de l'allongement à la rupture des mélanges 60/x/40 (PEBD/EGMA/PLA) en fonction du taux d'EGMA

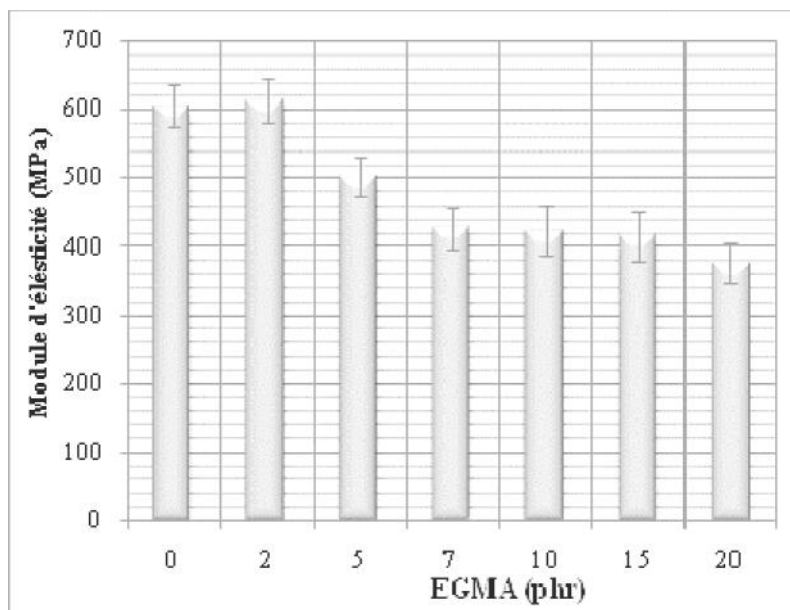


La figure IV.9 illustre la variation de la contrainte maximale et la contrainte à la rupture des mélanges PEBD/PLA (60/40) en fonction de la concentration du copolymère EGMA. Les résultats montrent que la présence de l'agent compatibilisant n'affecte pas ces deux grandeurs. Cependant, la variation du module d'élasticité (figure IV.10) montre que ce dernier diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur de l'EGMA. Un tel résultat est attribuable à la nature caoutchoutique du copolymère qui confère au mélange une plus grande souplesse.

Le bon effet compatibilisant du copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) a été aussi signalé par Yomogida et coll. [43] et Kim et coll. [44]. Les premiers auteurs ont noté que l'ajout de 5% d'EGMA fait augmenter l'allongement à la rupture du mélange 75/25 PEBD/PLA de 43,1 % à 96,7%, alors que les derniers ont indiqué, la même teneur d'EGMA, fait augmenter l'allongement à la rupture des mélanges PLA/PEBD 80/20 et 20/80 de 6,6% à 77,9% et de 16,4% à 50,5%, respectivement.



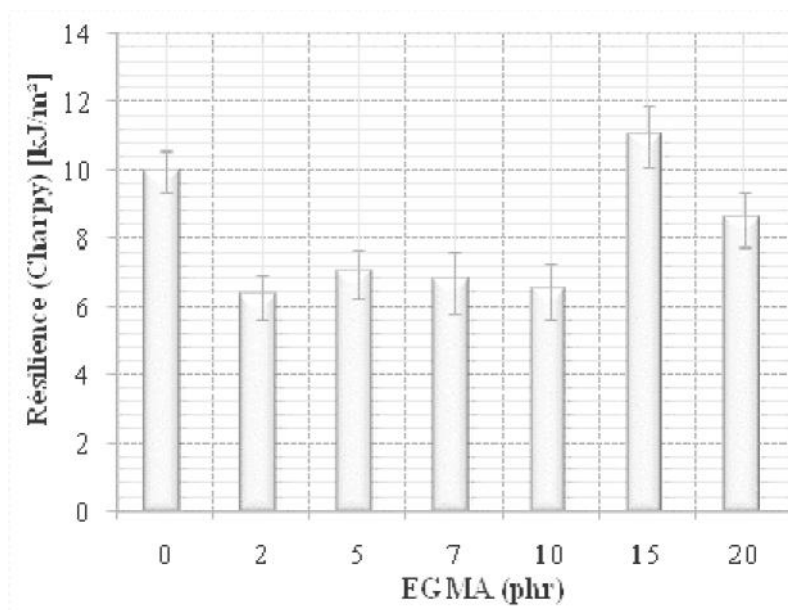
**Figure IV. 9:** Variation de la contrainte maximale et la contrainte à la rupture des mélanges 60/x/40 (PEBD/EGMA/PLA) en fonction du taux d'EGMA



**Figure IV. 10:** Variation du module d'élasticité du mélange 60/40 (PEBD/PLA) en fonction du taux d'EGMA

#### IV.6.2 Résistance au choc des mélanges PEBD/EGMA/PLA

La variation de la résilience du mélange PEBD/PLA (60/40) en fonction du taux de compatibilisant ajouté est illustrée sur la figure IV.11. La première observation est que, lors de l'essai, tous les échantillons ont un mode de rupture fragile sans aucune déformation plastique avant la fracture. La figure IV.11 montre que la résistance au choc des échantillons diminue rapidement lorsqu'une faible quantité (2phr) du compatibilisant est introduite où elle passe de  $9,93 \text{ kJ/m}^2$  (sans compatibilisant) à  $6,28 \text{ kJ/m}^2$ . Une augmentation progressive de la résistance à l'impact est ensuite observée pour les concentrations de 5phr et 7phr mais leurs valeurs ( $7,45 \text{ kJ/m}^2$  et  $7,92 \text{ kJ/m}^2$ , respectivement) restent encore plus faibles que celle du mélange non compatibilisé. Cependant, une légère amélioration est observée pour les teneurs de 10, 15 et 20 phr de compatibilisant, notamment pour 15phr où la résilience du mélange non compatibilisé augmente d'environ 1,2 fois. Ce résultat est comparable à celui de Oyama [136] obtenu pour le mélange binaire PLA/EGMA (80/20). Cependant, les résultats obtenus par Wang et coll. [66] et Anderson et coll. [54], qui ont utilisé un copolymère à bloc PLLA-PE pour compatibiliser le mélange PLA/PEBDL 80/20, sont largement supérieurs à notre résultat.

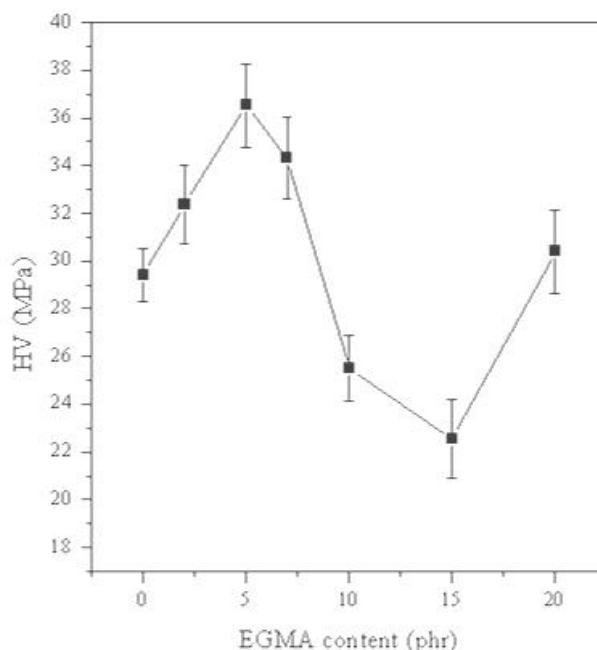


**Figure IV. 11:** Variation de la résilience du mélange 60/40 (PEBD/PLA) en fonction du taux de compatibilisant

#### *IV.6.3 Microdureté des mélanges PEBD/EGMA/PLA*

La figure IV.12 illustre la variation de la microdureté Vickers du mélange PEBD/PLA 60/40 en fonction de la teneur en compatibilisant EGMA. A faibles teneurs (2-5 phr), une augmentation graduelle de la microdureté du mélange est observée et qui corrobore avec les résultats de Minkova et coll. [137] et Oyama [136]. Selon les résultats de Minkova [137], les valeurs de microdureté des mélanges PEBD/EGMA obéi à la loi d'additivité. D'autre part, les résultats de Oyama [136] ont montré que les faibles taux de EGMA font augmenter la microdureté du PLA.

Au-delà de 5phr de compatibilisant, une diminution de la microdureté du mélange est observée, reflétant un bon effet de compatibilisation du poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) due à la formation de copolymères greffés PLA-EGMA à l'interface [136]. La plus faible valeur de la microdureté est observée pour 15phr d'EGMA. Cependant, une seconde augmentation de la microdureté est notée pour 20 phr de compatibilisant qui peut être due à une réticulation provoquée soit (i) par réactions excessives entre les groupes époxy de l'EGMA et les groupes hydroxyle et carboxyle du PLA, ou (ii) par réaction des groupes époxy de l'agent de compatibilité lui-même.

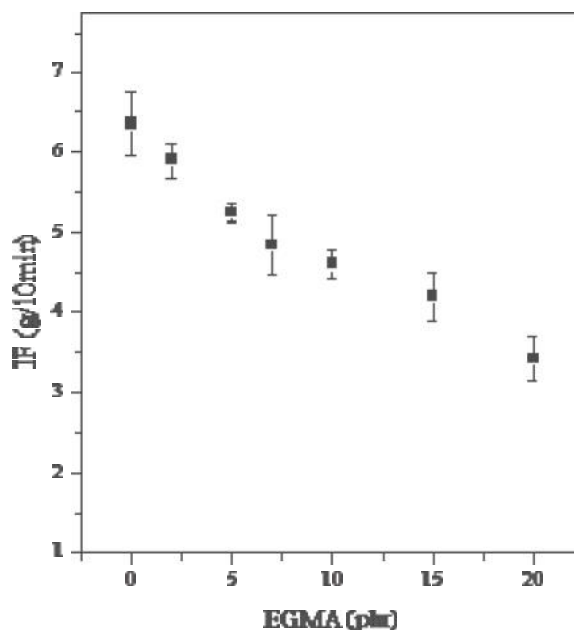


**Figure IV. 12:** Variation de la microdureté du mélange 60/40 (PEBD/PLA) en fonction du taux de compatibilisant

#### IV.7 Effet du compatibilisant sur les propriétés rhéologiques des mélanges PEBD/ PLA

##### IV.7.1 Effet sur l'Indice de fluidité

L'effet de l'ajout du copolymère EGMA sur l'indice de fluidité du mélange PEBD/PLA 60/40 est montré dans la figure IV.13. Cette figure montre que les faibles teneurs en compatibilisant (2phr et 5 phr) ont un faible effet sur la fluidité des mélanges où la valeur de l'IF passe de 6,35 g/10min, pour le mélange non compatibilisé, à 5,26 g/10min pour un taux de 5phr. La diminution devient notable à partir de 10phr en EGMA et elle atteint la plus faible valeur de 3,4 g/10min pour 20phr. Cet indice de fluidité étant une mesure indirecte de la viscosité des matériaux à l'état fondu [138], il peut être conclu que les mélanges deviennent de plus en plus visqueux lorsque le poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) est incorporé, ce qui peut être lié aux interactions interfaciales entre le poly(acide lactique), le copolymère et le polyéthylène.



**Figure IV. 13:** Variation de l'indice de fluidité du mélange 60/40 (PEBD/PLA) en fonction du taux de compatibilisant

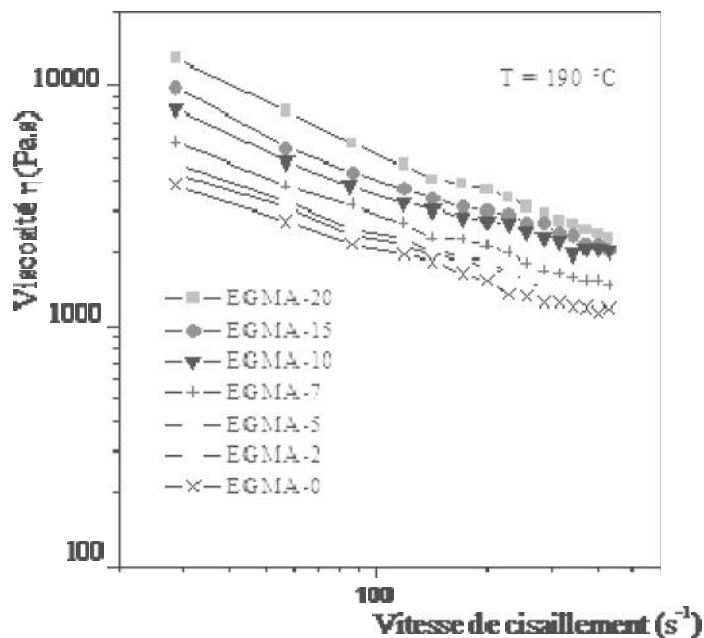
#### IV.7.2 Effet sur la viscosité des mélanges PEBD/PLA en régime permanent

Les mélanges PEBD/EGMA/PLA ont été soumis à une étude rhéologique en régime permanent afin d'étudier le comportement à l'état fondu. Les courbes obtenues, qui représentent la variation de la viscosité apparente du mélange PEBD/PLA 60/40 contenant différents taux de compatibilisant en fonction de la vitesse de cisaillement, sont montrées dans la figure IV.14. Il est bien clair que la viscosité de tous les mélanges, compatibilisés ou non, diminue lorsque la vitesse de cisaillement augmente montrant un comportement rhéofluidifiant. La figure montre aussi que l'ajout d'un faible taux de l'EGMA (2phr et 5phr) n'a pas un grand effet sur la viscosité du mélange alors qu'au-delà de ces taux la viscosité du mélange augmente graduellement. Cependant, les valeurs les plus élevées de la viscosité à l'état fondu sont obtenues pour les concentrations 15phr et 20phr qui semblent être les taux optimums.

Ces résultats supportent les résultats de l'indice de fluidité mentionnés ci-dessus.

Une augmentation de la viscosité des mélanges PET/PEHD/EGMA, PET(recyclé)/PEHD/EGMA et PEBD/amidon/EGMA a été prise par Dagli et coll. [139],

Pracella et coll [140] et Pedroso et coll. [141], respectivement, comme indication d'une compatibilisation efficace des mélanges étudiés. Les auteurs ont attribués cette augmentation de la viscosité à l'état fondu à la présence de fortes interactions intermoléculaires entre le polyester et les fonctions époxy du compatibilisant.



**Figure IV. 14:** Variation de la viscosité apparente des mélanges PEBD/EGMA/PLA en fonction de la vitesse de cisaillement

### IV.7.3 Effet du compatibilisant sur la rhéologie des mélanges PEBD/PLA en régime dynamique

L'étude de la rhéologie des mélanges PEBD/PLA 60/40 en régime dynamique a permis d'établir les courbes montrées dans les figures IV.15-IV.17. Ces courbes illustrent, respectivement, les variations du module de conservation ( $G'$ ), du module de perte ( $G''$ ) et de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ), en fonction de la fréquence angulaire, pour le mélange 60/40 PEBD/PLA compatibilisé avec diverses concentrations de l'agent compatibilisant.

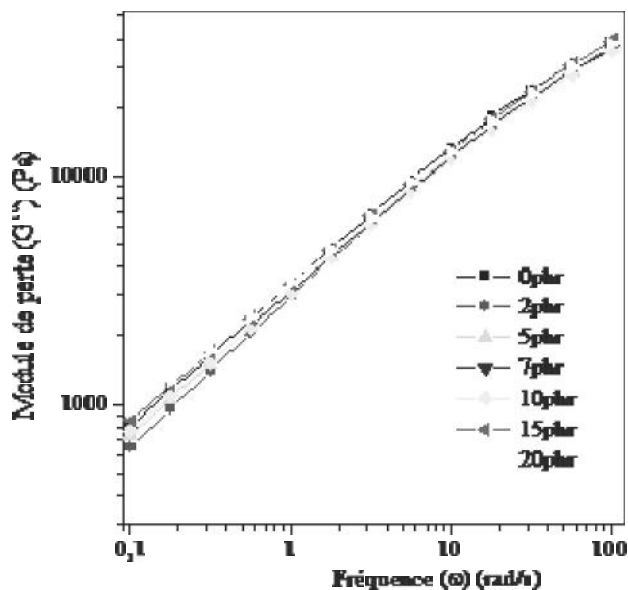
D'après ces courbes, l'addition d'une petite quantité de l'agent compatibilisant conduit à une diminution dans le module de stockage, dans le module de perte et dans la viscosité complexe du mélange. Toutefois, pour des teneurs supérieures à 10phr et pour des fréquences

basses, une augmentation significative de ces propriétés rhéologiques est observée. Pour des fréquences plus élevées aucun changement significatif n'est révélé.

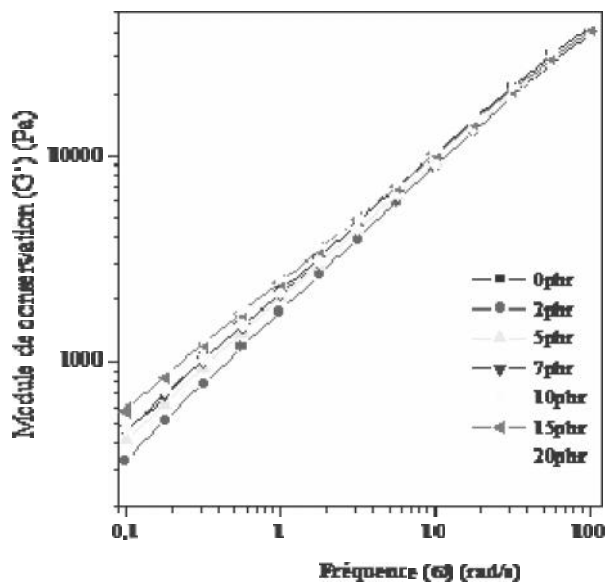
Une augmentation similaire dans ces grandeurs a été notée par Jafari et coll. [142] qui ont étudié le système poly(triméthylène téréphtalate)/polyéthylène basse densité linéaire avec un terpolymère contenant du méthacrylate de glycidyle comme agent compatibilisant. Les auteurs ont attribué cette augmentation au rôle que joue le compatibilisant dans la réduction de la taille de la phase dispersée et dans l'établissement de nouvelles interactions entre les constituants à l'interface, induisant ainsi un apport supplémentaire aux modules de conservation et de perte.

La figure IV.18 montre la variation de la viscosité complexe en fonction de la teneur en EGMA pour le mélange 60/40 PEBD/PLA à différentes fréquences. Il peut être remarqué que pour les basses fréquences ( $0,1 \text{ s}^{-1}$ - $10 \text{ s}^{-1}$ ) et au-dessus de 10phr de compatibilisant, la viscosité complexe est améliorée. Il est maintenant bien admis qu'une augmentation de la viscosité des mélanges implique une augmentation de la compatibilité entre les composants du mélange étudié [143].

Cependant, une diminution permanente de la viscosité complexe est observée pour les hautes fréquences. Ceci peut être lié à la destruction de certaines parties des structures qui s'étaient établies suite aux interactions interfaciales entre le terpolymère (EGMA) et les composants du mélange (PE et PLA) à cause du cisaillement élevé.

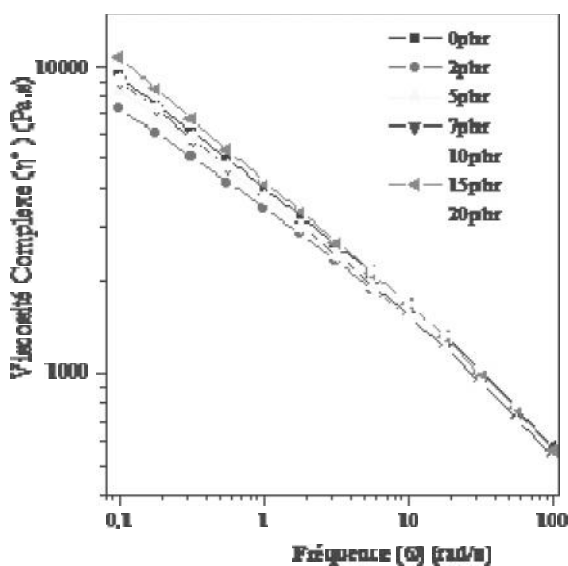


**Figure IV. 15:** Module de perte en fonction de la fréquence pour le mélange 60/40 PEBD/PLA compatibilisé



**Figure IV. 16:** Module de conservation en fonction de la fréquence pour le mélange 60/40 PEBD/PLA compatibilisé





**Figure IV. 17:** Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le mélange 60/40 PEBD/PLA compatibilisé

#### IV.8. Effet du compatibilisant sur les propriétés thermiques des mélanges PEBD/PLA

Afin d'évaluer l'effet du copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) sur les propriétés thermiques des mélanges PEBD/PLA 60/40 les mélanges ont été soumis à une analyse enthalpique différentielle (DSC). Les thermogrammes normalisés obtenus ainsi que les caractéristiques thermiques des matériaux telles que les températures de fusion ( $T_f$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de transition vitreuse ( $T_g$ ) sont représentés dans les figures IV.19 et IV.20 et les tableaux IV.3 et IV.4.

D'après la figure IV.19 qui présente les thermogrammes DSC obtenus durant le cycle de chauffage, les pics endothermiques de fusions du PEBD et du PLA ne changent pas de position avec l'addition de l'EGMA à l'exception de la teneur de 20phr qui fait diminuer la température de fusion du PLA de 168°C à 165°C. Les températures de la cristallisation froide du PLA ont tendance à se déplacer vers les hautes températures, à l'exception de la teneur de 20phr. De plus, le thermogramme correspondant à 2phr montre deux pics endothermiques de fusion pour le PLA alors que celui correspondant à 5phr en EGMA montre un épaulement

dans la zone de fusion du PLA. Ainsi, il peut être conclu que les faibles concentrations du compatibilisant favorisent l'existence des deux formes cristallines du poly(acide lactique), à savoir la forme  $\alpha$  (orthorhombique) qui fond à température élevée et la forme  $\beta$  (ou  $\beta'$ ) (pseudo-orthorhombique) qui fond à température plus [99, 101].

Le thermogramme DSC obtenu au cours du cycle de refroidissement des mélanges PEBD/PLA 60/40 avec et sans compatibilisant (figure IV.20) ont tous la même allure. Ils montrent tous un seul pic exothermique bien étroit dont la position se déplace de 94°C, pour le mélange non compatibilisé, à 98°C, pour les mélanges compatibilisés. Ces résultats indiquent que le polyéthylène a tendance à cristalliser aux températures élevées en présence du copolymère EGMA.

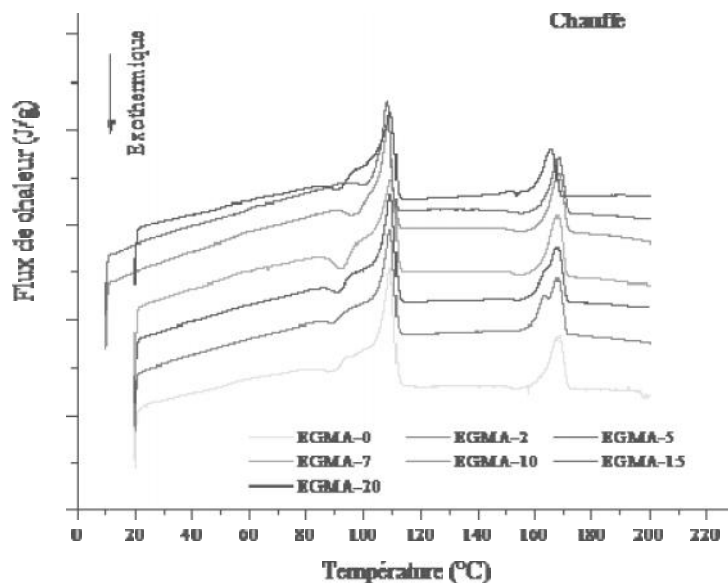


Figure IV. 18: Thermogrammes des mélanges PEBD/EGMA/PLA lors du chauffage à 10°C/min

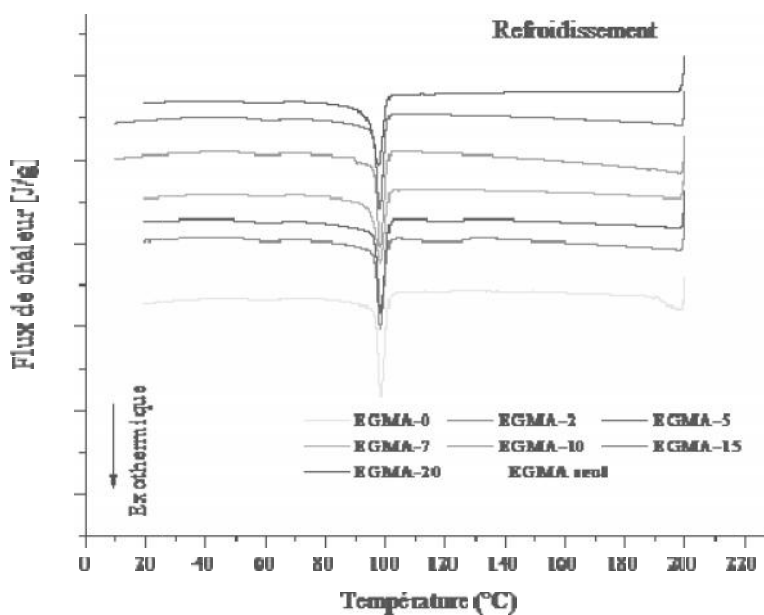


Figure IV. 19: Thermogrammes des mélanges PEBD/EGMA/PLA lors du refroidissement à 10°C/min

**Tableau IV. 3: Caractéristiques thermiques du PEBD dans les mélanges PEBD/EGMA/PLA obtenues à partir des thermogrammes DSC (10°C/min)**

<b>PEBD</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>T (°C)</b>
0	108,60	94,97	57,51
2	109,29	98,37	61,56
5	109,47	98,51	60,46
7	109,61	98,32	60,45
10	108,75	98,32	61,73
15	108,42	98,11	61,69
20	109,41	97,69	60,52

**Tableau IV. 4: Caractéristiques thermiques du PLA dans les mélanges PEBD/EGMA/PLA obtenues à partir des thermogrammes DSC (10°C/min)**

	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>cl</sub> (°C)*</b>	<b>T<sub>cf</sub> (°C)**</b>
0	168,97	61,16	97,21	/
2	163,48	59,80	89,42	121,32
	167,94			
5	167,77	57,08	90,96	121,70
7	167,91	54,45	92,53	/
10	168,30	50,58	96,13	/
15	168,24	49,27	99,45	/
20	165,77	49,27	91,37	/

\*T<sub>cl</sub> (°C): Cristallisation froide du PLA lors du chauffage

\*\*T<sub>cf</sub> (°C): Cristallisation du PLA lors du refroidissement

#### *IV.9 Effet du compatibilisant sur la température de transition vitreuse*

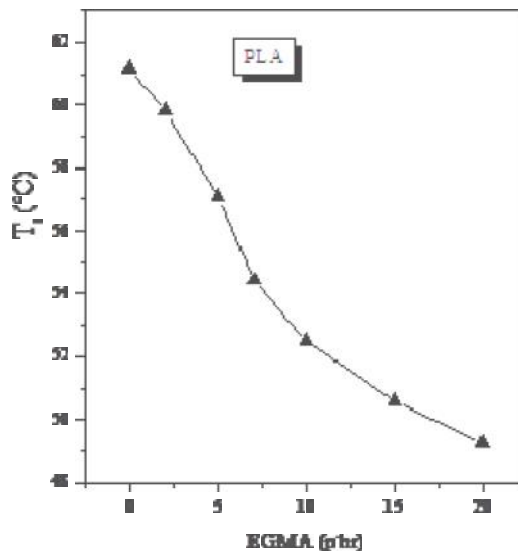
L'efficacité d'un compatibilisant dans l'amélioration des interactions entre les constituants d'un mélange de polymère est souvent évaluée en suivant la variation des températures de transition vitreuse avant et après son ajout. Dans ce travail, deux techniques ont été utilisées afin de déterminer la température de transition vitreuse des mélanges compatibilisés et non compatibilisés, qui sont l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA).

Les résultats obtenus par DSC (figure IV.21) montrent une réduction significative de la valeur de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLA avec l'ajout du copolymère EGMA. Cette température varie de 61°C pour le PLA dans le mélange sans EGMA, à 49°C lorsque la concentration en EGMA atteint de 20phr.

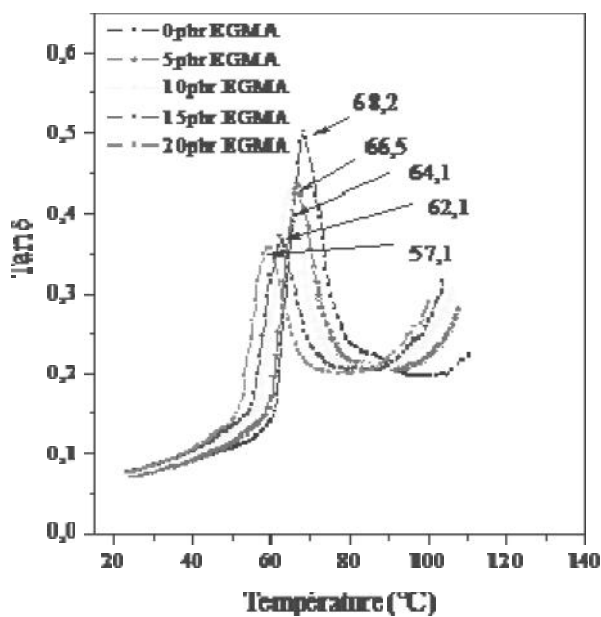
La figure IV.22 illustre la variation de l'angle de perte du mélange 60/40 PEBD/PLA à différentes concentrations d'EGMA en fonction de la température. Comme il peut être constaté, l'incorporation de l'agent compatibilisant conduit à une diminution de la température de transition vitreuse du PLA (sommet des pics) dans les mélanges de 68°C, pour le mélange non compatibilisé, à 57°C lorsque la concentration en EGMA atteint de 20phr.

Ces résultats sont une preuve directe de la compatibilité entre les constituants du mélange PEBD/EGMA/PLA et de l'efficacité de l'EGMA en tant que compatibilisant réactif.

Une chute similaire de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du poly(acide lactique) a été notée par Martin et Averous [144] en plastifiant ce polymère avec du poly(éthylène glycol) (PEG). Les auteurs ont observé que  $T_g$  du PLA diminue presque linéairement avec l'augmentation de la concentration en plastifiant, de 67 °C pour le PLA pur à 54 °C pour une concentration de 10 % en PEG.



**Figure IV. 20:** Variation de la température de transition vitreuse des mélanges PEBD/EGMA/PLA en fonction du taux de l'EGMA



**Figure IV. 21:** Variation de Tan  $\delta$  du mélange 60/40 PEBD/PLA à différentes concentrations d'EGMA en fonction de la température

# CHAPITRE V

---

## **EVALUATION DE LA BIODEGRADATION DES MELANGES PEBD/PLA ET PEBD/EGMA/PLA**

---

## V.1 BIODEGRADATION DES MELANGES PEBD/PLA

### V.1.1 Biodégradation fongique

Les observations visuelles des films du polyéthylène, du poly(acide lactique) et de leurs mélanges exposés à la biodégradation fongique montrent que les quatre souches utilisées, *Aspergillus sp.*, *Aspergillus flavus*, *Penicillium sp.* et *Trichoderma harzianum*, ont donné des colonies clairement développées dans les flacons et sur les surfaces et les bords des films. Un changement dans la couleur des échantillons a également été noté. L'observation au microscope optique a révélé la présence de biofilm à la surface de la quasi-totalité des films.

Après 30 jours d'incubation, le mycélium adhérent aux polymères devient brun foncé. Bien que ces changements ne prouvent pas une biodégradation au sens propre du mot, c'est-à-dire une conversion de la masse du polymère en biomasse, mais, d'après la littérature [152,153], ces changements visuels peuvent être pris comme une première indication d'une attaque microbienne.

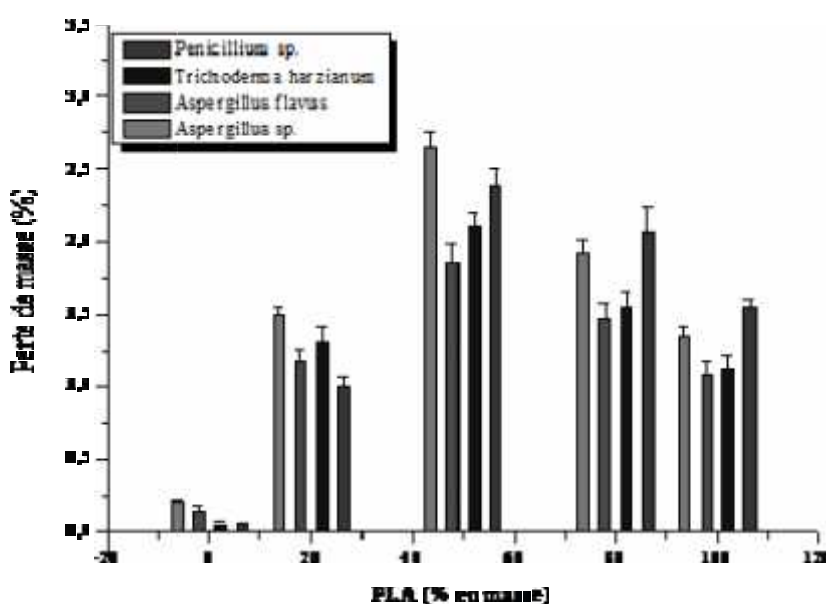
La biodégradation des homopolymères purs (PEBD, PLA) et de leurs mélanges causée par les divers champignons a été estimée en déterminant la perte de masse des différents films comme l'illustre la figure V.5.

D'après cette figure, la variation de la masse des films PEBD pur est négligeable, même au bout de 30 jours, ce qui indique que l'action des champignons utilisés sur ce polymère n'est pas significative. Cependant, le genre *Aspergillus*, *Aspergillus sp.* et *A. flavus*, montre la plus grande action sur le polyéthylène avec une perte de masse de 0,18% et 0,1 %, respectivement. Le polylactide pur présente une plus grande susceptibilité à la biodégradation que le polyéthylène lorsqu'il est exposé à ces champignons. La perte de masse des films du PLA varie entre 0,45 % et 0,79 %, la plus forte action étant celle du *Penicillium sp.* Ce résultat est différent de celui de Torres et coll. [154] qui, en étudiant la capacité de quatorze souches de champignons à décomposer des stéréocopolymères d'acide lactique (DL-acide lactique), ont trouvé que le *Penicillium sp.* possède une action sur ce polymère plus faible que celle de la *Trichoderma harzianum*.

Les genres *Trichoderma*, *Aspergillus* et *Penicillium* font partis des micro-organismes qui peuvent produire une variété d'enzymes telles que les pectinases, les estérases et les protéases [155] qui peuvent dégrader le poly(acide lactique).



La figure V.5 montre également que le pourcentage de la perte de masse des mélanges varie en fonction de la composition. Pour chaque micro-organisme, la composition 50/50 PEBD/PLA présente toujours la perte de masse la plus élevée, suivi par la composition 20/80 PEBD/PLA puis la composition 80/20 PEBD/PLA. Cela prouve que les deux mélanges contenant 50% et 80% de PLA sont plus susceptibles à la dégradation par les champignons choisis. La biodégradation maximale de la formulation 50/50 traduite par la perte de masse gravimétrique était de 2,6 % et 2,35 % avec le *Penicillium sp.* et l'*Aspergillus sp.*, respectivement.



**Figure V.1:** Perte de masse des films du PEBD, PLA et des mélanges PEBD/PLA après 30 jours d'incubation avec des champignons

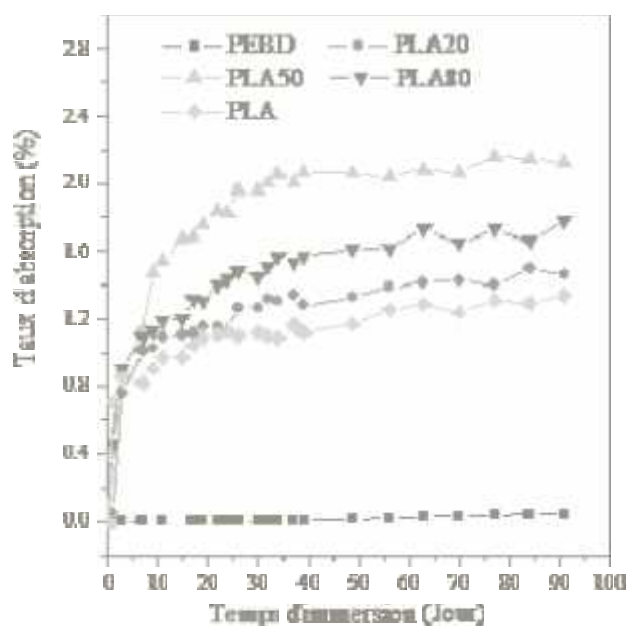
## V.1.2 Biodégradation dans la boue activée

### V.1.3.1 Mesure de l'absorption de l'eau

La mesure de taux d'eau absorbée par les échantillons est un paramètre important dans le processus de biodégradation dans un milieu liquide. Dans cette étude, elle est aussi utilisée pour corriger les valeurs de la perte de masse des échantillons exposés à la boue activée.

La variation du taux d'absorption d'eau du PEBD, PLA et de leurs mélanges en fonction du temps d'immersion dans l'eau distillée est illustrée dans la figure V.6.

Sur cette figure, il peut être noté que tous les mélanges, sauf le polyéthylène, se comportent d'une manière semblable durant la première semaine d'immersion. Une augmentation graduelle du taux d'absorption d'eau est notée jusqu'à atteindre la valeur de 1%. Au-delà de cette période, une divergence dans l'évolution des différentes courbes est observée. Les mélanges PEBD/PLA présentent une plus grande capacité à absorber de l'eau distillée que le poly(acide lactique) seul, chose qui peut être attribuée à la présence des vides entre les phases qui constituent le mélange.



**Figure V.2:** Variation du taux d'absorption d'eau des mélanges PEBD/PLA en fonction du temps d'immersion

Les plateaux qui traduisent l'état d'équilibre ne commencent à s'établir qu'après une période d'environ 4 semaines pour le PLA et les mélanges contenant 20% et 80% de PLA. Cependant, l'équilibre pour la formulation 50/50 (PEBD/PLA) apparaît après presque 5 semaines d'immersion. Cette même formulation présente le taux d'adsorption le plus élevé qui est de l'ordre de 2,5% alors que celui du PLA est de 1,2%. Le polyéthylène montre la plus grande résistance à la pénétration d'eau à cause de sa forte hydrophobicité.

### ***V.1.3.2 Evaluation de la biodégradation des films dans la boue activée***

La boue activée comprend plusieurs types de micro-organismes et peut ainsi être considérée comme un milieu capable de dégrader les polyesters aliphatiques [152]. Le taux de biodégradation de polylactide (PLA), du polyéthylène et de leurs mélanges, dans la boue activée a été estimé par mesure de la perte de masse, par analyse DSC, par SEM, par DRX, par des mesures rhéologiques et par mesure des propriétés mécaniques (test traction, test de microdureté).

#### **V.1.3.2.1 Mesure de la perte de masse**

La mesure de la biodégradabilité par perte de masse est sans doute la méthode la plus simple pour avoir une première idée du comportement d'un polymère dans le milieu de dégradation (compost ou milieu minéral liquide), mais il faut prendre en compte que l'échantillon est susceptible d'absorber de l'eau. De ce fait, il a été nécessaire qu'on fasse, en parallèle, une étude d'absorption d'eau (voir figure V.6). Des échantillons sont prélevés de l'eau distillée et pesés en même temps que les échantillons exposés à la boue activée. L'augmentation de la masse due à l'absorption d'eau est ainsi soustraite.

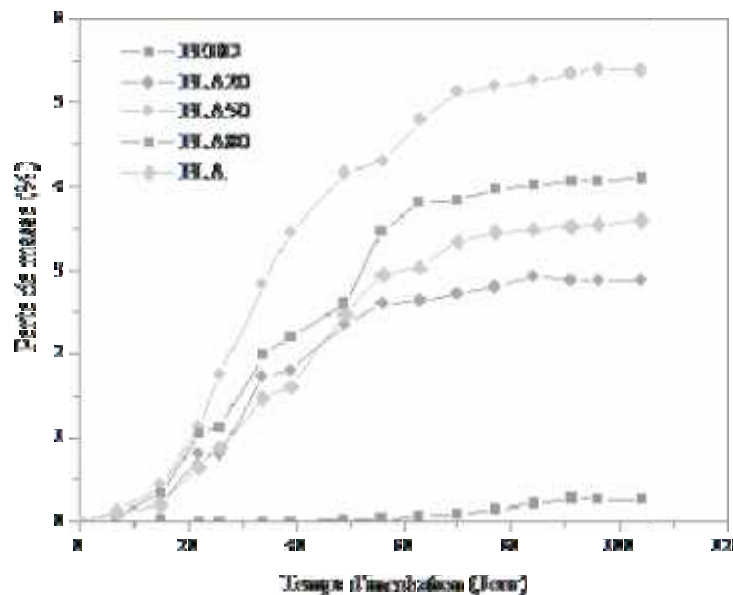
Les résultats de cette mesure sont illustrés sur la figure V.7, qui correspond à la perte de masse des mélanges PEBD/PLA après une exposition de 13 semaines.

Comme il peut être constaté, une perte de masse de tous les échantillons contenant le PLA est notée, quoiqu'elle ne commence qu'après une période d'environ une semaine. Cependant, le mélange 50/50 exhibe la plus grande valeur de perte de masse qui est de l'ordre de 5,6 % alors que celle du PLA est de 3,8%. Dans les mélanges PEBD/PLA, cette perte de masse peut être attribuée à la consommation du PLA par les micro-organismes contenus dans la boue activée. Le poly(acide lactique) contient plusieurs séquences hydrophiles sur sa chaîne principale qui peuvent être des sites facilement accessibles par les micro-organismes ou par leurs produits de sécrétion. Le polyéthylène n'est pas vraiment affecté par les micro-organismes même après les 104 jours d'exposition. Une faible perte de masse est cependant observée vers la fin du test.

Les valeurs relativement basses de la perte de masse obtenues sur toute la période du test, et pour tous les mélanges, dévoilent une très lente vitesse de biodégradation et reflètent la difficulté que trouvent les micro-organismes pour attaquer ces matériaux.

Au cours de cette étude, il a été noté une fragmentation des échantillons de la formulation 50/50 (PEBD/PLA) après un temps d'incubation de 7 semaines. Ceci est certainement dû à une altération irréversible des propriétés physico-chimiques. Cette fragmentation est une preuve d'une biodégradation par les micro-organismes puisqu'elle n'a pas été observée lors du test d'immersion dans l'eau distillée seule.

Plusieurs chercheurs ont montré que la biodégradation des polyesters aliphatiques est un processus complexe qui implique plusieurs étapes dont la plus importante est l'étape d'hydrolyse [156-158].



**Figure V.3:** Perte de masse des mélanges PEBD/PLA en fonction du temps d'incubation dans la boue activée

#### V.1.3.2.2 Observations microscopiques de la surface

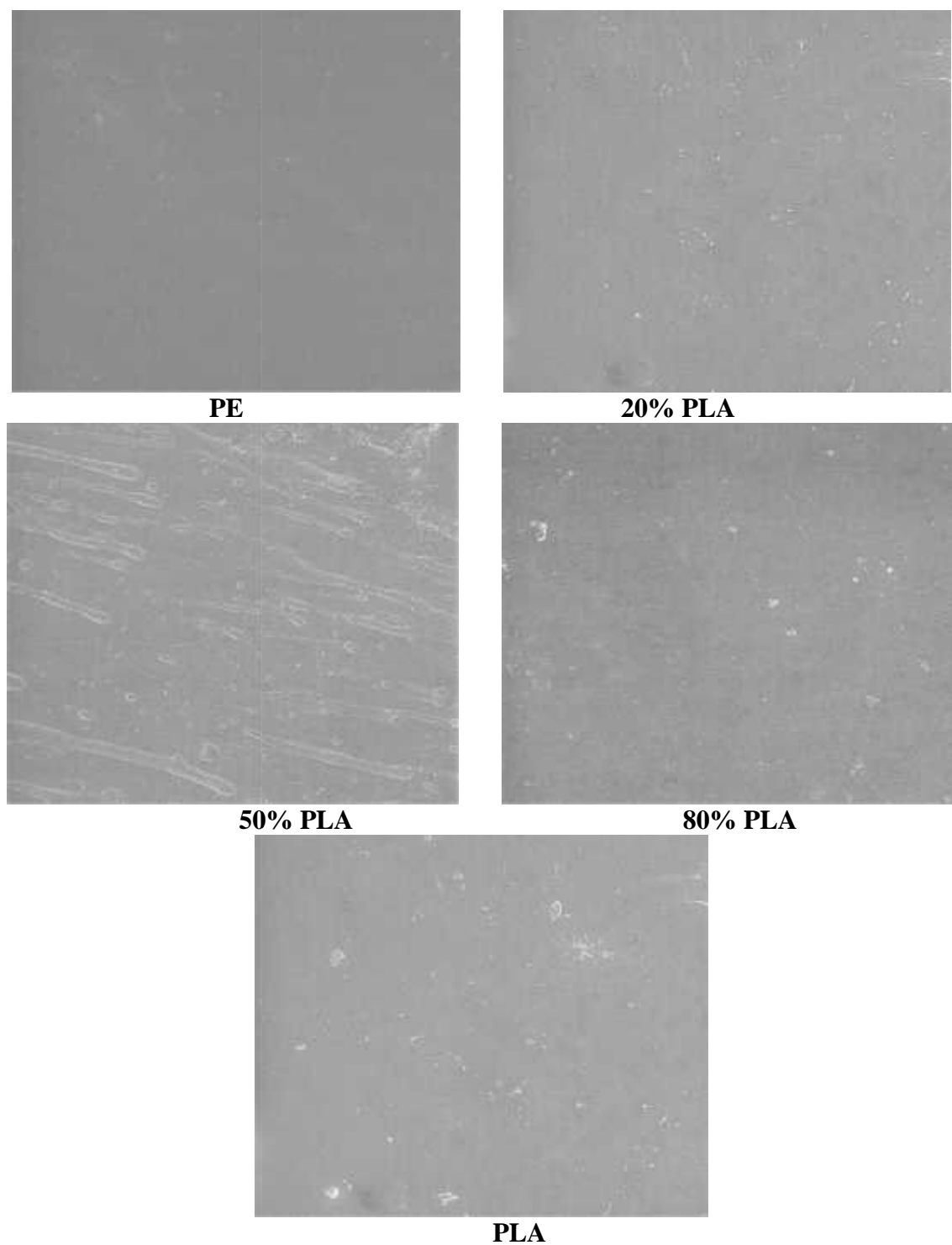
La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour examiner les modifications de la morphologie de surface des échantillons étudiés au cours de leur dégradation dans la boue activée. Les figures V.8 et V.9 montrent, respectivement, les images des films du polyéthylène, du polylactide et de leurs mélanges avant et après incubation dans la boue activée.

Comme le montre la figure V.8, les surfaces des différents films avant incubation sont presque toutes lisses et exemptes de défauts. Sur la figure V.9, qui montre les films après incubation, les surfaces des différents échantillons présentent des modifications morphologiques très claires où des érosions, des fissures, des craquelures et des trous apparaissent. Ces défauts sont le résultat de la destruction des chaînes macromoléculaires par les microorganismes présents dans la boue activée. Cependant, cet effet varie d'une composition à l'autre.

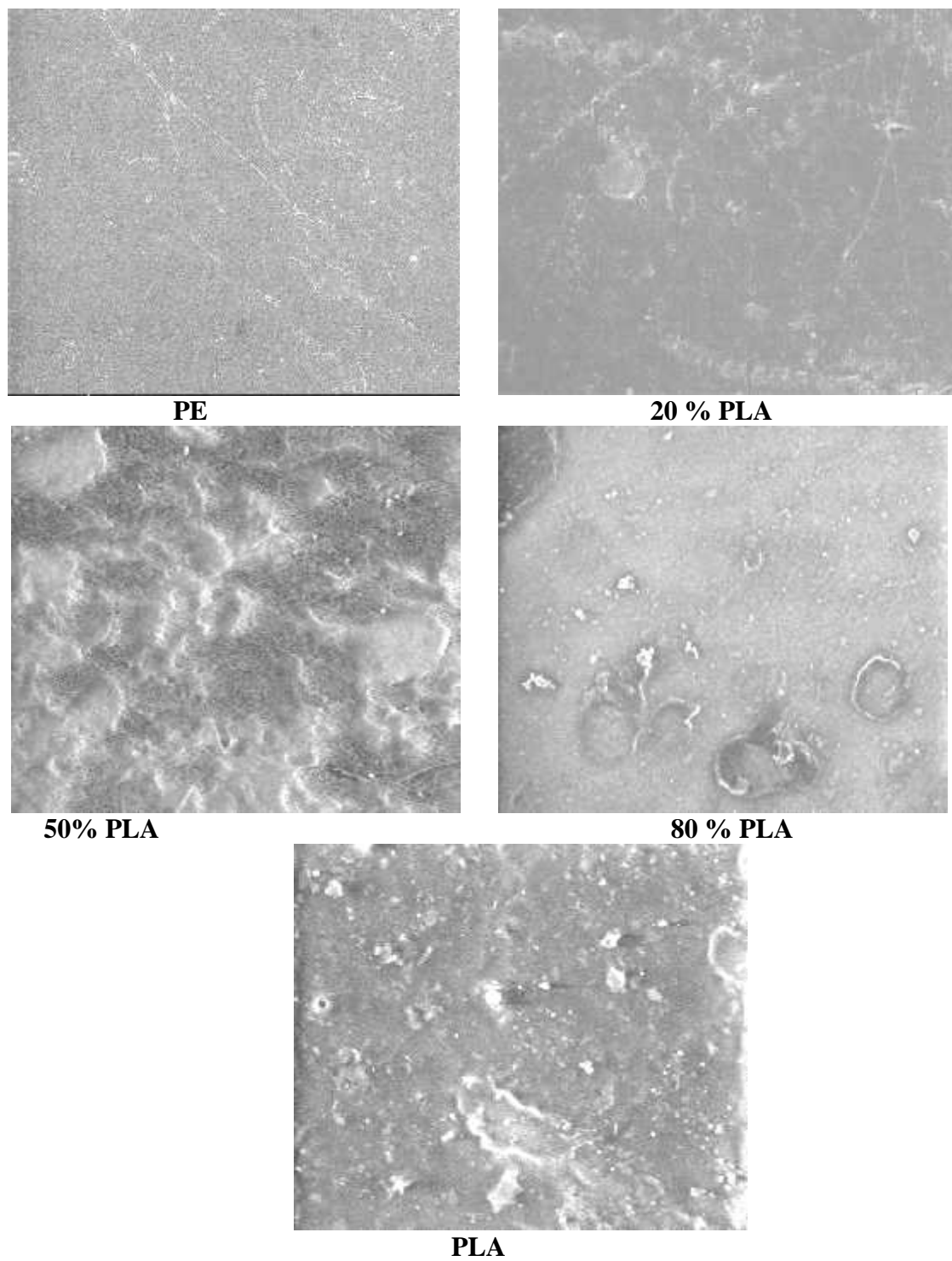
Le film du polyéthylène dégradé présente une surface peu rugueuse sans de nombreux défauts indiquant la résistance de ce matériau face aux microorganismes du milieu d'incubation. Cependant, la rugosité des surfaces des autres films augmente en présence du deuxième polymère. Tous les mélanges semblent être plus dégradés que le poly(acide lactique) pur. Des résultats similaires ont été obtenus par Kaczmarek et coll. [159] en étudiant la biodégradation des mélanges de polyéthylène avec la cellulose dans un compost.

La figure V.9 montre également que la détérioration la plus importante est observée pour la formulation 50/50 PEBD/PLA dont la surface montre la plus grande rugosité et le plus grand nombre de trous. Cette composition a déjà montré plus haut la plus grande perte de masse après contact avec la boue activée ainsi qu'une perte de flexibilité où le matériau s'est effrité après la moitié de la période d'incubation.

Ces changements ayant lieu au niveau de la surface des échantillons peuvent être utilisés comme une première indication d'une attaque microbienne.



**Figure V.4:** Micrographies MEB (x1000) des échantillons avant incubation dans la boue activée



**Figure V.5:** Micrographies MEB (x1000) des échantillons après incubation dans la boue activée

### V.1.3.2.3 Caractérisation des échantillons biodégradés par DSC :

Dans la présente étude, les échantillons mis en contact avec la boue activée pendant 13 semaines ont été soumis à une analyse par cette technique afin d'estimer les variations pouvant se manifester dans les caractéristiques thermiques telles que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) ainsi que les enthalpies correspondantes (de fusion et de cristallisation). Pour le polylactide l'effet de la biodégradation sur la cristallisation froide est aussi évalué.

Les thermogrammes obtenus pour les différents échantillons, à une vitesse de balayage de 20°C/min, avant et après incubation dans la boue activée sont illustrés dans les figures V.10 et V.11, qui correspondent, respectivement, au cycle de chauffage et de refroidissement.

La figure V.10.a présente les thermogrammes DSC du polyéthylène seul, avant et après biodégradation. Ces derniers sont presque superposables ce qui reflète une très faible influence des microorganismes sur ce polymère hydrophobe. La température de fusion reste inchangée, cependant l'enthalpie de fusion diminue légèrement de 49,96 J/g à 49,325 J/g indiquant une faible diminution dans la cristallinité du polyéthylène. A partir des thermogrammes DSC de la composition riche en polyéthylène (80/20 PEBD/PLA) (figure V.10.b), les mêmes changements dans le pic endothermique du PEBD avant et après biodégradation sont observés. Kaczmarek et coll. [159] ont fait des observations similaires pour le polyéthylène seul et le mélange polyéthylène/cellulose (70/30) biodégradé dans un compost durant une année. Cette figure montre aussi que les pics de fusion du polylactide sont aussi quasiment superposables ce qui indique que la partie cristalline du PLA n'est pas affecté par la biodégradation.

Les thermogrammes DSC relatifs au mélange contenant 50% PLA (figure V.10.c) sont un peu complexes. Une augmentation considérable dans l'aire du pic de la cristallisation froide et une double fusion de la partie cristalline du PLA sont observées après biodégradation. Ceci peut être associé à la formation de cristaux ayant différentes structures ou à la formation de cristaux moins parfaits [160].

La figure V.10.e montre les thermogrammes DSC du PLA avant et après la biodégradation dans la boue activée. Le pic de la cristallisation froide est déplacé vers une température plus basse. Cette diminution dans la température de cristallisation a été aussi signalée par Tsuji et coll. [152] pour des films de PLLA biodégradés dans l'eau de mer pendant 10 semaines, par Fukushima et coll. [96] pour des films de PDLLA biodégradés dans



---

un compost durant 12 semaines et par Fukushima et coll. [161] pour des films de PLLA biodégradés dans un compost durant 21 jours.

Les thermogrammes DSC illustrés dans la figure V.10.d, correspondant à la composition riche en PLA (20/80 PEBD/PLA), montrent une similarité avec les thermogrammes DSC du PLA seul où un décalage de la cristallisation froide vers les basses températures et une augmentation de l'enthalpie de fusion sont observées. D'une façon générale, une augmentation de la cristallinité est détectée lors de l'hydrolyse de polymères dégradables, qui est due essentiellement à la dégradation des régions amorphes mais qui peut se rapporter également à une réorganisation des extrémités de chaînes libres [162]

La température de transition vitreuse du poly(acide lactique) reste inchangée pour toutes les compositions même après 13 semaines d'incubation avec les microorganismes. Généralement, ce paramètre ne peut présenter de changements considérables que lorsque les changements structuraux à grande échelle sont importants [163].

La figure V.11.a et V.11.b présentent les courbes DSC des échantillons avant et après incubation dans la boue activée obtenues durant le cycle de refroidissement.. Dans chaque figure, les courbes présentent les mêmes allures. Pour le polylactide, à une vitesse de refroidissement de 20°C/min, aucune cristallisation n'est observée, ni avant ni après biodégradation. Pour le polyéthylène, pur et en mélange avec le PLA, la biodégradation affecte légèrement la température de sa cristallisation, où elle diminue d'environ 2 à 3 °C.

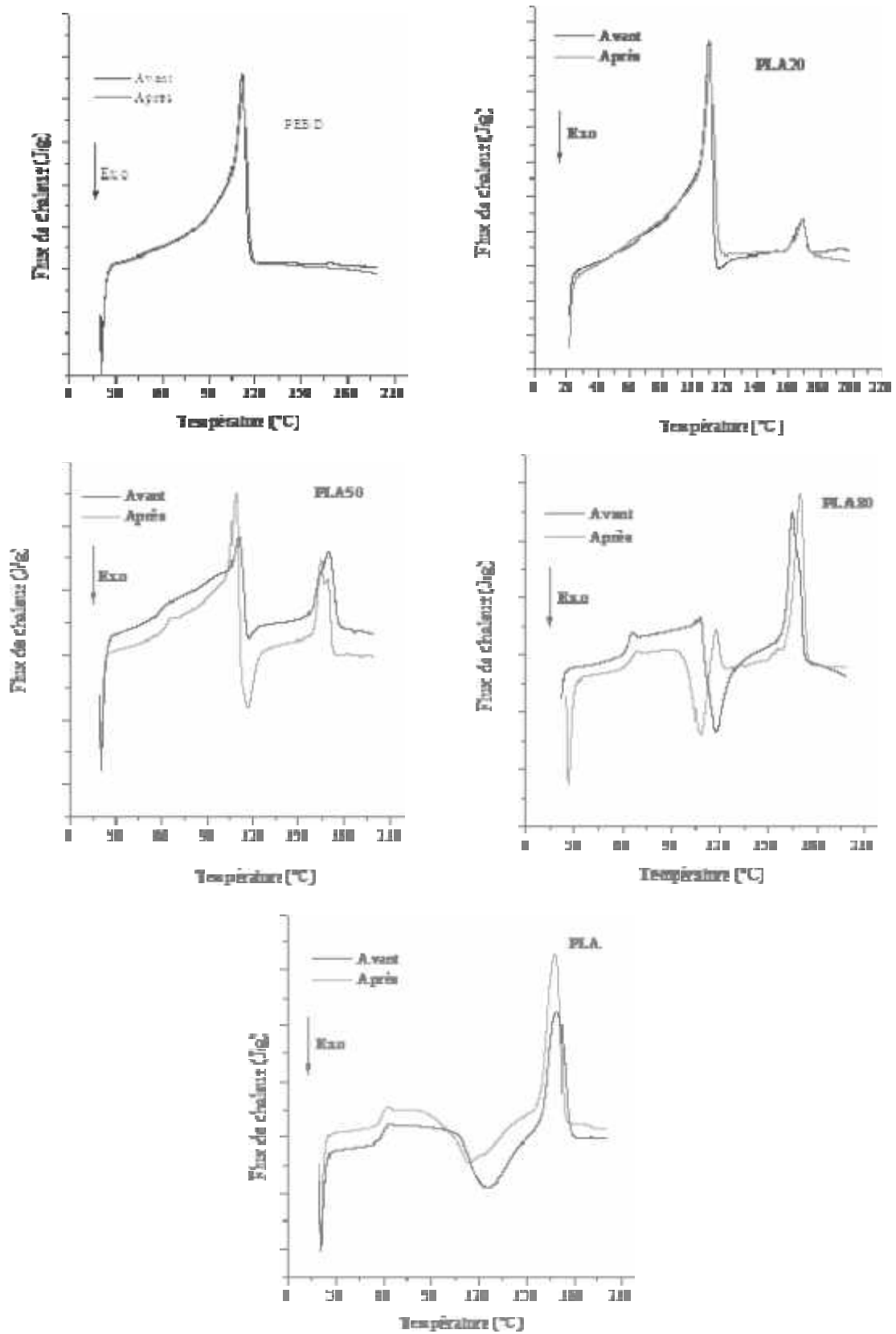
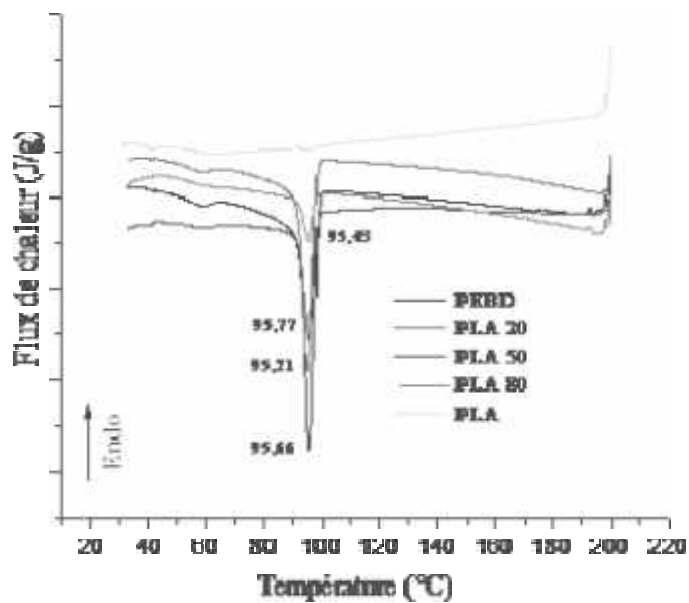
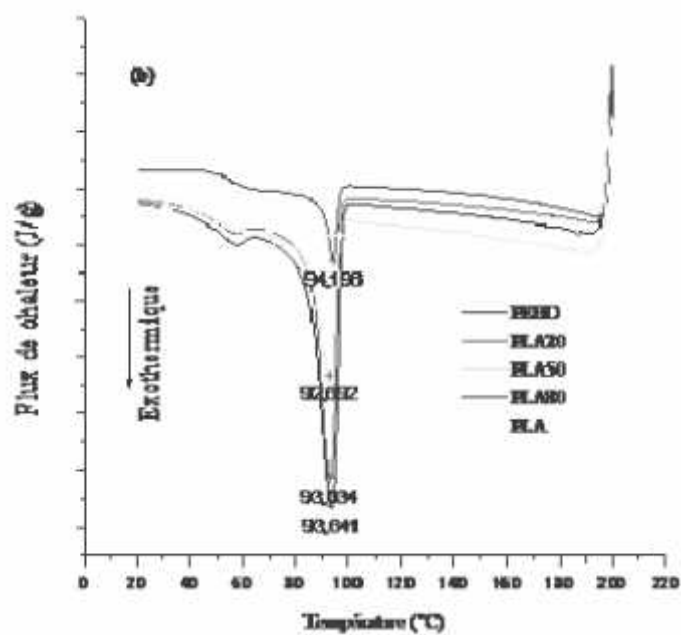


Figure V.6: Thermogrammes DSC du PEBD, PLA et de leurs mélanges avant et après incubation dans la boue activée (cycle de chauffage)



(a)



(b)

**Figure V.7:** Thermogrammes DSC du PEHD, PLA et de leurs mélanges (cycle de refroidissement):

(a) Avant incubation dans la boue activée

(b) Après incubation dans la boue activée

#### V.1.3.2.4 Analyse par DRX (Diffraction de rayons X) :

La structure des échantillons a été étudiée par diffraction des rayons X (WAXD) afin d'examiner l'évolution du taux de cristallinité du PLA et du PEBD, seuls et en mélanges, après biodégradation dans la boue activée.

La figure V.12 présente les courbes de diffraction des rayons X des homopolymères et des mélanges PEBD/PLA avant et après biodégradation. Il peut être observé que les pics des différents diffractogrammes apparaissent aux mêmes positions  $2\theta$ , ce qui indique que les structures des mailles des deux phases cristallines (PLA et PE) ne sont pas affectées par la biodégradation. Cependant, après la période d'incubation, une diminution dans la partie amorphe et dans les intensités des pics est observée. Les taux de cristallinité calculés à partir des aires relatifs aux phases cristallines et amorphes des deux polymères sont présentés dans les tableaux V.2 et V.3.

Le tableau V.2 montre une légère diminution du taux de cristallinité du polyéthylène pur et de la phase PEBD dans la composition 80/20 PEBD/PLA. Ces résultats corroborent avec les résultats de l'analyse enthalpique différentielle pour ces deux formulations. Cependant, pour les autres mélanges, le taux de cristallinité du PEBD augmente légèrement ce qui peut refléter une biodégradation de la partie amorphe de ce polymère par les microorganismes présents dans le milieu.

Les résultats du tableau V.3 indiquent une augmentation du pourcentage de cristallinité du polylactide après la période d'incubation, et ce pour toutes les formulations, affirmant la biodégradation de ce polymère dans la boue activée. Cependant, les mélanges exhibent une plus grande augmentation du taux de cristallinité que le PLA seul, surtout la composition 50/50 PEBD/PLA. Ces résultats sont en accord avec ceux de la perte de masse où les mélanges présentent une plus grande perte de masse que le poly(acide lactique) seul.

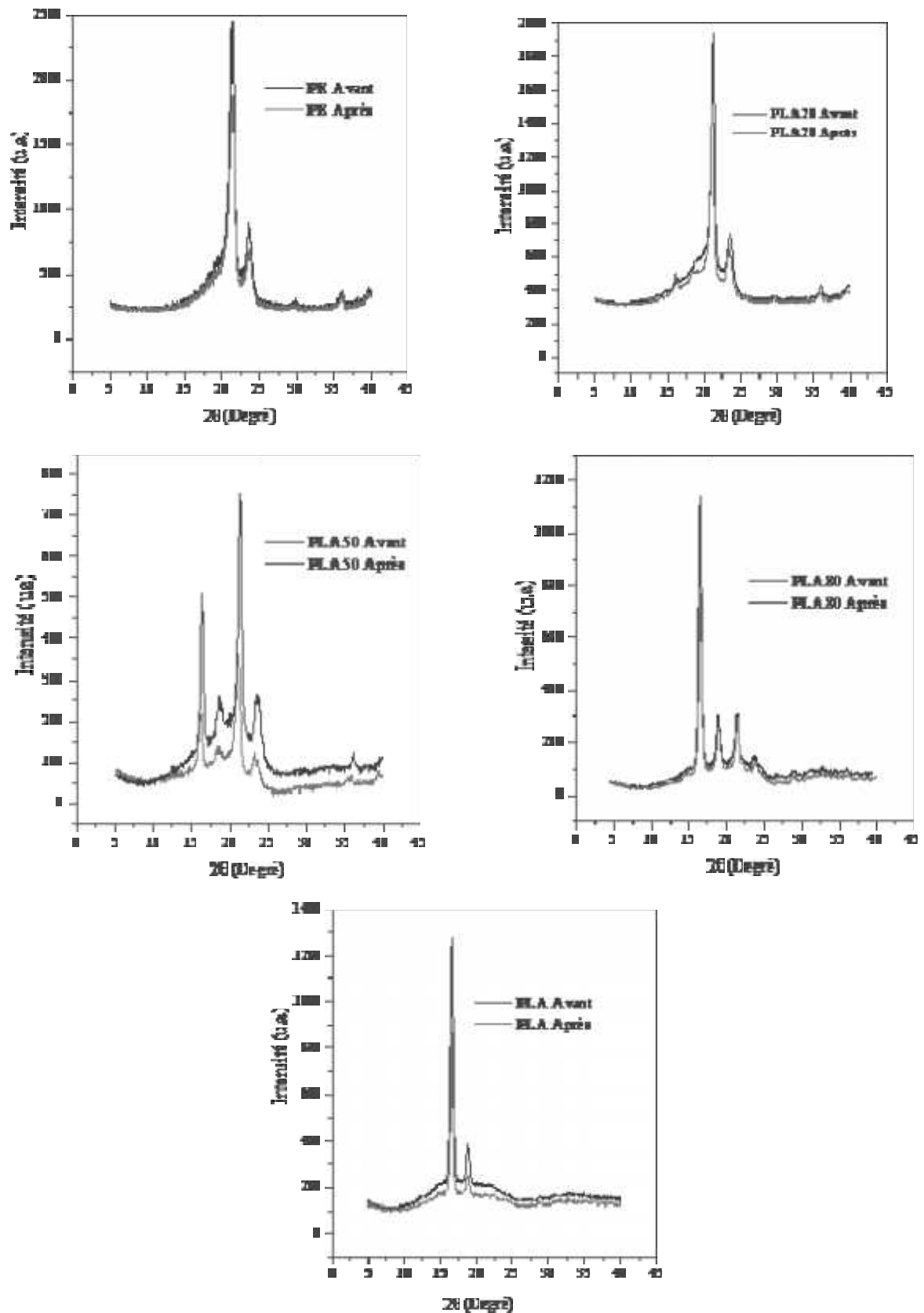


Figure V.8: Diffractogrammes du PEBD, PLA et de leurs mélanges avant et après incubation dans la boue activée

**Tableau V.1: Taux de cristallinité du PEBD dans les mélanges PE/PLA avant et après biodégradation dans la boue activée**

PLA (% en masse)	0		20		50		80	
Taux de cristallinité du PEBD (%)	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
	52,58	52,06	46,24	45,91	37,58	38,81	22,28	24,53

**Tableau V.2: Taux de cristallinité du PLA dans les mélanges PE/PLA avant et après biodégradation dans la boue activée**

PLA (% en masse)	20		50		80		100	
Taux de cristallinité du PLA (%)	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
	9,50	14,39	17,87	35,61	23,59	42,28	34,29	50,66

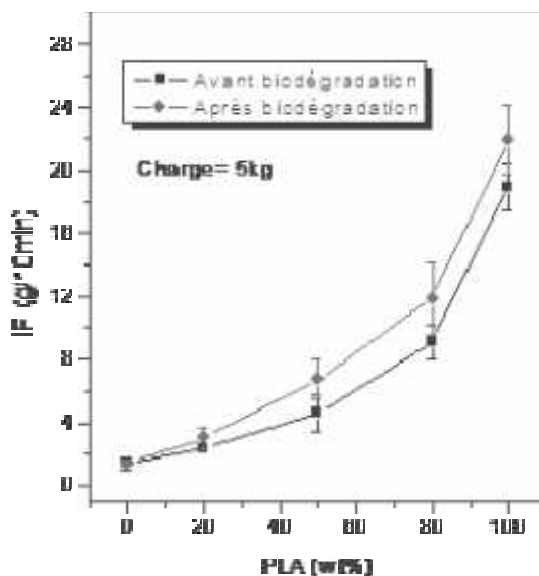
#### V.1.3.2.5 Mesure de l'indice de fluidité (Melt flow index)

Plusieurs études ont rapporté la relation entre l'indice de fluidité (MFI) des polymères et un certain nombre de caractéristiques physiques et chimiques, tels que la distribution de masse moléculaire, la viscosité, la résistance au cisaillement, etc. [164-166]. L'indice de fluidité à chaud (IF) en lui-même est une mesure de la viscosité [138] et il a été utilisé pour estimer le taux de la dégradation thermique et la dégradation sous cisaillement des polymères [167].

Dans ce travail, la biodégradation du polyéthylène, du poly(acide lactique) et de leurs mélanges, dans la boue activée est évaluée par mesure de l'indice de fluidité des échantillons avant et après incubation.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V.13. Une augmentation des valeurs de l'indice de fluidité du PLA et des mélanges PEBD/PLA est observée après la période d'incubation. Cependant, l'indice de fluidité du polyéthylène n'est pas affecté par la biodégradation.

L'indice de fluidité est inversement proportionnel à la masse moléculaire et à la viscosité. De ce fait, les résultats obtenus reflètent une diminution de la viscosité et par conséquent une réduction dans la masse moléculaire des échantillons suite à l'action des microorganismes du milieu d'incubation.



**Figure V. 9:** Variation de l'indice de fluidité du PEBD, PLA et de leurs mélanges, avant et après biodégradation dans la boue activée.

#### V.1.3.2.6. Test mécanique de microdureté:

La biodégradation des polymères comprend plusieurs étapes, qui commencent par la fixation et la croissance des microorganismes sur la surface du polymère et terminent par la dégradation ultime dans la masse du polymère [168]. Ainsi, il est intéressant de suivre les variations dans les propriétés de surface qui peuvent être détectées bien avant les variations des propriétés en masse. Pour cela, la microdureté, qui est une technique mesurant les déformations de la surface à une échelle très réduite, a été utilisée pour voir l'effet de l'incubation du PEBD, PLA et leurs mélanges, dans la boue activée.

Les résultats de la microdureté pour les mélanges PEBD/PLA ainsi que leurs homopolymères sont présentés sur la figure V.14. Cette figure dénote une diminution de la microdureté des échantillons après la période d'incubation dans la boue activée. Une telle diminution peut être prise comme preuve d'une biodégradation des échantillons par les microorganismes contenus dans le milieu d'incubation. Une diminution négligeable est notée pour

le polyéthylène pur et la formulation 80/20 PEBD/PLA, cependant, elle devient plus importante pour les autres compositions surtout pour la composition 50/50 PEBD/PLA.

La microdureté des mélanges PEBD/PLA peut être représentée par la relation suivante :

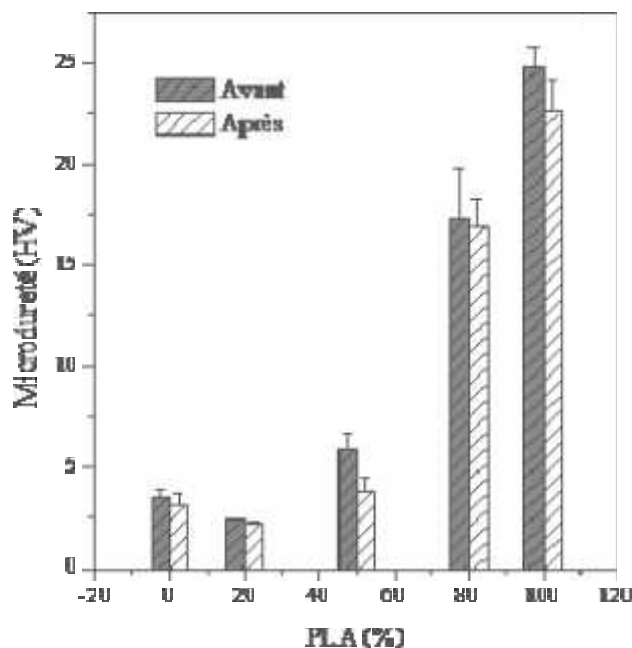
$$H = w_c^{PE} H_c^{PE} + w_c^{PLA} H_c^{PLA} + w_a^{PLA} H_a^{PLA} \quad \text{VI.12}$$

où  $H_c^{PE}$  et  $H_c^{PLA}$  sont les valeurs de la microdureté de la phase cristalline du polyéthylène et du polylactide, respectivement, alors que  $H_a^{PLA}$  est la valeur de la microdureté de la phase amorphe du polylactide ( $T_g \sim 60^\circ\text{C}$ ). La contribution de la phase amorphe du polyéthylène est nulle ( $H_a^{PE} \sim 0$ ) puisque la température des essais est supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g < 0^\circ\text{C}$ ).

Durant la biodégradation du polylactide les régions amorphes qui sont moins organisées permettent à l'eau de pénétrer plus facilement que les zones cristallines hautement ordonnées [162]. Ainsi ces parties amorphes subissent facilement une dégradation hydrolytique ce qui conduit à une diminution de leur densité dans ce polymère semi-cristallin. De ce fait, la contribution de la partie amorphe décroît et conduit à une diminution de la microdureté globale des échantillons étudiés.

D'après la littérature, une diminution de la microdureté de plusieurs matériaux après immersion dans des milieux biologiques a été prise comme indication de la détérioration de ces matériaux [169-171].





**Figure V. 10:** Variation de la microdureté du PE, PLA et de leurs mélanges, avant et après biodégradation.

### V.3.2.7 Test mécanique de traction:

Il est bien reconnu que le temps de vie d'un produit en polymère dépend de la conservation de ses propriétés mécaniques initiales. Les propriétés mécaniques, telle que la résistance à la traction, sont très sensibles aux changements ayant lieu à l'échelle microscopique dans un polymère et qui déterminent la fin de sa vie. Leurs variations sont souvent prises comme une indication directe de la dégradation [172, 173].

Dans cette étude, afin de suivre la biodégradation des différents échantillons soumis à l'action des microorganismes de la boue activée, un test de traction a été effectué. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures V.15-V.17.

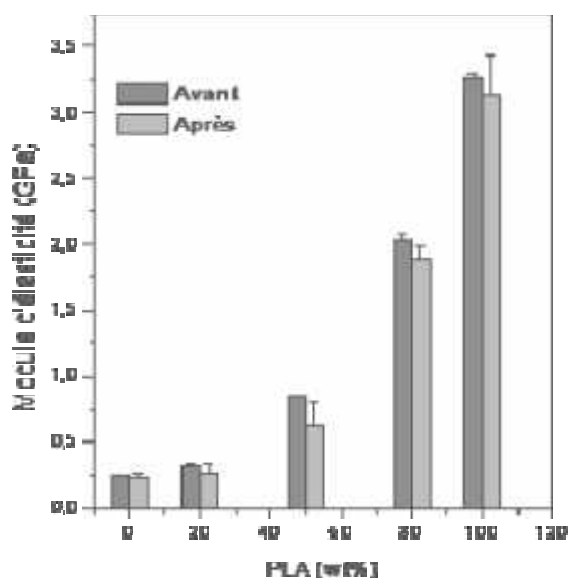
La figure V.15 représente à la variation du module d'élasticité des échantillons avant et après incubation. Cette figure montre une très faible action des microorganismes sur cette grandeur pour le polyéthylène. Pour les autres formulations, une variation plus ou moins notable est observée notamment pour la formulation 50/50 PEBD/PLA.

La variation de la force à la rupture est montrée dans la figure V.16. Cette grandeur exhibe une diminution d'environ 3% pour le PEBD, 34% pour la formulation PLA20, 54% pour la formulation PLA50, 29% pour la formulation PLA80 et 16% pour le PLA pur.

Pour l'allongement à la rupture, représenté dans la figure V.17, la formulation à 50% PLA perd 58% de sa valeur initiale, suivie de la formulation contenant 80% PLA (50%) après la période d'incubation. Les homopolymères, PLA et PEBD, perdent respectivement, 28% et 1% de leurs valeurs initiales de l'allongement à la rupture.

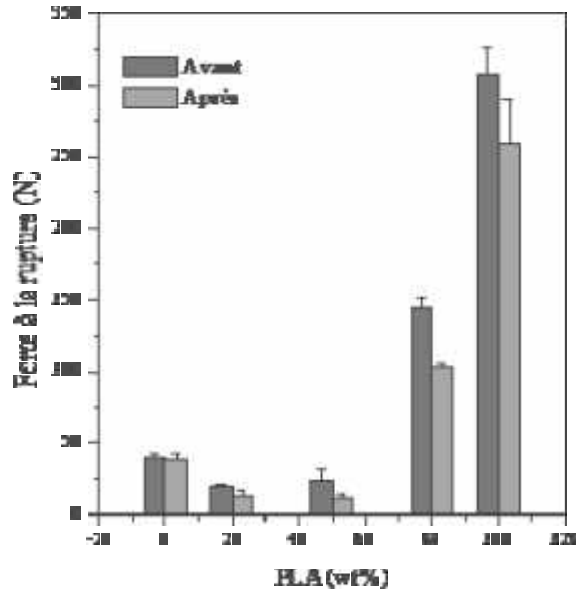
Toutes les figures montrent une diminution dans les propriétés mécaniques après la biodégradation. Cependant, cette détérioration est plus importante pour la formulation 50/50 (PE/PLA) et elle est négligeable pour le polyéthylène.

Plusieurs auteurs ont obtenu des résultats similaires lorsqu'ils ont étudié la variation des propriétés mécaniques des mélanges de polymères exposés à l'action des microorganismes [159, 173-176]. Par exemple, Patel et coll. [174] ont noté une diminution dans la contrainte à la rupture et dans l'allongement à la rupture des mélanges de polyéthylène/amidon, polyéthylène/poly(acétate de vinyle) (PVAc) et polyéthylène/poly(vinyle alcool) (PVA) après 30 jours d'incubation avec des bactéries de genre *Bacillus*. Les mêmes observations ont été faites par Sunilkumar et coll. [173] qui ont exposé des mélanges de polyéthylène/chitosan à l'action de l'*Aspergillus niger* (*A. niger*) pendant une durée de 21 jours. Ces derniers auteurs ont noté aussi la diminution du module d'élasticité après incubation.

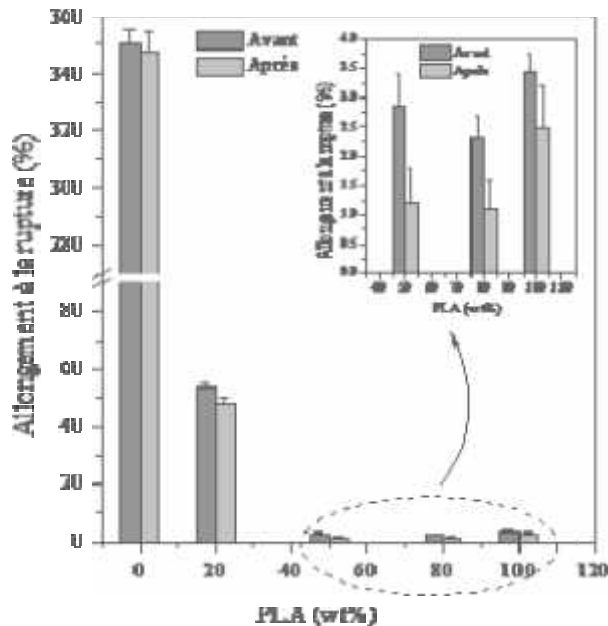


**Figure V.11:** Variation du module d'élasticité du PE, PLA et de leurs mélanges, avant et après biodégradation

D'une manière générale, les différentes études montrent que la détérioration des propriétés mécaniques en traction est d'autant plus importante que le taux du deuxième matériau biodégradable est important.



**Figure V.12:** Variation de la force à la rupture du PE, PLA et de leurs mélanges, avant et après biodégradation



**Figure V. 13:** Variation de l'allongement à la rupture du PE, PLA et de leurs mélanges, avant et après biodégradation

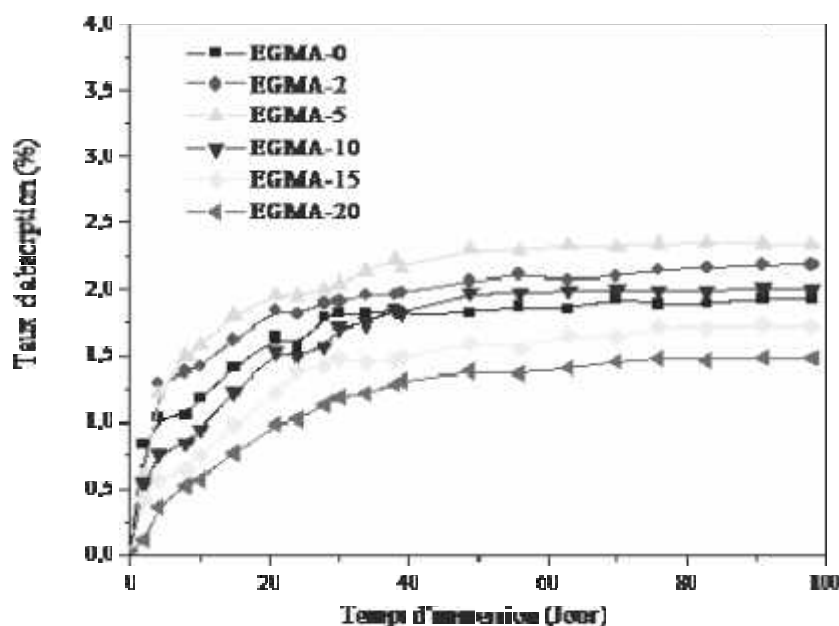
## V.2 BIODEGRADATION DES MELANGES PEBD/EGMA/PLA

### V.2.2 Biodégradation dans la boue activée

#### V.2.2.1 Mesure de l'absorption de l'eau

La figure V.20 montre la variation d'absorption d'eau des mélanges PEBD/EGMA/PLA après différents intervalles d'immersion dans l'eau distillée.

Pour les mélanges contenant le comptabilisant, on remarque la même allure pour toutes les courbes avec une bonne superposition durant la première semaine du test. Cette superposition a tendance à disparaître au fur et à mesure que le temps d'immersion est de plus en plus long. Cependant, pour ces mélanges, les plateaux ne sont observés qu'au-delà de 42 jours d'immersion. Il est à noter aussi que l'ajout de faibles concentrations de comptabilisant fait augmenter la capacité d'absorption d'eau des mélanges PEBD/PLA alors que l'inverse est observé pour des taux plus élevés. Les valeurs les plus élevées d'absorption d'eau sont obtenues pour la formulation contenant 5phr en EGMA.



**Figure V.14:** Variation de l'absorption d'eau des mélanges PEBD/EGMA/PLA en fonction du temps d'immersion

### V.2.2.2 Test de biodégradation des films dans la boue activée

#### V.2.2.2.1 Mesure de la perte de masse

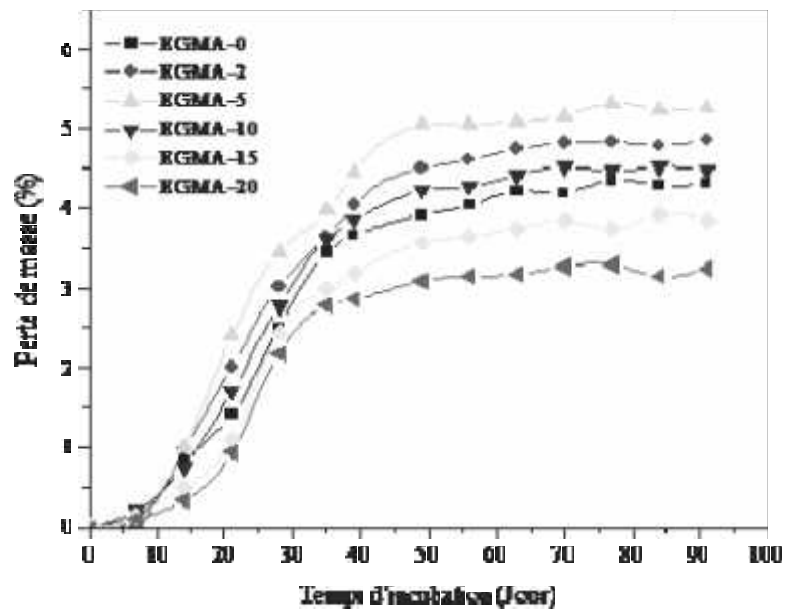
La biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA contenant différentes concentrations en EGMA a été évaluée par mesure de la variation de masse des échantillons durant la période d'immersion dans la boue activée, en tenant en compte le taux d'eau absorbée. Les résultats de cette mesure sont représentés sur la figure V.21.

D'après cette figure, tous les échantillons exhibent une perte de masse qui a lieu après une période d'induction d'environ huit jours, observée pour la majorité des échantillons. Au-delà de cette période, la perte de masse devient de plus en plus visible, surtout après 20 jours d'incubation. Les échantillons contenant des concentrations inférieures ou égales à 10phr en compatibilisant possèdent les valeurs les plus élevées de la perte de masses qui sont supérieures à celle du mélange non compatibilisé. Cependant, pour les teneurs de 15phr et 20phr en compatibilisant, la perte de masse diminue et devient inférieure à celle du mélange non compatibilisé.

Cette perte de masse peut être attribuée à la digestion concomitante du poly(acide lactique) et du poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) par les micro-organismes puisque ce comptabilisant contient plusieurs séquences hydrophiles sur sa chaîne principale.

La faible biodégradation observée pour les concentrations élevées en compatibilisant peut être expliquée par une localisation massive du compatibilisant à l'interface PEBD/PLA qui gênera la pénétration d'eau et par conséquent l'action des micro-organismes.

De plus, les faibles valeurs obtenues pour la perte de masse des mélanges, avec ou sans compatibilisant, indiquent que le processus de la biodégradation est lent.

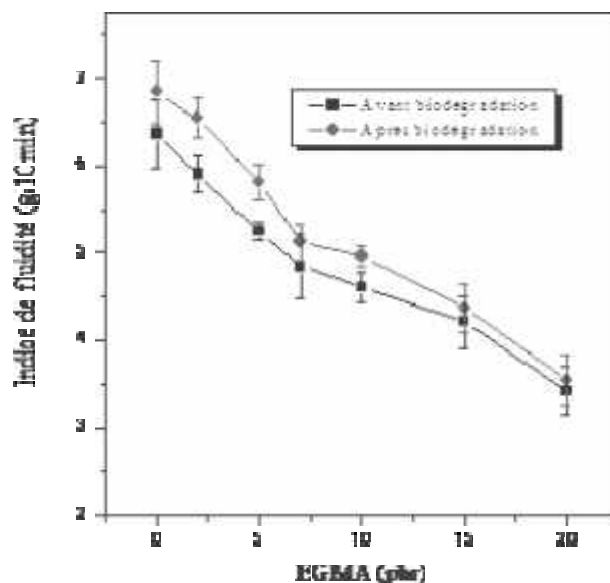


**Figure V.15:** Perte de masse des mélanges PEBD/EGMA/PLA en fonction du temps d'incubation dans la boue activée

#### V.2.2.2.2 Effet de la biodégradation sur l'indice de fluidité (Melt flow index)

Les résultats de l'indice de fluidité des mélanges PEBD/EGMA/PLA avant et après incubation dans la boue activée sont illustrés dans la figure V.22. Il peut être remarqué que pour toutes les formulations, les valeurs de cet indice augmentent après incubation avec les microorganismes. Du fait que l'indice de fluidité (MFI) est inversement proportionnel à la masse moléculaire et à la viscosité à l'état fondu, il peut être conclu que tous les échantillons subissent des scissions de chaînes qui ont conduit à la réduction de leurs viscosités [138, 167].

La figure V.22 montre aussi que l'augmentation de l'indice de fluidité est plus importante pour les mélanges contenant de faibles teneurs en EGMA (2phr et 5phr) que ceux contenant des taux élevés en EGMA. Ceci indique que les faibles taux facilitent la biodégradation alors que les quantités élevées du compatibilisant qui se localisent au niveau de l'interface, entre les deux phases du PEBD et du PLA, peuvent être un obstacle face à l'action des microorganismes.



**Figure V. 16:** Effet de la biodégradation dans la boue activée sur l'indice de fluidité des mélanges PEBD/EGMA/PLA

### *V.2.2.2.3 Effet de la biodégradation sur des propriétés mécaniques*

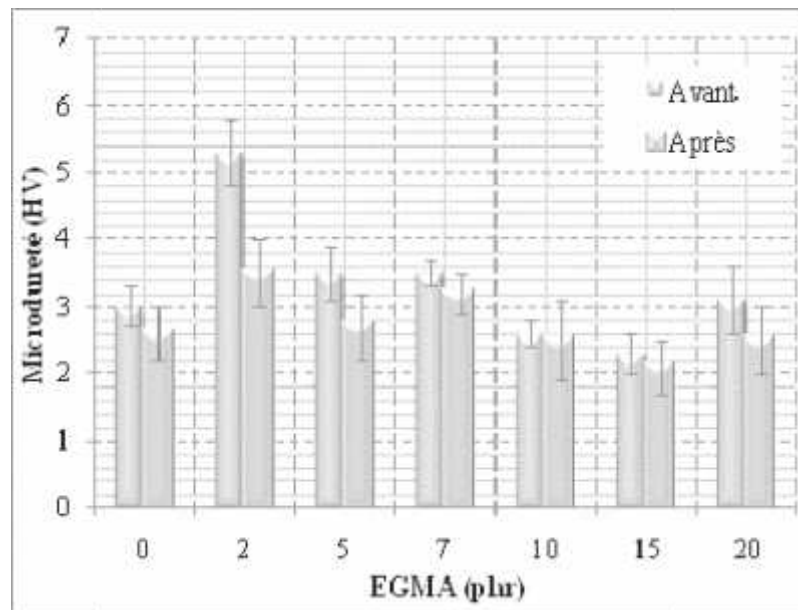
La caractérisation mécanique est un outil important qui permet de suivre les changements ayant lieu à l'échelle microscopique dans les échantillons soumis à la biodégradation. Les résultats du test de microdureté et du test de traction, réalisés avant et après incubation dans la boue activée, sont illustrés sur les figures V.23–V.26 qui montrent la variation de la microdureté, le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, respectivement.

La figure V.23 montre une diminution de la microdureté de tous les échantillons après la période d'incubation. Cette diminution peut être attribuée à la disparition des régions amorphes du poly(acide lactique) qui sont plus susceptibles à la pénétration d'eau et à la dégradation hydrolytique. De ce fait, la contribution de la partie amorphe décroît et conduit à une diminution de la microdureté globale des échantillons étudiés. Cependant, l'effet le plus remarquable est sur la formulation contenant le plus faible taux de l'EGMA (2phr). Ces résultats confirment la biodégradation des échantillons par les micro-organismes contenus dans la boue activée.

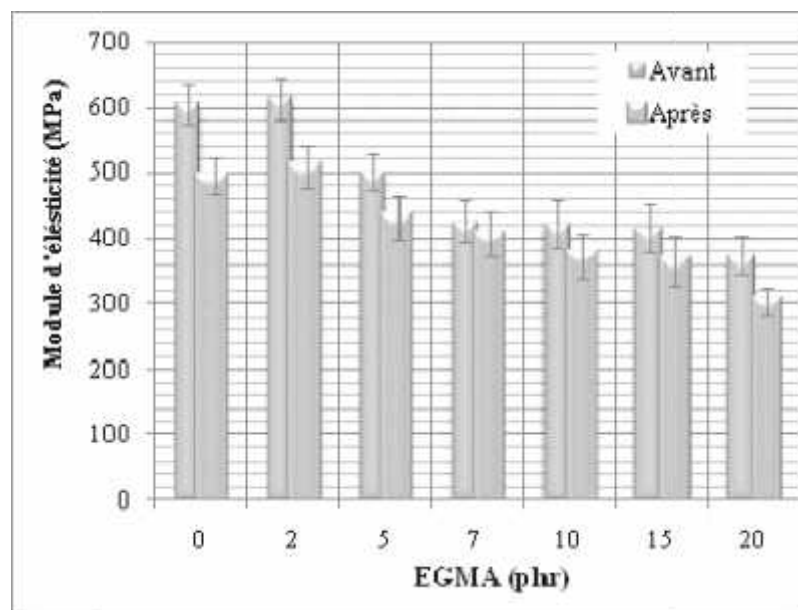
Les figures V.24, V.25 et V.26 représentant le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et allongement à la rupture indiquent une détérioration de toutes les propriétés étudiées après immersion dans la boue activée.

Toutefois, l'effet de la biodégradation varie d'une propriété à l'autre. Par exemple, la contrainte à la rupture n'est pas significativement affectée par l'attaque des microorganismes, contrairement à l'allongement à la rupture qui diminue d'une façon plus importante. Cette fragilité peut être due à l'affaiblissement de l'interface existante entre les différentes phases présentes.

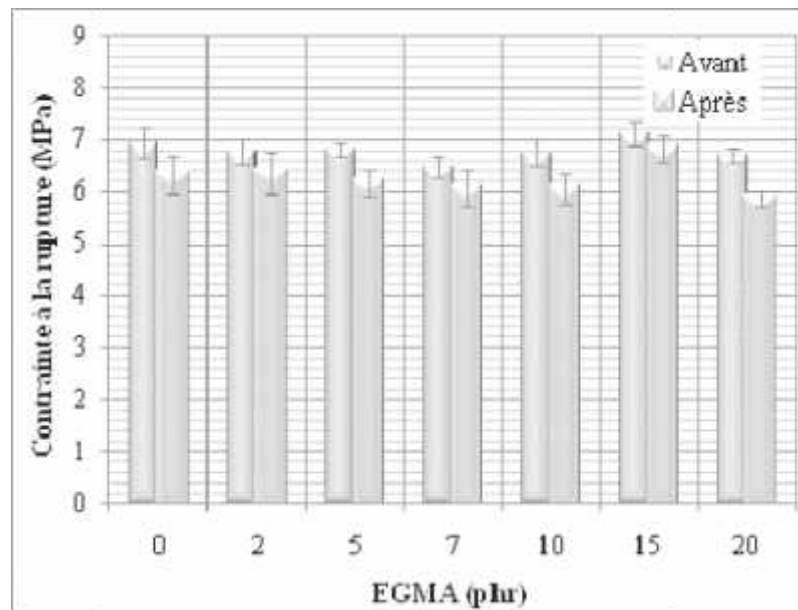




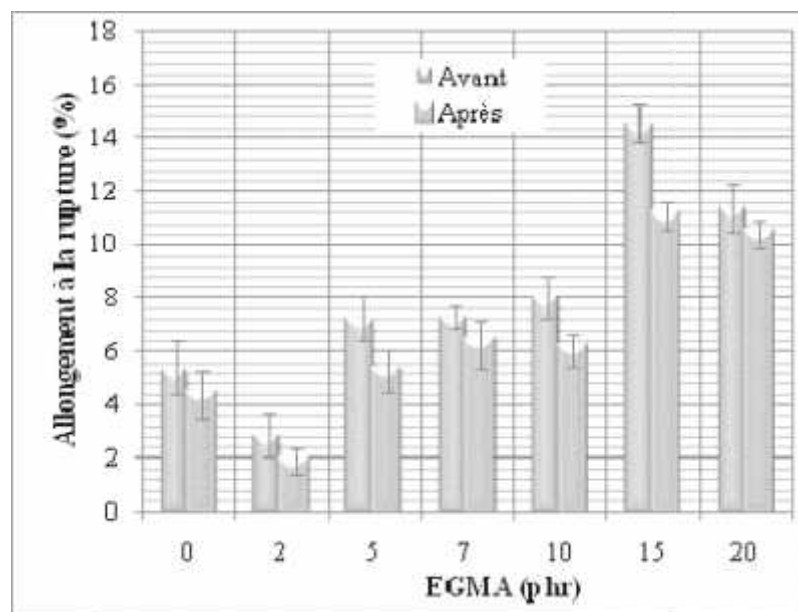
**Figure V. 17:** Effet de la biodégradation dans la boue activée sur la microdureté des mélanges PEBD/EGMA/PLA



**Figure V. 18:** Effet de la biodégradation dans la boue activée sur le module d'élasticité des mélanges PEBD/EGMA/PLA



**Figure V. 19:** Effet de la biodégradation dans la boue activée sur la contrainte à la rupture des mélanges PEBD/EGMA/PLA



**Figure V. 20:** Effet de la biodégradation dans la boue activée sur l'allongement à la rupture des mélanges PEBD/EGMA/PLA

---

# **CONCLUSION**

---

## Conclusion Générale

Cette étude a porté sur la préparation et la caractérisation de mélanges à base de polyéthylène basse densité et de poly(acide lactique). Ce couple de polymères immiscibles a été compatibilisé par extrusion réactive en utilisant le copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle) (EGMA). De nombreuses techniques ont été utilisées pour la caractérisation des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, telles que la IRTF, la DRX, le MEB, l'ATG, la DMTA, en plus d'une caractérisation mécanique (traction, choc et microdureté) et rhéologique (statique et dynamique). L'évaluation de la biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA a été faite dans divers milieux biologiques contenant des enzymes, des champignons ou des bactéries.

A la fin de cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées.

Tout d'abord, la spectroscopie infrarouge (IRTF) des mélanges binaires (PEBD/PLA) a montré l'absence de toute réaction dans ces mélanges alors que les spectres des mélanges ternaires (PEBD/EGMA/PLA) ont bien mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents constituants. De telles interactions provenaient des réactions entre les groupes fonctionnels du compatibilisant, c'est-à-dire les groupes époxydes du méthacrylate de glycidyle (GMA), et les groupes fonctionnels (hydroxyles et carboxyles) du PLA. Ces réactions ayant lieu principalement au niveau de l'interface PE/PLA conduiront à une amélioration de l'adhérence interfaciale entre les deux polymères.

Ces résultats ont été confirmés par les images de la microscopie électronique qui ont montré que l'incorporation de l'EGMA dans le mélange 60/40 (PEBD/PLA) à des concentrations supérieures à 7phr conduit à de nombreuses connections entre les phases présentes dans le mélange qui, parfois, sont confondues.

La caractérisation mécanique (traction et choc) a montré que les mélanges binaires exhibent un comportement typique des mélanges immiscibles où une détérioration importante des propriétés en traction et sous impact se produit. Cependant, le mélange 60/40 (PEBD/PLA) contenant 15 phr de l'EGMA possède des propriétés mécaniques significativement améliorées. De plus, les valeurs de la microdureté des différents mélanges (compatibilisés ou non) sont en bonne corrélation avec les propriétés mécaniques macroscopiques telles que la contrainte au seuil d'écoulement, le module de Young, la résilience, etc.

L'étude des propriétés rhéologiques en régime stationnaire des mélanges binaires (PE/PLA) a révélé que le PEBD, le PLA et leurs mélanges exhibent un comportement d'écoulement pseudo-plastique et rhéofluidifiant. En plus, l'effet de la température sur la viscosité des mélanges et des homopolymères était bien décrit par la relation d'Arrhenius. Les valeurs de l'énergie d'activation les plus élevées, obtenues à partir de cette corrélation, étaient celles du PLA. Cependant, ce même polymère a exhibé les valeurs les plus faibles de l'élasticité à l'état fondu. Pour les mélanges, l'énergie d'activation et l'élasticité dépendent fortement de la composition.

Les résultats de la rhéologie dynamique sont en bon accord avec ceux de la rhéologie statique où un comportement d'écoulement rhéofluidifiant a été noté pour tous les échantillons. En plus, le PEBD pur a présenté un module de conservation beaucoup plus élevé que celui du PLA ce qui indique qu'il est beaucoup plus élastique que le PLA. Pour les mélanges, les valeurs du module de conservation augmentent avec l'augmentation de la teneur en PEBD.

Pour les deux régimes, la présence du compatibilisant fait augmenter les diverses propriétés principalement la viscosité des mélanges.

La caractérisation des différents mélanges par DRX a montré que la structure cristalline des deux homopolymères reste inchangée après leur mélange. Toutefois, le mélange PEBD/PLA 50/50 a exhibé un léger décalage dans toutes les positions des pics de diffraction indiquant un faible changement dans les dimensions du réseau cristallin.

Les résultats de l'analyse par DSC ont indiqué que les propriétés thermiques ( $T_f$ ,  $T_c$  et  $T_g$ ) des homopolymères restent quasiment invariables dans les mélanges binaires et que le PLA exhibe une cristallisation froide au dessus de sa température de transition vitreuse. En plus, la cristallisation du poly(acide lactique) à partir de l'état fondu a montré une grande dépendance avec la vitesse de refroidissement où elle est plus notable pour les faibles vitesses. Certains thermogrammes ont révélé la présence de deux pics endothermes de fusion pour le PLA ou la présence d'un épaulement dans la zone de fusion de celui-ci qui ont été attribué à l'existence des deux structures cristallines du PLA qui sont la forme *'* (*pseudo-orthorhombique*) et la forme (*orthorhombique*).

Les tests de DMTA ont présenté une chute très importante dans le module de conservation du poly(acide lactique) et des différents mélanges autour de 70 °C qui est associée au processus de la relaxation lié à la transition vitreuse de la phase amorphe du

PLA. Ce teste a aussi mis en évidence la cristallisation froide du PLA seul ou de la phase du PLA dans les mélanges.

Les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLA ainsi déterminées ne dépendent pas de la composition du mélange puisqu'aucun changement considérable dans sa position n'a été observé, ce qui indique que ce mélange n'est pas miscible.

Les résultats de la DSC et la DMTA pour les mélanges PEBD/EGMA/PLA ont clairement montré que la présence du compatibilisant affecte les différentes propriétés. Cependant, l'effet le plus important est sur la température de transition vitreuse qui diminue considérablement.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que la dégradation du polyéthylène et du poly(acide lactique) se fait en une seule étape alors que celle des mélanges se fait en deux étapes. Ceci a été aussi confirmé par les courbes DTG correspondantes aux différents échantillons qui ont indiqué des températures de la dégradation maximale vers 473 °C pour le PEBD et vers 373 °C pour le PLA. Ainsi, le PEBD possède une grande stabilité thermique comparé au PLA.

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans la présente étude, il peut être conclu que le mélange non miscible PEBD/PLA peut être efficacement compatibilisé par le copolymère poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle). Ce dernier est capable de créer des liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires des deux homopolymères au niveau de l'interface et améliorer par conséquent les propriétés mécaniques.

L'étude de la biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA dans les milieux choisis (cocktail enzymatique, champignons et boue activée) a montré que :

- La présence du poly(acide lactique) dans les mélanges rend les matériaux plus susceptibles à l'absorption d'eau.
- La formulation 50/50 (PEBD/PLA) présente la valeur la plus élevée d'absorption d'eau.
- La perte de masse montre que la présence du poly(acide lactique) dans les mélanges avec le polyéthylène améliore la biodégradabilité des mélanges. Cet effet est beaucoup plus prononcé dans la composition 50/50 (PEBD/PLA).

- La formulation 50/50 exhibe une meilleure biodégradabilité que le PLA.
- La présence du compatibilisant en faibles concentrations améliore la biodégradabilité des mélanges ternaires alors que les concentrations élevées retardent la biodégradation.
- La vitesse de biodégradation est très lente et les taux de biodégradation obtenus sont très faibles pour tous les mélanges.

---

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

---



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. François, D., Lois de comportement des métaux- Élastoplasticité. Viscoplasticité, M4152, Technique de l'ingénieur, Paris, 2005.
2. Degallaix, S., Ilchner, B., traité des matériaux 2 : Caractérisation expérimentale des matériaux I, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 2007.
3. Krawczak, P., Essais mécaniques des plastiques, Caractéristiques instantanées, AM3510, Technique de l'ingénieur, Paris, 1999.
4. Norme ISO 527-2 : Plastiques - Détermination des propriétés en traction - Partie 2 : Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion, 2004.
5. Brown, R. P., Handbook of Polymer Testing – Short-Term Mechanical Tests, Rapra Technology, Shropshire, 2002.
6. Norme ISO 179-2: Plastiques- Détermination des caractéristiques au choc Charpy- Partie 2: Essai de choc instrumenté, 1993.
7. Balta-Calleja, F.J., Fakirov S., Microhardness of polymers, Cambridge university press, New York, 2007.
8. Chandler, H., Hardness Testing, 2<sup>nd</sup> ed., ASM International, New York, 1999.
9. Crowson, R. J., Folkes, M. J., Bright, P. F. (1980). Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding I. Fiber motion and viscosity measurement. Polymer Engineering & Science, 20(14), 925-933.
10. Nelson, B., Capillary Rheometry, In: Handbook of plastics analysis, Lobo, H. and Bonilla, J. V. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2003.
11. Macosko, C. W., Rheology : principles, measurements, and applications, Wiley-VCH, New York, 1994.
12. Coussot, P., Grossiord, J-L., Comprendre la rhéologie: de la circulation du sang à la prise du béton, EDP Sciences, Les Ulis, 2002.
13. Carrot, C., Guillet, J., Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus, AM3630, Traité Plastiques et Composites, Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2000.
14. Rouessac, F., Rouessac, A., Cruché, D., Analyse chimique, 6<sup>ème</sup> Ed., Dunod, Paris, 2004.
15. Milosevic, M. Internal Reflection and ATR Spectroscopy, John Wiley and Sons, New Jersey, 2012.

16. Bogner, A., Jouneau, P. H., Thollet, G., Basset, D., Gauthier, C. (2007). A history of scanning electron microscopy developments: towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 38(4), 390-401.
17. Martin, J-L, George, A. *Traité des matériaux 3, Caractérisation expérimentale des matériaux: analyse par rayons X, électrons et neutrons*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1998.
18. Dupeux, M., *Aide-Mémoire Science Des Matériaux*, Dunod, Paris, 2005.
19. Salamon, A. W., Fielder K. J., *Practical Uses of Differential Scanning Calorimetry for Plastics*, In: *Handbook of plastic analysis*, H. Lobo, J. V. Bonilla Ed., Marcel Dekker, New York, 2003.
20. Biliaderis, C. G. (1983). Differential scanning calorimetry in food research—a review. *Food Chemistry*, 10(4), 239-265.
21. Lynch, J., *Caractérisation physico-chimique des catalyseurs industriels*, TECHNIP, Paris, 2001.
22. Sandler S. R., Karo W., Bonesteel, J., Pearce, E. M., *Polymer Synthesis and Characterization: A Laboratory Manual*, Academic Press, London, 1998.
23. Hagen, R., Salmén, L., Lavebratt, H., Stenberg, B. (1994). Comparison of dynamic mechanical measurements and Tg determinations with two different instruments. *Polymer Testing*, 13(2), 113-128.
24. Li, Q., Yoon, J. S., Chen, G. X. (2011). Thermal and biodegradable properties of poly(L-lactide)/poly (-Caprolactone) compounded with functionalized organoclay. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 59-68.
25. Lara, F. J., García-Campaña, A. M., Aaron, J. J. (2010). Analytical applications of photoinduced chemiluminescence in flow systems—A review. *Analytica chimica acta*, 679(1), 17-30.
26. Kricka, L. J. (1991). Chemiluminescent and bioluminescent techniques. *Clinical chemistry*, 37(9), 1472-1481.
27. Kunioka, M., Ninomiya, F., Funabashi, M. (2006). Biodegradation of poly (lactic acid) powders proposed as the reference test materials for the international standard of biodegradation evaluation methods. *Polymer degradation and stability*, 91(9), 1919-1928.
28. Schaechter, M., Medoff, G., Eisenstein, B. I., *Microbiologie et pathologie infectieuse*, 2<sup>ème</sup> édition, De Boeck & Larcier, Paris, 1999.

29. Lemaitre, C., Pebeez, N., Festy, D., Biodétérioration des matériaux ; EDP Sciences, Les Ulis, 1998.
30. Meyer, A., Deiana, J., Bernard, A. Cours de microbiologie générale: avec problèmes et exercices corrigés, Doin, Paris, 2004.
31. Caron, J., Laverdière, L., Thibodeau, P. O., Bélanger R. R. (2002) Utilisation d'une souche indigène de *Trichoderma harzianum* contre cinq agents pathogènes chez le concombre et la tomate de serre au Québec, *Phytoprotection* 83, 73-87
32. Medina, M. L., Kiernan, U. A., Francisco, W. A. (2004). Proteomic analysis of rutin-induced secreted proteins from *Aspergillus flavus*. *Fungal Genetics and Biology*, 41(3), 327-335.
33. Chang, P. K., Ehrlich, K. C. (2010). What does genetic diversity of *Aspergillus flavus* tell us about *Aspergillus oryzae*?. *International journal of food microbiology*, 138(3), 189-199.
34. Küçük, Ç., Kivanç, M., Kinaci, E., Kinaci, G. (2007). Biological efficacy of *Trichoderma harzianum* isolate to control some fungal pathogens of wheat (*Triticum aestivum*) in Turkey. *Biologia*, 62(3), 283-286.
35. Canler, J-P., Perret, J-M., Duchène, P., Cotteux, E., Aide au diagnostic des stations d'épuration par l'observation microscopique des boues activées, Quae, Versailles, 1999.
36. Gerardi, M. H., *Settleability Problems and Loss of Solids in the Activated Sludge Process*, John Wiley & Sons, New York, 2003.
37. Pebret, F., *Maladies infectieuses: Toutes les pathologies des programmes officiels études médicales ou paramédicales*, Heures de France, Paris, 2003.
38. Rejesk, F., *Analyse des eaux : aspects réglementaires et techniques*, collection Biologie Technique, Bordeaux, 2002.
39. ASTM D570-81: Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, 2010.
40. Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21(5), 557-563.
41. Kister G, Cassanas G, Vert M (1998) Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s. *Polymer* 39, 267-273.
42. Gonçalves, C.M.B, Coutinho, J.A.P, Marrucho, I.M, In: *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*, Auras R, Lim L.T., Selke, S.E.M, Tsuji, H. (Eds), John Wiley & Sons, New Jersey, 2010.

43. Yomogida, Y., Tsukada, H., Li, Y., Shimizu, H. Reactive blending of polyethylene and poly(L-lactic acid) using a high-shear extruder, 18th International Conference On Composite Materials, Aug 2011, Jeju Island, South Korea.
44. Kim, Y. F., Choi, C. N., Kim, Y. D., Lee, K. Y., Lee, M. S. (2004). Compatibilization of immiscible poly(L-lactide) and low density polyethylene blends. *Fibers and Polymers*, 5(4), 270-274.
45. Jose, S., Aprem, A. S., Francis, B., Chandy, M. C., Werner, P., Alstaedt, V., Thomas, S. (2004). Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends. *European Polymer Journal*, 40(9), 2105-2115.
46. Chen, B., Li, X., Xu, S., Tang, T., Zhou, B., Huang, B. (2002). Compatibilization effects of block copolymers in high density polyethylene/syndiotactic polystyrene blends. *Polymer*, 43(3), 953-961.
47. Dascalu, M. C., Vasile, C., Silvestre, C., Pascu, M. (2005). On the compatibility of low density polyethylene/hydrolyzed collagen blends. II: New compatibilizers. *European polymer journal*, 41(6), 1391-1402.
48. Omonov, T. S., Harrats, C., Groeninckx, G. (2005). Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide 6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors. *Polymer*, 46(26), 12322-12336.
49. Pasquini, D., Teixeira, E. D. M., Curvelo, A. A. D. S., Belgacem, M. N., Dufresne, A. (2008). Surface esterification of cellulose fibres: processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Composites Science and Technology*, 68(1), 193-201.
50. Li, J., Favis, B. D. (2001). Characterizing co-continuous high density polyethylene/polystyrene blends. *Polymer*, 42(11), 5047-5053.
51. Su, R., Su, J., Wang, K., Yang, C., Zhang, Q., Fu, Q. (2009). Shear-induced change of phase morphology and tensile property in injection-molded bars of high-density polyethylene/polyoxymethylene blends. *European Polymer Journal*, 45(3), 747-756.
52. Henk, G.M., Particle size measurements: fundamentals, practice, quality, Springer, New York, 2009.
53. Balamurugan, G. P., Maiti, S. N. (2007). Influence of microstructure and deformation behavior on toughening of reactively compatibilized polyamide 6 and poly(ethylene-co-butyl acrylate) blends. *European polymer journal*, 43(5), 1786-1805.

54. Anderson, K. S., Lim, S. H., Hillmyer, M. A. (2003). Toughening of polylactide by melt blending with linear low-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 89(14), 3757-3768.
55. Lahrouni, A., Arman, J. (1995). Etude de mélanges de polyéthylène et de polystyrène par diffraction de rayons X et par densimétrie. *European polymer journal*, 31(4), 347-352.
56. Chen, D. H., Hong, L., Nie, X. W., Wang, X. L., Tang, X. Z. (2003). Study on rheological properties and relaxational behavior of poly(dianilinephosphazene)/low density polyethylene blends. *European polymer journal*, 39(5), 871-876.
57. Moly, K. A., Radusch, H. J., Androsh, R., Bhagawan, S. S., Thomas, S. (2005). Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. *European polymer journal*, 41(6), 1410-1419.
58. Bunn, C. W. (1939). The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The "shape" of the  $\text{<CH}_2$  group. *Transactions of the Faraday Society*, 35, 482-491.
59. Kawai, T., Rahman, N., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Nakano, M., Matsuda, M. (2007). Crystallization and melting behavior of poly(L-lactic acid). *Macromolecules*, 40(26), 9463-9469.
60. Zhang, J., Tashiro, K., Tsuji, H., Domb, A. J. (2007). Investigation of phase transitional behavior of poly(L-lactide)/poly(D-lactide) blend used to prepare the highly-oriented stereocomplex. *Macromolecules*, 40(4), 1049-1054.
61. Bouapao, L., Tsuji, H. (2009). Stereocomplex Crystallization and Spherulite Growth of Low Molecular Weight Poly(L-lactide) and Poly(D-lactide) from the Melt. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 210(12), 993-1002.
62. Pan, P., Inoue, Y. (2009). Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 605-640.
63. Cartier, L., Okihara, T., Ikada, Y., Tsuji, H., Puiggali, J., Lotz, B. (2000). Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer*, 41(25), 8909-8919.
64. Reddy, N., Nama, D., Yang, Y. (2008). Polylactic acid/polypropylene polyblend fibers for better resistance to degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 233-241.

65. Anderson, K. S., Hillmyer, M. A. (2004). The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/polyethylene blends. *Polymer*, 45(26), 8809-8823.
66. Wang, Y., Hillmyer, M. A. (2001). Polyethylene-poly(L-lactide) diblock copolymers: Synthesis and compatibilization of poly(L-lactide)/polyethylene blends. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(16), 2755-2766.
67. Díaz, M. F., Barbosa, S. E., Capiati, N. J. (2007). Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior. *Polymer*, 48(4), 1058-1065.
68. Mohd B., Sahrim A., Rozaidi R., Mechanical, Thermal and Morphological Properties of PLA/PP Melt Blends, International Conference on Agriculture, Chemical and Environmental Sciences (ICACES'2012) Oct. 2012, Dubai, UAE.
69. Xavier, S. F., Properties and Performance of Polymer Blends, In: *Polymer Blends Handbook*, Vol. 1, L. A. Utracki Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
70. Bailon, J-P., Dorlot, J-M., *Des matériaux*, 3ème édition, Presse internationale polytechnique, Montréal, 2000.
71. Abdel-Bary E.M., *Handbook of Plastic Films*, Rapra Technology, Shrewsbury, 2003.
72. Baird, D. G. (2008). First normal stress difference measurements for polymer melts at high shear rates in a slit-die using hole and exit pressure data. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 148(1), 13-23.
73. Dautant, F. J., Simancas, K., Sandoval, A. J., Müller, A. J. (2007). Effect of temperature, moisture and lipid content on the rheological properties of rice flour. *Journal of food engineering*, 78(4), 1159-1166.
74. Sarazin, P., Li, G., Orts, W. J., Favis, B. D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, 49(2), 599-609.
75. Riande, E., Diaz-Calleja, R., M. Prolongo, R. Masegosa, C. Salom, *Polymer viscoelasticity : stress and strain in practice*, Marcel Dekker, New York, 2000.
76. Borah, J. S., Chaki, T. K. (2012). Effect of organo-montmorillonite addition on the dynamic and capillary rheology of LLDPE/EMA blends. *Applied Clay Science*, 59, 42-49.
77. Wang, X., Luo, X. (2004). A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology. *European polymer journal*, 40(10), 2391-2399.

78. Utracki, L. A., Sammut, P. (1990). Rheology of polycarbonate/linear low density polyethylene blends. *Polymer Engineering Science*, 30(17), 1027-1040.
79. Xu, S. A., Zhu, L., Xie, J. W., Jiang, M. (1999). Melt rheology of compatibilized polystyrene/low density polyethylene blends. *Polymer international*, 48(11), 1113-1120.
80. Pisitsak, P., Magaraphan, R. (2009). Rheological, morphological, thermal, and mechanical properties of blends of vectra A950 and poly(trimethylene terephthalate): A study on a high-viscosity-ratio system. *Polymer Testing*, 28(2), 116-127.
81. Liang, J. Z., Yang, J., Tang, C. Y. (2010). Die-swell behavior of PP/Al(OH)<sub>3</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> flame retardant composite melts. *Polymer Testing*, 29(5), 624-628.
82. Wong, A. Y., Liang, J. Z. (1997). Relationship between die swell ratio and melt flow index. *Chemical engineering science*, 52(18), 3219-3221.
83. Han, C. D., *Rheology and processing of polymeric materials: Polymer Rheology, Vol.1*, Oxford University Press, Oxford, 2007.
84. Acierno, D., Curto, D., La Mantia, F. P., Valenza, A. (1986). Flow properties of low density/linear low density polyethylenes. *Polymer Engineering & Science*, 26(1), 28-33.
85. Liang, J. Z., Ness, J. N. (1998). The melt die-swell behaviour during capillary extrusion of LDPE/PP blends. *Polymer testing*, 17(3), 179-189.
86. Joseph, S., Oommen, Z., Thomas, S. (2002). Melt elasticity and extrudate characteristics of polystyrene/polybutadiene blends. *Materials letters*, 53(4), 268-276.
87. Nair, S. V., Oommen, Z., Thomas, S. (2002). Melt elasticity and flow activation energy of nylon 6/polystyrene blends. *Materials Letters*, 57(2), 475-480.
88. Shan, C. L. P., Soares, J. B., Penlidis, A. (2003). HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures—Part II: rheological properties. *Polymer*, 44(1), 177-185.
89. Chaput, S., Carrot, C., Castro, M., Prochazka, F. (2004). Co-continuity interval in immiscible polymer blends by dynamic mechanical spectroscopy in the molten and solid state. *Rheologica acta*, 43(5), 417-426.
90. Besson, F., Budtova, T. (2012). Cellulose ester-polyolefine binary blend: Morphological, rheological and mechanical properties. *European Polymer Journal*, 48(5), 981-989.
91. Peacock, J., *Handbook of Polyethylene: structures, properties, and applications*, Marcel Dekker, New York, 2000.
92. Hu, Y., Hu, Y. S., Topolkaev, V., Hiltner, A., Baer, E. (2003). Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol). *Polymer*, 44(19), 5681-5689.

93. Wellen, R. M. R., Rabello, M. S. (2005). The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of materials science*, 40(23), 6099-6104.
94. Cao, X., Mohamed, A., Gordon, S. H., Willett, J. L., Sessa, D. J. (2003). DSC study of biodegradable poly(lactic acid) and poly(hydroxy ester ether) blends. *Thermochimica acta*, 406(1), 115-127.
95. Correlo, V. M., Boesel, L. F., Bhattacharya, M., Mano, J. F., Neves, N. M., Reis, R. L. (2005). Properties of melt processed chitosan and aliphatic polyester blends. *Materials Science and Engineering: A*, 403(1), 57-68
96. Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M., Camino, G. (2009). Biodegradation of poly (lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10), 1646-1655.
97. Aglietto, M., Coltelli, M. B., Savi, S., Lochiatto, F., Ciardelli, F., Giani, M. (2004). Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 6(1), 13-19.
98. Zhang, Y., Guo, W., Zhang, H., Wu, C. (2009). Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly(ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 94(7), 1135-1141.
99. Yasuniwa, M., Tsubakihara, S., Iura, K., Ono, Y., Dan, Y., Takahashi, K. (2006). Crystallization behavior of poly (L-lactic acid). *Polymer*, 47(21), 7554-7563.
100. Di Lorenzo, M. L. (2005). Crystallization behavior of poly(L-lactic acid). *European Polymer Journal*, 41(3), 569-575.
101. Mustapa, I., Shanks, R., Kong, I. (2013). Melting behaviour and dynamic mechanical properties of poly(lactic acid)-hemp-nanosilica. *Asian Transactions on Basic and Applied Sciences*, 3(2), 29-37.
102. Cai, Y. H. (2012). Crystallization and Melting Behavior of Biodegradable Poly(L-lactic acid)/Talc Composites. *Journal of Chemistry*, 9(3), 1569-1574.
103. E.M. Abdel-Bary, *Handbook of Plastic Films*, Rapra Technology, Shrewsbury, 2003.
104. Ren, Z., Dong, L., Yang, Y. (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly (lactic acid). *Journal of applied polymer science*, 101(3), 1583-1590.
105. Pluta, M. (2004). Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer*, 45(24), 8239-8251.
106. Pluta, M., Murariu, M., Alexandre, M., Galeski, A., Dubois, P. (2008). Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic



- properties of PLA/calcium sulfate composites. *Polymer Degradation and Stability*, 93(5), 925-931.
107. Menard, K P., Thermomechanical and Dynamic Mechanical Analysis, In : Handbook of plastic analysis, H. Lobo and J. W. Bonilla (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2003.
  108. Kinzy, S., R. Falcone, Thermogravimetric Analysis of Polymers, In: H. Lobo and J. V. Bonilla (Ed.), Handbook of Plastics Analysis, Marcel Dekker, New York, 2003.
  109. Li, X., Zhang, H., Li, J., Su, L., Zuo, J., Komarneni, S., Wang, Y. (2013). Improving the aromatic production in catalytic fast pyrolysis of cellulose by co-feeding low-density polyethylene. *Applied Catalysis A: General*. 455, 114–121.
  110. Grisa, A.M.C., Zeni, M. (2006) Structural Analysis of (LDPE) and (HDPE) Films Biodegraded in Sanitary Landfill- II, *Macromolecular Symposia*, 245–246(1), 607–610.
  111. Shi, Q., Chen, C., Gao, L., Jiao, L., Xu, H., Guo, W. (2011). Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly (lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *Polymer Degradation and Stability*, 96(1), 175-182.
  112. Chen, C. C., Chueh, J. Y., Tseng, H., Huang, H. M., Lee, S. Y. (2003). Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends. *Biomaterials*, 24(7), 1167-1173.
  113. Zong, R., Wang, Z., Liu, N., Hu, Y., Liao, G. (2005). Thermal degradation kinetics of polyethylene and silane-crosslinked polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 98(3), 1172-1179.
  114. Smith, C., Les mesures pyrolyse, In: *Recueil des techniques instrumentales pour la chimie analytique*, Settle (Ed.) 1997
  115. Kopinke, F. D., Remmler, M., Mackenzie, K., Möder, M., Wachsen, O. (1996). Thermal decomposition of biodegradable polyesters—II. Poly (lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, 53(3), 329-342.
  116. Zou, H., Yi, C., Wang, L., Liu, H., Xu, W. (2009). Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 97(3), 929-935.
  117. Omura, M., Tsukegi, T., Shirai, Y., Nishida, H., Endo, T. (2006). Thermal degradation behavior of poly (lactic acid) in a blend with polyethylene. *Industrial engineering chemistry research*, 45(9), 2949-2953.
  118. Harrats, C., Thomas, S., Groeninckx, G., *Micro- and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces*, CRC Press, New York, 2006.

119. Soane, D. S., Mosaic Micro-Columns, Slabs and Separation Media for Electrophoresis and Chromatography, US Patent 5135627, 1992.
120. Allen, R. C., Kotz, A. L., Carlson, L. W., Nevitt, T. J. et coll., Optical film with co-continuous phase, US Patent 7057816, 2006.
121. Tsai, C. C., Shih, H. H., Lai, H. M., Biodegradable Porous Devices for Tissue Engineering, US patent 20030072790, 2003.
122. Lehman, R., Idol, J., Nosker, T. et coll., Co-Continuous Phase Composite Polymer Blends for In vivo and In vitro Biomedical Applications, WO Patent 2003103925, 2003.
123. Foulger, S. H., Crosslinked conducting polymer composite materials and method of making same, US Patent 6417265, 2002.
124. Su, Z., Li, Q., Liu, Y., Xu, H., Guo, W., Wu, C. (2009). Phase structure of compatibilized poly (lactic acid)/linear low-density polyethylene blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 48(4), 823-833.
125. Martínez-Camacho, A. P., Cortez-Rocha, M. O., Graciano-Verdugo, A. Z., Rodríguez-Félix, F., Castillo-Ortega, M. M., Burgos-Hernández, A., Plascencia-Jatomea, M. (2012). Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. *Carbohydrate polymers*. 91(2), 666–674.
126. Huang, J. W. (2008). Poly (butylene terephthalate)/clay nanocomposite compatibilized with poly (ethylene-co-glycidyl methacrylate). I. Isothermal crystallization. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(4), 2195-2204.
127. Tsai, C. H., Chang, F. C. (1996). Polymer blends of PBT and PP compatibilized by ethylene-co-glycidyl methacrylate copolymers. *Journal of applied polymer science*, 61(2), 321-332.
128. Sun, S., Zhang, M., Zhang, H., Zhang, X. (2011). Polylactide toughening with epoxy-functionalized grafted acrylonitrile–butadiene–styrene particles. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 2992-2999.
129. Bourry, D., Favis, B. D. (1998). Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: influence of interfacial modification and elasticity. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 36(11), 1889-1899.
130. Dedecker, K., Groeninckx, G. (1998). Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends. Part 2. Analysis of the phase inversion region and the co-continuous phase morphology. *Polymer*, 39(21), 4993-5000.
131. Chuai, C. Z., Almdal, K., Lyngaae-Jørgensen, J. (2003). Phase continuity and inversion in polystyrene/poly (methyl methacrylate) blends. *Polymer*, 44(2), 481-493.

132. Galloway, J. A., Jeon, H. K., Bell, J. R., Macosko, C. W. (2005). Block copolymer compatibilization of cocontinuous polymer blends. *Polymer*, 46(1), 183-191.
133. Veenstra, H., Van Dam, J., Posthuma de Boer, A. (2000). On the coarsening of cocontinuous morphologies in polymer blends: effect of interfacial tension, viscosity and physical cross-links. *Polymer*, 41(8), 3037-3045.
134. Su, Z., Li, Q., Liu, Y., Hu, G. H., Wu, C. (2009). Compatibility and phase structure of binary blends of poly (lactic acid) and glycidyl methacrylate grafted poly (ethylene octane). *European Polymer Journal*, 45(8), 2428-2433.
135. Phillips, P. J., Kao, Y. H. (1986). Crystallinity in chemically crosslinked low density polyethylenes: 2. Crystallization kinetics. *Polymer*, 27(11), 1679-1686.
136. Oyama, H. T. (2009). Super-tough poly (lactic acid) materials: Reactive blending with ethylene copolymer. *Polymer*, 50(3), 747-751.
137. Minkova, L., Yordanov, H., Filippi, S. (2002). Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes. *Polymer*, 43(23), 6195-6204.
138. Ferg, E. E., Bolo, L. L. (2013). A correlation between the variable melt flow index and the molecular mass distribution of virgin and recycled polypropylene used in the manufacturing of battery cases. *Polymer Testing*, 32(8), 1452-1459.
139. Dagli, S. S., Kamdar, K. M. (1994). Effects of component addition protocol on the reactive compatibilization of HDPE/PET blends. *Polymer Engineering Science*, 34(23), 1709-1719.
140. Pracella, M., Rolla, L., Chionna, D., Galeski, A. (2002). Compatibilization and properties of poly (ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203(10), 1473-1485.
141. Pedroso, A. G., Rosa, D. S. (2005). Effects of the compatibilizer PE-g-GMA on the mechanical, thermal and morphological properties of virgin and reprocessed LDPE/corn starch blends. *Polymers for advanced technologies*, 16(4), 310-317.
142. Jafari, S. H., Yavari, A., Asadinezhad, A., Khonakdar, H. A., Böhme, F. (2005). Correlation of morphology and rheological response of interfacially modified PTT/m-LLDPE blends with varying extent of modification. *Polymer*, 46(14), 5082-5093.
143. Lee, J. B., Lee, Y. K., Choi, G. D., Na, S. W., Park, T. S., Kim, W. N. (2011). Compatibilizing effects for improving mechanical properties of biodegradable poly (lactic acid) and polycarbonate blends. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 553-560.

144. Martin, O., Averous, L. (2001). Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42(14), 6209-6219.
145. Williams, D. F. (1981). Enzymic hydrolysis of polylactic acid. *Engineering in Medicine*, 10(1), 5-7.
146. MacDonald, R. T., McCarthy, S. P., Gross, R. A. (1996). Enzymatic degradability of poly (lactide): effects of chain stereochemistry and material crystallinity. *Macromolecules*, 29(23), 7356-7361.
147. Moon, S.I., Urayama, H, Kimura, Y (2003) Structural characterization and degradability of poly(L-lactic acid)s incorporating phenylsubstituted alpha-hydroxy acids as comonomers. *Macromolecular Bioscience* 3, 301–309.
148. Tsuji H, Ishizaka T (2001) Preparation of porous poly(ε-caprolactone) films from blends by selective enzymatic removal of poly(L-lactide). *Macromolecular Bioscience*, 1, 359–365.
149. Arena, M., Abbate, C., Fukushima, K., Gennari, M. (2011). Degradation of poly(lactic acid) and nanocomposites by *Bacillus licheniformis*. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(6), 865-870.
150. Shima, M. (2001). Biodegradation of plastics. *Current opinion in Biotechnology*, 12(3), 242-247.
151. Tsuji H. Polylactides. In Doi Y., Steinbüchel A. (eds.). *Biopolymers*. Vol. 4. Polyesters III, Applications and Commercial Products, Wiley VCH, Weinheim, 2002.
152. Ikada, E. (1999). Electron microscope observation of biodegradation of polymers. *Journal of environmental polymer degradation*, 7(4), 197-201.
153. Czichos, H., Saito, T., Smith L., *Springer Handbook of Metrology and Testing*, 2nd edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011
154. Torres, A., Li, S. M., Roussos, S., Vert, M. (1996). Screening of microorganisms for biodegradation of poly (lactic-acid) and lactic acid-containing polymers. *Applied and environmental microbiology*, 62(7), 2393-2397.
155. Iqbal, H. M., Asgher, M., Ahmed, I., Hussain, S. (2010). Media optimization for hyper-production of carboxymethyl cellulase using proximally analyzed agro-industrial residue with *Trichoderma harzianum* under SSF. *International Journal for Agro Veterinary and Medical Sciences*, 4(2), 47-55.
156. Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer degradation and stability*, 59(1), 145-152.

157. K. Kim, M. Yu, X. Zong, J. Chiu, Y-S. Seo, B. S. Hsiao, B. Chu, D. Fang, M. Hadjiargyrou (2003). Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D, L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. *Biomaterials*, 24(27), 4977-4985.
158. Li, S., McCarthy, S. (1999). Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). *Biomaterials*, 20(1), 35-44.
159. Kaczmarek, H., Oldak, D. (2006). The effect of UV-irradiation on composting of polyethylene modified by cellulose. *Polymer degradation and stability*, 91(10), 2282-2291.
160. Pandey, J. K., Raghunatha Reddy, K., Pratheep Kumar, A., Singh, R. P. (2005). An overview on the degradability of polymer nanocomposites. *Polymer degradation and stability*, 88(2), 234-250.
161. Fukushima, K., Tabuani, D., Abbate, C., Arena, M., Ferreri, L. (2010). Effect of sepiolite on the biodegradation of poly (lactic acid) and polycaprolactone. *Polymer Degradation and Stability*, 95(10), 2049-2056.
162. Hakkarainen, M., Albertsson, A. C., Karlsson, S. (1996). Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo-and copolymers of PLA and PGA. *Polymer degradation and stability*, 52(3), 283-291.
163. Santonja-Blasco, L., Moriana, R., Badía, J. D., Ribes-Greus, A. (2010). Thermal analysis applied to the characterization of degradation in soil of polylactide: I. Calorimetric and viscoelastic analyses. *Polymer Degradation and Stability*, 95(11), 2185-2191.
164. Teresa Rodríguez-Hernández, M., Angulo-Sánchez, J. L., Pérez-Chantaco, A. (2007). Determination of the molecular characteristics of commercial polyethylenes with different architectures and the relation with the melt flow index. *Journal of applied polymer science*, 104(3), 1572-1578.
165. Guerreiro, S. D., João, I. M., Real, L. E. (2012). Evaluation of the influence of testing parameters on the melt flow index of thermoplastics. *Polymer Testing.*, 31(8), 1026–1030
166. Bremner, T., Rudin, A., Cook, D. G. (1990). Melt flow index values and molecular weight distributions of commercial thermoplastics. *Journal of Applied Polymer Science*, 41(8), 1617-1627.

167. Shenoy, A. V., Saini, D. R. (1985). Estimation of melt elasticity of degraded polymer from melt flow index. *Polymer degradation and stability*, 11(4), 297-307.
168. Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science Technology*, 14(3), 71-78.
169. Freund, M., Munksgaard, E. C. (1990). Enzymatic degradation of BISGMA/TEGDMA-polymers causing decreased microhardness and greater wear in vitro. *European Journal of Oral Sciences*, 98(4), 351-355.
170. Saiz-Arroyo, C., Wang, Y., Rodriguez-Perez, M. A., Alves, N. M., Mano, J. F. (2007). In vitro monitoring of surface mechanical properties of poly (L-lactic acid) using microhardness. *Journal of applied polymer science*, 105(6), 3860-3864.
171. Alves, N. M., Saiz-Arroyo, C., Rodriguez-Perez, M. A., Reis, R. L., Mano, J. F. (2007). Microhardness of starch based biomaterials in simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, 3(1), 69-76.
172. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008). Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26(3), 246-265.
173. Sunilkumar, M., Francis, T., Thatchil, E. T., Sujith, A. (2012). Low density polyethylene-chitosan composites: A study based on biodegradation. *Chemical Engineering Journal*, 204, 114–124.
174. Patel, N. K., Pandya, P. D., Keharia, H., Patel, H., Sinha, V. K. (2005). Biodegradable composition based on low density polyethylene. *International Journal of Polymeric Materials*, 54(11), 993-999.
175. Nikazar, M., Safari, B., Bonakdarpour, B., Milani, Z. (2005). Improving the biodegradability and mechanical strength of corn starch-LDPE blends through formulation modification. *Iranian Polymer Journal*, 14(12), 1050.
176. El-Shafei, H. A., Abd El-Nasser, N. H., Kansoh, A. L., Ali, A. M. (1998). Biodegradation of disposable polyethylene by fungi and *Streptomyces* species. *Polymer degradation and stability*, 62(2), 361-365.
177. Tokiwa, Y., Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *Applied microbiology and biotechnology*, 72(2), 244-251.