

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



THESE
PRESENTE POUR L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
Doctorat 3^{ème} cycle
DOMAINE: SCIENCES ET TECHNOLOGIE
OPTION : MATERIAUX DES POLYMÈRES

Par

Maiza Mounira

Thème

Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide
polylactique-Plastifiants

Soutenue le 09 / 04 /2016

Devant le jury composé de:

Président	Prof. Benachour Djafer	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Rapporteur	Prof. Benaniba Mohamed Tahar	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
Examineurs	Prof. Haddaoui Nacerddine	Université Ferhat Abbas, Sétif 1
	Prof. Boukerrou Ammar	Université A. Mira, Béjaia
	Prof. Rezgui Farouk	Université A. Mira, Béjaia

Remerciements

Remerciements

Les travaux de recherches présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire des Matériaux Polymériques MultiPhasiques (LMPMP) de l'université de Sétif-1.

Monsieur le Professeur M. T. Benaniba est à l'origine de ce travail, je le remercie vivement pour m'avoir encadrée, je le remercie pour ses compétences scientifiques, et pour m'avoir soutenue avec enthousiasme pendant toutes ces années de travail.

J'exprime mes sincères remerciements à monsieur le professeur Dj .Benachour, notre Directeur de laboratoire et mon enseignant pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : Monsieur le Professeur N. Haddaoui, Monsieur le Professeur A. Boukerrou et Monsieur le Professeur F. Rezgui, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour être les examinateurs de ce travail.

Je remercie vivement aussi Madame Valérie Massardier-Nageotte, Maître de conférences (HDR) à l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées-Lyon) pour ses conseils, son aide, sa disponibilité et surtout son extrême gentillesse qu'elle m'a témoignée tout au long de mon séjour au l'INSA. Je la prie de recevoir à travers ce travail mes sincères remerciements.

Un grand merci à toutes les personnes du département de Génie des Procédés, pour toute l'aide qui m'ont apportée pour réaliser ce travail.

Je remercie beaucoup tous mes collègues et amies, pour leur encouragement et leur soutien. Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Liste des abréviations

AD	Acide adipique
AMG	Anhydride maléique greffé
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATP	Amidon thermoplastique
CEN	Comité Européen de Normalisation
DBM	Diéthyle bis-hydroxy méthyl
DEHP	Di-2-éthylhexyle phthalate
DEG	Diéthylène glycol
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMTA	Analyse thermomécanique dynamique
DOP	Dioctyle phthalate
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse enthalpique différentielle
DTG	Dérivé perte de masse
HPE	Huiles de palmier époxydée
HTE	Huile de tournesol époxyde
IF	Indice de fluidité
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
NOL	N-octyl lactate
OLA	Oligomère d'acide lactique
PBAT	Poly (butylène adipate co-téréphtalate)
PBSA	Poly (butylène succinate co-adipate)
PCL	Poly (ϵ -caprolactone)
PDLLA	Poly (D, L-lactide)
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PEG	Polyéthylène glycol
PEGAC	Poly (éthylène glycol-co- acide citrique)
PEPG	Poly (éthylène glycol-co-propylène glycol)
PHA	Poly (hydroxyalcanoate)
PHB	Polyhydroxybutyrate
PHBV	Poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).
PLA	Poly (acide lactique)
PLLA	poly-L-lactide
PPG	Poly (propylène glycol)
PTT	Poly (triméthylène téréphtalate)
PVA	Poly (butural de vinyl)
PVAc	Poly (acétate de vinyle)
PVC	Poly (chlorure de vinyle)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SMG	Monostéarate de glycérol
TBC	Tributyle citrique
TBAC	Tributyle acétyle citrique
TBBC	Tri-butanediol-monobutyrate de citrate
TEAC	Triéthyle acétyle citrique
TEC	Triéthyle citrique

Liste des figures

Figure I-1.	Classement des principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité.	5
Figure I-2.	Classification des polymères biodégradables.	7
Figure I-3.	Polymères biosourcés et leurs monomères produits par fermentation microbienne couplée à une synthèse chimique.	9
Figure I-4.	Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques.	10
Figure I-5.	Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2011.	11
Figure I-6.	Classement des capacités mondiales de production des bioplastiques selon leurs applications pour l'année 2011.	12
Figure I-7.	Structure de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).	13
Figure I-8.	Structure du polycaprolactone (PCL).	14
Figure I-9.	Structure de polybutylène succinate co-adipate (PBSA).	15
Figure I-10.	Structure du polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT).	15
Figure I-11.	Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique.	20
Figure I-12.	Voies de synthèse du PLA.	21
Figure I-13.	Représentation des différents types de lactides.	22
Figure I-14.	Réaction d'hydrolyse du PLA.	26
Figure I-15.	Le mécanisme de dégradation du PLA.	27
Figure II-1.	Insertion du plastifiant (L) entre les chaînes du polymère (P).	38
Figure II-2.	Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.	38
Figure II-3.	Sources de volume libre utilisées pour la plastification.	39
Figure II-4.	Formule chimique des phthalates.	40
Figure II-5.	Formules chimiques de quelques esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques.	41
Figure II-6.	Formule chimique de polyadipates de glycol.	42
Figure II-7.	Formule générale des phosphates.	42
Figure III-1.	Structure chimique du PLA.	62
Figure III-2.	Protocole expérimentale.	65
Figure III-3.	Appareil de mesure de l'indice de fluidité.	66
Figure IV-1.	Variation de l'indice de fluidité des formulations réalisées.	73
Figure IV-2.	Module de conservation (E') du PLA traité et du PLA plastifié, (a) PLA/TEC, (b) PLA/TBAC.	75
Figure IV-3.	Tangente de l'angle de perte du PLA traité et du PLA plastifié, (a) - PLA/TEC, (b) - PLA/TBAC.	76
Figure IV-4.	Module de perte E'' du PLA traité et du PLA plastifié, (a) - PLA/TEC, (b) - PLA/TBAC.	78
Figure IV-5.	Spectres UV-Visible des formulations de PLA traité et PLA plastifiée avec; (a)- TEC, (b) - TBAC.	79
Figure IV-6.	Variation de l'opacité du PLA traité et plastifié aux différentes	80

	concentrations avec: (a) –TEC, (b) – TBAC.	
Figure IV-7.	Spectres de diffraction des rayons X du PLA traité et du PLA plastifié avec ; (a) – TEC, (b) - TBAC.	81
Figure IV-8.	Spectroscopie IRTF des films du PLA traité et du PLA plastifié par; (a) – TEC, (b) – TBAC.	83
Figure IV-9.	Site d'interaction possible entre le PLA et TEC.	84
Figure IV-10.	Spectre IRTF de triéthyle citrate (TEC).	85
Figure IV-11.	Spectre IRTF de tributyle acétyle citrate (TBAC).	85
Figure IV-12.	Thermogrammes du PLA traité et PLA plastifié par; (a) – TEC, (b) – TBAC.	87
Figure IV-13.	Variation de la température de transition vitreuse (T_g) de PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.	88
Figure IV-14.	Variation de la température de cristallisation (T_{cc}) de PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.	89
Figure IV-15.	Variation du taux de cristallinité (X_c) de PLA traité et PLA plastifié avec ; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.	90
Figure IV-16.	TG/DTG de PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.	92
Figure IV- 17.	Evolution de la perte de plastifiant dans l'étuve à 100°C et à 135°C pendant 800 minute du PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC à défférentes concentrations.	94
Figure IV-18.	Contrainte à la rupture du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC.	95
Figure IV-19.	Déformation à la rupture du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC.	96
Figure IV-20.	Module de Young (E) du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC.	97
Figure IV-21.	Micrographes MEB des films du : a)- PLA traité, b)- TBAC-10, c)- TBAC-20, d)- TBAC-30, e)- TEC-20, f)- TEC-30 (échelle 50µm).	98

Liste des tableaux

Tableau I-1.	Propriétés des polyesters biodégradables (mesurés après 60 jours dans des conditions de compost selon ASTM 5336).	14
Tableau III-1.	Plastifiants utilisés.	63
Tableau III-2.	Les différentes formulations réalisées.	64
Tableau IV-1.	Les valeurs de T_g et de la zone de T_g (FWHM) tirées des courbes de la tangente de l'angle de perte $\tan(\delta)$.	78
Tableau IV-2.	Les différents paramètres obtenus de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PLA traité et du PLA plastifié par les citrates (TEC et TBAC).	90
Tableau IV-3.	Les valeurs de L'ATG de PLA traité et PLA plastifié avec TEC et TBAC aux différentes concentrations.	93

Sommaire

Remerciements	i
Dédicaces.....	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	vi
Sommaire	vii
Introduction générale.....	1

Chapitre I.

Généralité sur le Polyacide lactique (PLA)

I-1-1. Biopolymères	4
I-1-2. Polymères biodégradables	5
I-1-3. Classification des polymères biodégradables	6
I-1-4. Polymères durables issus de ressources renouvelables	8
I-1-5. Marché et applications des bioplastiques	9
a) Evolution des capacités de production	9
b) Applications	11
I-1-6. Polyesters biodégradables	13
I-1-6-1. Polyesters produits par des microorganismes	13
I-1-6-2. Polyesters issus de la pétrochimie	14
I-1-7. Facteurs qui influencent la biodégradation	16
I-1-7-1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation	16
I-1-7-2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation	16
I-1-7-3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau	17
I-1-7-4. Le procédé de fabrication du matériau	17
I-1-8. Mécanismes de dégradation : dégradation chimique	17
I-1-8-1. Hydrolyse enzymatique	18
I-1-8-2. Hydrolyse chimique	18
I-1-9. Conclusion	19
I-2-1. Polyacide lactique (PLA)	20
I-2-2. Synthèse	21
I-2-3. Stéréochimie	23
I-2-4. Phases cristallines du PLA	23
I-2-4-1. Phase α	23
I-2-4-2. Phase β	23
I-2-4-3. Phase γ	24
I-2-5. Propriétés du polyacide lactique (PLA)	24
I-2-5-1. Propriétés mécaniques	24
I-2-5-2. Propriétés thermiques	25
I-2-5-3. Propriétés rhéologiques	25
I-2-6. Biodégradation du PLA	26

I-2-6-1. Facteurs influençant la biodégradation de poly (acide lactique)	27
I-2-7. La migration	28
I-2-8. Applications et marché	28
I-2-9. Conclusion	29
Références bibliographiques	30

Chapitre II.

Plastification du Polyacide lactique (PLA)

II-1-1. Plastifiants.....	34
II-1-2. Aperçu historique sur les plastifiants	35
II-1-3. Principe d'action des plastifiants.....	35
II-1-4. Principe de sélection.....	36
II-1-5. Plastification	36
II-1-6. Classification des plastifiants	36
II-1-7. Théories de la plastification	37
II-1-7-1. Théorie de la lubrification	37
II-1-7-2. Théorie de gels	38
II-1-7-3. Théorie du volume libre	38
II-1-7-4. Théorie mécanistique	39
II-1-8. Types des plastifiants	40
II-1-8-1. Phthalates	40
II-1-8-2. Époxydes	40
II-1-8-3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques: adipates, sébaçates, azélates	41
II-1-8-4. Ester époxydé	41
II-1-8-5. Polyesters ou plastifiants polymériques	41
II-1-8-6. Phosphates	42
II-1-9. Plastifiants aux films de biopolymères	42
II-2-1. Plastification du Polylactique acide (PLA).....	44
Références bibliographiques	56

Chapitre III.

Méthodologie expérimentale

III-1. Matériaux et Techniques utilisées	62
III-1-1. Polymère	62
III-1-2. Conditionnement	62
III-1-3. Additifs	63
III-1-4. Préparation des mélanges PLA/plastifiant	63
III-1-5. Caractérisation Rhéologique	66
III-1-5-1. Mesure de l'indice de fluidité (MFI)	66
III-1-5-2. Analyse mécanique dynamique (DMA)	67
III-1-6. Caractérisation structurale	67
III-1-6-1. Spectroscopie UV-Visible	67
III-1-6-2. Opacité	67

III-1-6-3. Diffraction des rayons X (DRX)	68
III-1-6-4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	68
III-1-7. Caractérisation thermique	69
III-1-7-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	69
III-1-7-2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	69
III-1-8. Perte de plastifiant	70
III-1-9. Caractérisation mécanique (test de traction)	70
III-1-10. Microscopie électronique à balayage (MEB)	71
Références bibliographiques	72

Chapitre IV.

Résultats et discussions

IV-1. Caractérisation rhéologique	73
IV-1-1. Indice de fluidité	73
IV-1-2. Analyse mécanique dynamique (DMA)	74
IV-2. Caractérisation structurale	79
IV-2-1. Spectroscopie UV-Visible	79
IV-2-2. Mesure de l'opacité	79
IV-2-3. Diffraction des rayons X	80
IV-2-4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	82
IV-3. Caractérisation thermique	86
IV-3-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)	86
IV-3-2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	91
IV-4. Perte de plastifiant par évaporation dans l'étuve	93
IV-5. Caractérisation mécanique (Teste de traction).....	95
IV-6. Microscopie électronique à balayage (MEB)	97
Références bibliographiques	99
Conclusion générale	101
Perspectives	103
Annexes	104

Introduction générale

Les matériaux issus de ressources renouvelables reçoivent un intérêt grandissant auprès du monde académique et industriel. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes. Cependant, certaines propriétés importantes des polymères biosourcés ne rivalisent pas encore avec celles des polymères pétrochimiques classiques tels que le polyéthylène et le polypropylène. Pour pouvoir remplacer à l'avenir une part non négligeable des polymères d'origine fossile par des polymères biosourcés, de nombreux défis sont à relever. De très nombreuses études ont été conduites lors de la dernière décennie afin de développer des matériaux issus de ressources renouvelables plus performants, mais il reste encore du chemin à parcourir afin qu'ils puissent trouver leur place sur le marché concurrentiel des polymères [1,2].

Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure dans le domaine des matériaux polymères, la mise au point de polymères issus de ressources renouvelables est en pleine croissance. En effet, l'intérêt écologique de ces matériaux réside dans le fait qu'ils contiennent intrinsèquement la solution de leur élimination du fait qu'ils peuvent être assimilés directement par les micro-organismes du sol. Quant aux retombées économiques, l'emballage alimentaire présente à titre d'exemple un fort potentiel de développement.

Dans le secteur de l'emballage, premier secteur demandeur en plastique, l'emballage alimentaire est celui qui présente la croissance la plus élevée. C'est de là que découle l'intérêt pour le développement d'un nouvel emballage alimentaire biodégradable [1]. On a choisi le polyacide lactique (PLA), vu leur disponibilité, leur coût, leur biodégradabilité et surtout leur propriétés complémentaires.

Le PLA est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques unes comme le biomédical (fil de suture, capsule pour libération de principe actif, matériel chirurgical.), sacs d'emballage, ustensiles ménagers ou dans le textile habillement [2].

Malgré une bonne transparence et une température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante, le PLA présente des propriétés mécaniques et barrières moyennes pour devenir un bon emballage alimentaire. Des tentatives ont été faites pour améliorer la souplesse et d'autres propriétés en mélangeant le PLA avec d'autres polymères tels que le polycaprolactone [3], le succinate de polybutylène [4], et le polyéthylène téréphtalate [5]. Des plastifiants de faible poids moléculaire tels que le polyéthylène glycol [6], l'huile de soja époxydée [7] et l'huile du

palm époxydée [8] ont été également utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA de nature fragile et cassante. Notre travail porte essentiellement sur les objectifs suivants :

- 1- Etude de l'effet du type de plastifiant sur les propriétés thermiques, mécaniques et physiques des mélanges à base de polyacide lactique plastifiés.
- 2- Etude de l'effet du taux de triéthyle citrique (TEC) ou de tributyle acétyle citrique (TBAC) dans la plastification du polyacide lactique destinés pour l'emballage alimentaire.

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les mélanges PLA/plastifiants du point de vue : propriétés rhéologiques, structurales, thermiques, migration des plastifiants, mécaniques et morphologique au moyen de la mesure l'indice de fluidité (MFI), analyse mécanique dynamique (DMA), spectroscopie UV-Visible, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF), analyse enthalpique différentielle (DSC), Analyse thermogravimétrique (ATG), Perte de plastifiant, test de traction et microscopie électronique à balayage (MEB) respectivement. Le manuscrit comporte principalement quatre chapitres.

L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre I de ce travail permet d'abord de définir, recenser et classer les différents types de polymères biodégradables. Après une présentation générale de polyacide lactique (PLA), sa synthèse, ses propriétés et sa dégradation. Le Chapitre II est consacré à la présentation de quelques généralités sur les plastifiants, la classification et les théories de la plastification, la seconde partie constitue les travaux récents sur la plastification du PLA dans le but de mieux comprendre les propriétés et les changements structuraux lors de la plastification du PLA. Le chapitre III décrit la méthodologie expérimentale ainsi, les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse. Le chapitre IV développe tous les résultats de la caractérisation des mélanges PLA/plastifiants ainsi leurs discussions.

Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés et d'ouvrir de nouvelles perspectives de développement.

Références bibliographiques

- [1] D. Rutot, P. Dubois. Les (bios) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, *Chimie nouvelle*, 66-86, **2004**.
- [2] C. N. Cutter. Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods, *Meat Science*, 74, 131-142, **2006**.
- [3] L. J. Liu, S. M. Li, H. Garreau, M. Vert, Selective localization of multiwalled carbon nanotubes in poly (ϵ -caprolactone)/polylactide blend, *Biomacromolecules*, 1, 350-359, **2000**.
- [4] A. J. Nijenhuis, E. Colstee, D. W. Grijpma, A. J. Pennings, High molecular weight poly (L-lactide) and poly (ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, *Polymer*, 37, 5849-5857, **1996**.
- [5] S. W. Lin, Y. Y. Cheng, Miscibility, thermal and mechanical properties of melt-mixed poly (lactic acid)/poly (trimethylene terephthalate) blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 1001-1009, **2010**.
- [6] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, E. Wintermantel. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731-1738, **2003**.
- [7] Y. Q. Xu, J. P. Qu, Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly (lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 112, 3185-3191, **2009**.
- [8] E. A. J. Al-Mulla. M. Wan. Z. W. Yunus, N. A. Bt Ibrahim, M. Z. A. Rahman Properties of epoxidized palm oil plasticized polylactic acid, *Journal of Materials Science*, 45, 1942-1946, **2010**.

I-1-1. Biopolymères

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée. Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la compostabilité.

Afin de répondre aux multiples défis auxquels nous sommes confrontés en ce début de millénaire, tels que la disparition progressive des ressources fossiles, la limitation des rejets des gaz à effet de serre, la valorisation des déchets ou la pollution causée par les plastiques, le développement des biopolymères a subi une forte accélération au cours des dernières années. La définition du terme biopolymère est souvent sujette à controverse et il n'y a pas de distinction claire entre les «biopolymères», les «bioplastiques» et les «polymères biosourcés». Les biopolymères (ou bioplastiques) sont considérés par certains auteurs comme étant uniquement des polymères biodégradables. En pratique, ils rassemblent les polymères biosourcés, c'est-à-dire produits à partir de ressources renouvelables, les polymères biodégradables et même parfois également les polymères biocompatibles. Ainsi, ils peuvent être classifiés selon deux critères distincts: l'origine de la ressource à partir de laquelle ils sont produits et la gestion de fin de vie (biodégradabilité).

Les principaux polymères biosourcés actuels et émergents (ainsi que certains polymères traditionnels) sont classés selon leur origine et leur biodégradabilité sur la Figure I-1. Dans ce classement, Shen et col. [1] ne considèrent que les polymères utilisés pour produire des matériaux (et pas ceux utilisés pour l'alimentation). Ainsi, un grand nombre de polymères aux propriétés variées peuvent être produits en totalité ou partiellement à partir de ressources renouvelables.

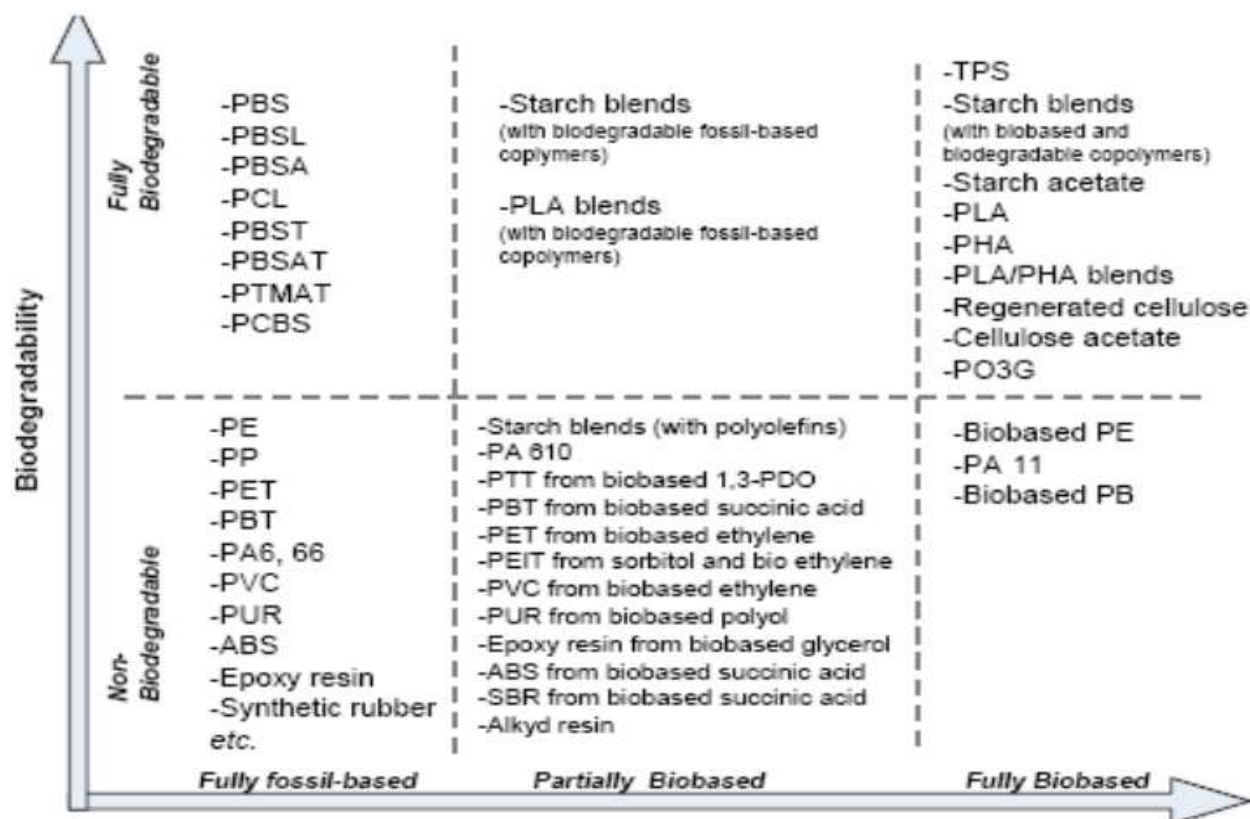


Figure I-1. Classement des principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité [1].

En fonction du critère de biodégradabilité et de l'origine des ressources utilisées pour leur production, les biopolymères peuvent être classifiés en trois groupes principaux [2]:

- Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables ;
- Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles ;
- Les polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux polymères biodégradables (en regroupant les polymères biosourcés et « pétro-sources »), puis nous décrirons brièvement les polymères durables issus de ressources renouvelables.

I-1-2. Polymères biodégradables

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), le terme dégradation rassemble les caractéristiques suivantes « Un matériau est considéré comme dégradé dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée ». La notion de biodégradation est elle un peu plus précise, et est définie comme étant « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, tels que les bactéries ou les

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

champignons avec un certain délai. Les principaux produits de dégradation sont l'eau, le dioxyde de carbone, le méthane et éventuellement une nouvelle biomasse non toxique [3], entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau ».

Cependant, la définition de la biodégradation selon la norme EN 13-432 précise que ce processus doit nécessairement contenir trois étapes fondamentales successives et/ou concomitantes qui sont la fragmentation, la bio-assimilation et la minéralisation. La fragmentation du matériau correspond à des observations et des mesures physico-chimiques. En effet, le matériau se désagrège peu à peu sous l'effet de la diminution de la longueur des chaînes. Cette dégradation peut être issue principalement de deux phénomènes: l'hydrolyse ou l'oxydation. Notons qu'il est communément admis que la désintégration correspond à une fracture du matériau en petits fragments dont environ 90% en masse a une granulométrie inférieure à 2 mm (EN-13432). La bio-assimilation des produits est plus complexe dans la mesure où elle fait intervenir des organismes vivants. Des micro-organismes (faune et/ou flore), utilisent le matériau fragmenté comme nutriment et l'incorporent par voies métaboliques. Dans cette étape, il a été montré que les produits de dégradation des polymères devaient être suffisamment fonctionnalisés et de faible masse moléculaire pour pouvoir être assimilés par ces organismes spécifiques [4]. La minéralisation, correspond à la transformation des composés assimilés par des micro-organismes. Selon les conditions de minéralisation, les produits obtenus sont différents. On obtient de l'eau et du dioxyde de carbone dans des conditions aérobies alors que des conditions anaérobies conduisent à de l'eau et du méthane.

En résumé la « biodégradabilité » se définit comme l'aptitude d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne. Ceci transforme progressivement sa structure pour aboutir finalement à une conversion en CO_2 et/ou CH_4 , H_2O , chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse [5,6].

Il faut cependant remarquer l'absence de deux notions dans cette définition: d'une part, la durée propre à chacune de ces étapes et d'autre part l'écotoxicité des produits de dégradation obtenus. Ces deux éléments sont pris en compte uniquement par les normes qui standardisent les conditions de traitement de fin de vie des plastiques.

I-1-3. Classification des polymères biodégradables

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous [7] a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (Figure I-2):

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

- les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources: il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales ;
- les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction: les polyhydroxyalcanoates ;
- les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide ;
- les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique: il s'agit de polyesters tels que le poly (ϵ -caprolactone), les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatiques (PBAT).

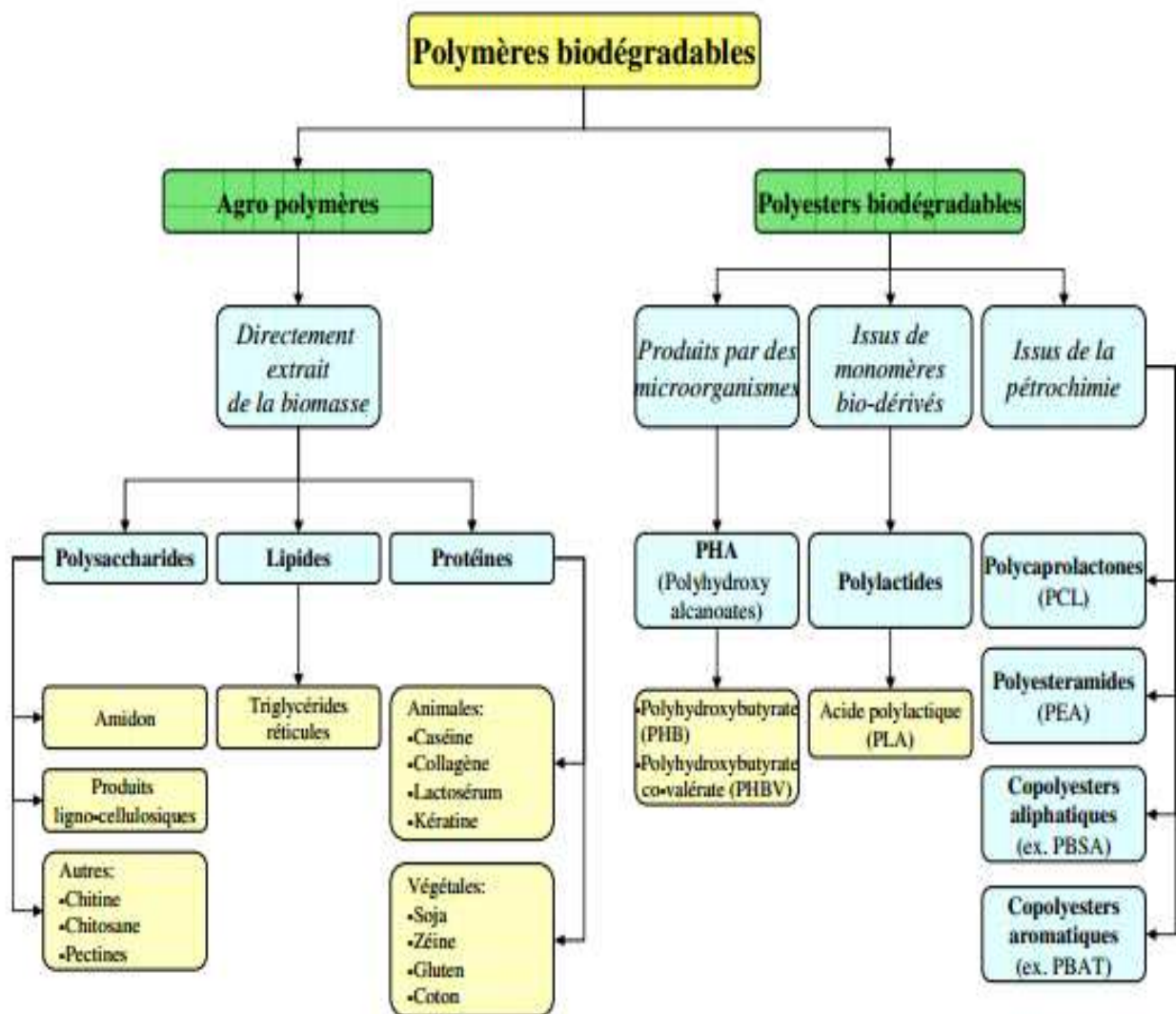


Figure I-2. Classification des polymères biodégradables [7].

I-1-4. Polymères durables issus de ressources renouvelables

Le terme « durable » est ici employé au sens de « non biodégradable ». Il existe de nombreux polymères issus partiellement ou en totalité de ressources renouvelables tout en n'étant pas biodégradables, connus pour certains depuis très longtemps. Nous citons ici quelques exemples représentatifs:

- Les polyamides biosourcés, comme le polyamide 11, produit par Arkema à partir d'huile de ricin (seul polyamide totalement biosourcé) ou le polyamide 6/10, partiellement biosourcé, synthétisé à partir de l'acide sébacique obtenu à partir de l'huile de ricin (60 % de carbone biosourcé) ;
- Certains polyesters, tels que le polytriméthylène téréphtalate (PTT), un polyester linéaire aromatique produit par polycondensation du 1,3-propanediol (biosourcé) et de l'acide téréphtalique ou du diméthyle téréphtalate (issus du pétrole), produit par Du Pont; le développement de polyéthylène téréphtalate (PET) biosourcé et d'autres polyesters à partir de synthons biosourcés est également le sujet de nombreuses recherches [1];
- Les polyoléfines biosourcés (polyéthylène et polypropylène), obtenues à partir d'éthanol produit par fermentation de sucres, qui sont actuellement en plein développement; notons que l'éthylène dérivé du bioéthanol peut également servir à synthétiser du polychlorure de vinyle (PVC) biosourcé [1].

La Figure I-3 regroupe une partie des principaux polymères biosourcés (biodégradables ou durables). Les monomères nécessaires à la synthèse de ces polymères, comme l'acide lactique, le bio-éthylène ou le 1,3-propanediol, sont produits par fermentation bactérienne à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon, la cellulose, les sucres ou les protéines [8].

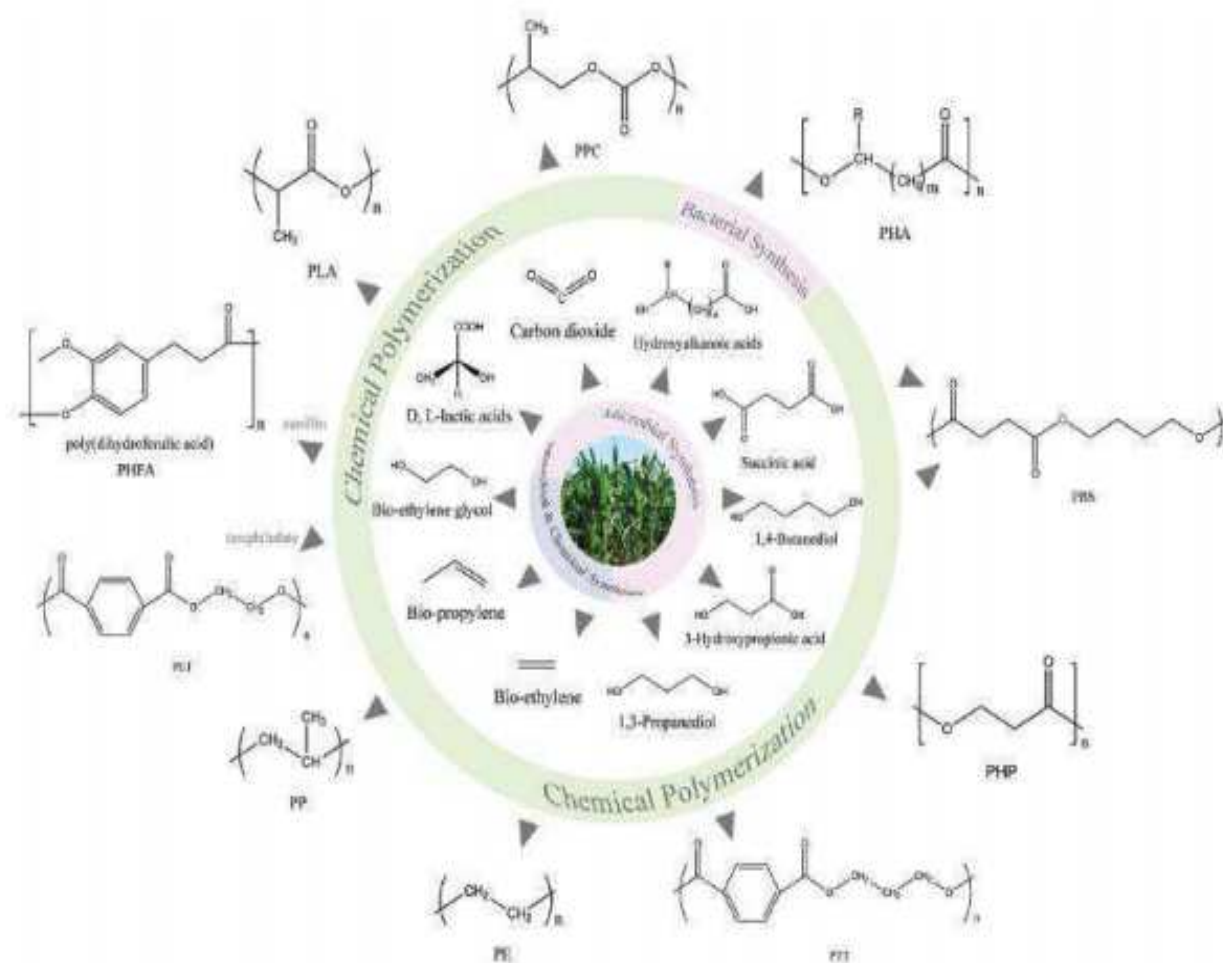


Figure I-3. Polymères biosourcés et leurs monomères produits par fermentation microbienne couplée à une synthèse chimique [8].

I-1-5. Marché et applications des bioplastiques

a) Evolution des capacités de production

D'après une étude réalisée en 2009 sur les prévisions de marché des polymères biosourcés, la capacité totale de production de ces polymères est estimée à 360 000 tonnes à la fin de l'année 2007, ce qui représente environ 0,2 % de la production mondiale de plastiques. Cependant, la croissance du marché est rapide (environ 40 % par an entre 2003 et 2007) [9].

Le potentiel de substitution des polymères pétrochimiques par des polymères biosourcés et des fibres est estimé à 240 millions de tonnes, soit 90 % des polymères (incluant les fibres) qui ont été consommés dans le monde en 2007 [1]. Cependant, il existe de nombreux verrous à lever avant de pouvoir exploiter pleinement ce potentiel : il s'agit de barrières économiques (en particulier les coûts de production trop élevés pour le moment), de défis techniques pour passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, de la

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

disponibilité à court terme des matières premières biosourcées nécessaires à la fabrication des polymères ainsi que du besoin pour les transformateurs de s'adapter à ces nouveaux plastiques [1,9].

La Figure I-4 présente les prévisions de marché effectuées en 2012 par l'association «European Bioplastics», qui réunit environ 70 entreprises au sein de l'Union Européenne. Selon ces prévisions, la capacité mondiale de production de bioplastiques, qui est estimée à plus d'un million de tonnes pour l'année 2011, sera portée à plus de 5 millions de tonnes en 2016 [10].



Figure I-4. Evolution des capacités mondiales de production de bioplastiques [10].

En 2011, les polymères biosourcés non biodégradables comme le PET et le PE représentent déjà la plus grande partie des capacités mondiales de production de bioplastiques (Figure I-5). Cette tendance va s'amplifier dans les prochaines années, portée par le développement du PET biosourcé : ainsi, les polymères biosourcés non biodégradables devraient représenter plus de 86 % des capacités de production de bioplastiques en 2016. Quant à la production des polymères biodégradables, elle devrait continuer à augmenter sur un rythme de croissance assez soutenu dans les prochaines années [10].

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

On constate également qu'en 2011, le PLA est le troisième polymère en termes de capacités de production, avec 16,1 % des capacités mondiales, et que le PHA arrive loin derrière, avec seulement 1,6 % du tonnage total.

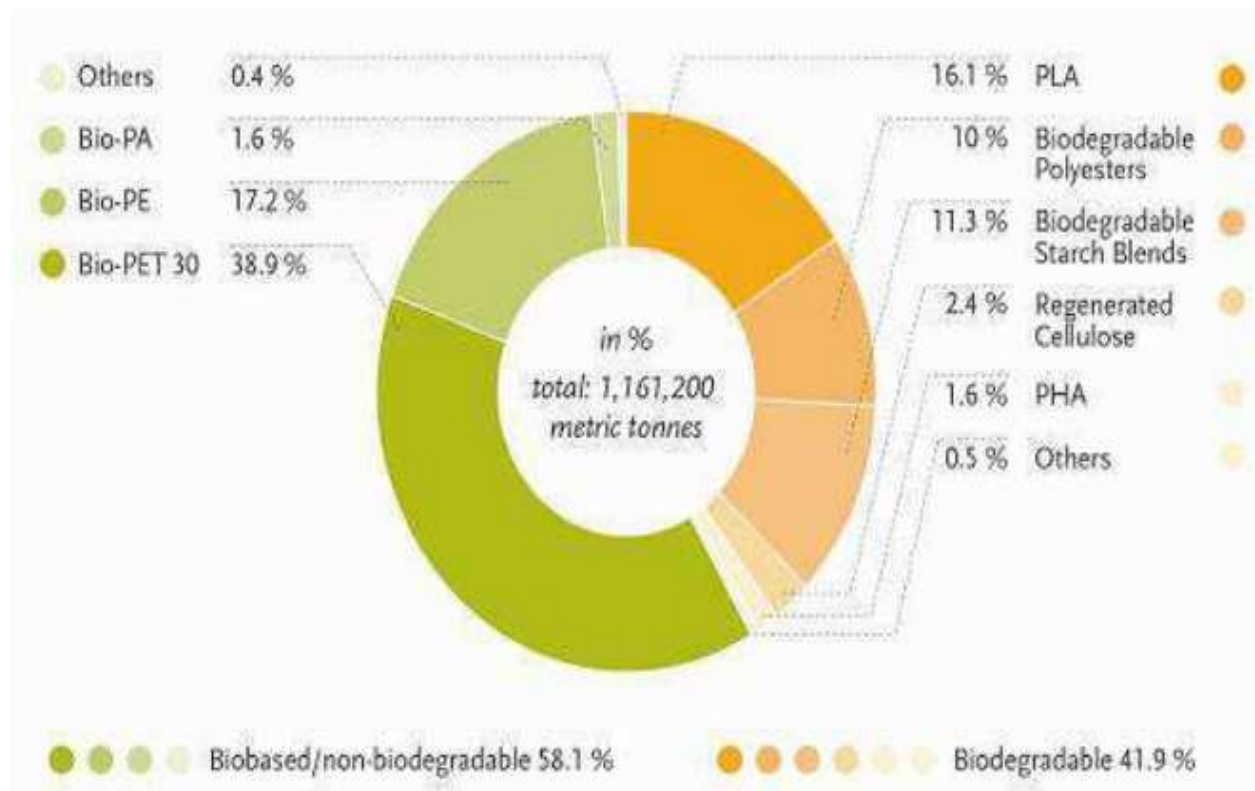


Figure I-5. Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2011 [10].

b) Applications

Les applications des polymères biosourcés (biodégradables ou durables) sont très diverses. En particulier, les polymères biodégradables sont utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...). Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile.

Les capacités mondiales de production des bioplastiques, classées par application, sont présentées sur la Figure I-6. On constate sans surprise que le plus gros tonnage concerne le secteur de l'emballage, où les polymères biosourcés non biodégradables sont déjà fortement représentés en 2011.

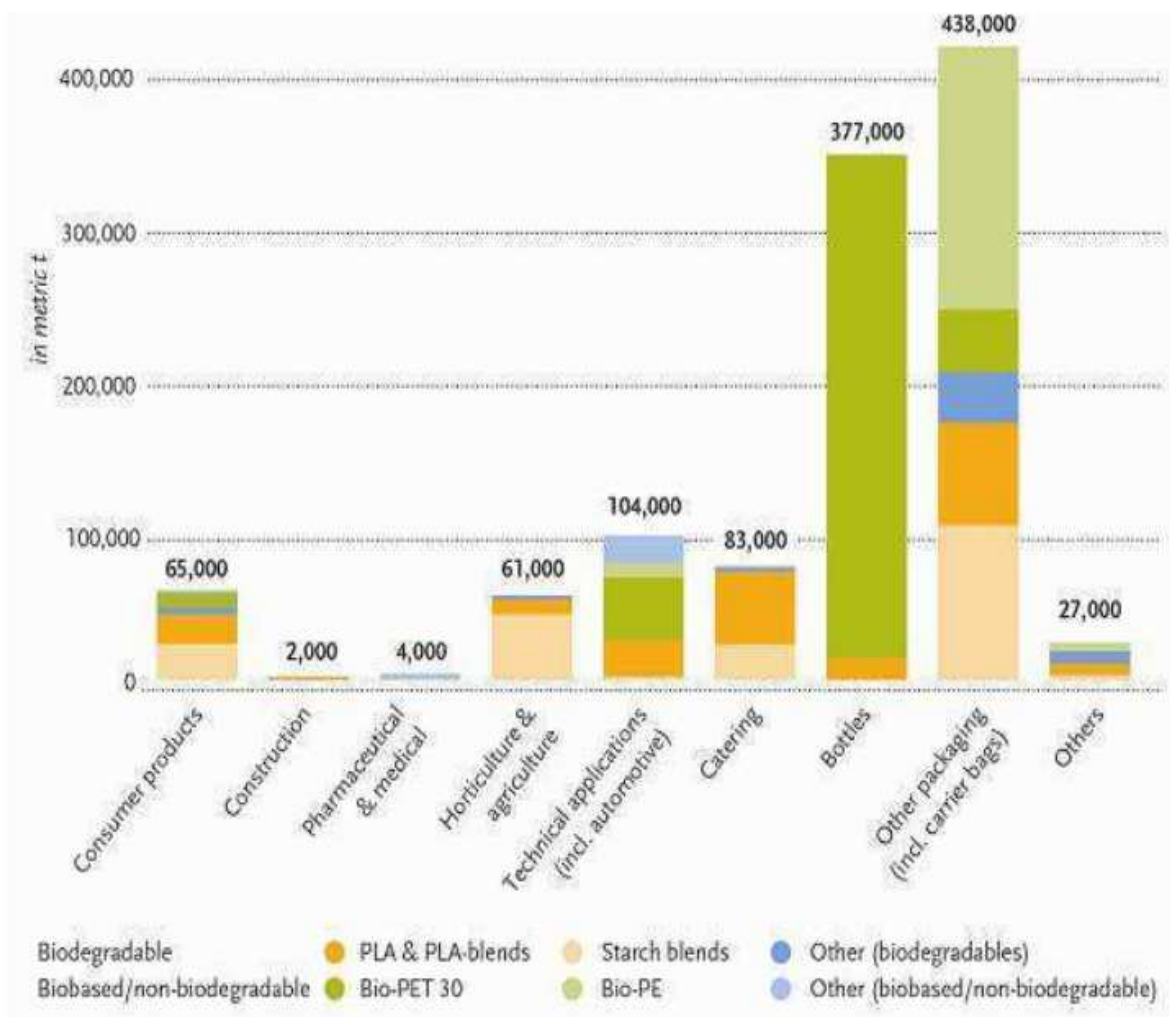


Figure I-6. Classement des capacités mondiales de production des bioplastiques selon leurs applications pour l'année 2011 [10].

Différents facteurs favorisent aujourd'hui le développement des polymères biosourcés. Parmi ceux-ci, on peut citer la raréfaction des ressources fossiles (pétrole et gaz), qui entraîne une augmentation continue des prix des polymères pétrochimiques, et les considérations environnementales ayant trait au réchauffement climatique (diminution de l'émission de gaz à effet de serre...). Cependant, il reste de nombreux défis à relever afin d'améliorer les propriétés encore trop faibles de certains polymères biosourcés et de diminuer leurs coûts de production afin de les rendre plus compétitifs. Une attention toute particulière devra également être accordée à la limitation de l'utilisation de terres agricoles pour éviter toute compétition avec la production alimentaire et à la réduction des impacts environnementaux des polymères issus de ressources renouvelables.

I-1-6. Polyesters biodégradables

Les polyesters biodégradables sont, soit produits par des micro-organismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie. Comme le montre la Figure 1-3 [11], les polyesters se divisent en deux grands groupes, les polyesters aliphatiques et les polyesters aromatiques. Alors que les polyesters aromatiques classiques.

Les polyesters aliphatiques bio-sourcés, en revanche, sont facilement biodégradables, mais leurs propriétés mécaniques sont parfois insuffisantes pour certaines applications. La plupart des polyesters aliphatiques synthétiques sont synthétisés à partir des diols et des acides dicarboxyliques par l'intermédiaire d'une polymérisation de condensation [11].

I-1-6-1. Polyesters produits par des microorganismes

Les polyhydroxyalcanoates (PHAs) sont produits sous formes de granulés par plus de 200 bactéries, qui les utilisent comme source de carbone et d'énergie. Les caractéristiques mécaniques de ces polymères dépendent de la structure chimique des monomères qui les composent. De manière générale, les PHAs dont les monomères possèdent de courtes chaînes latérales ou pendantes sont plutôt rigides, tandis que ceux qui comportent des monomères à chaînes moyennes ont une consistance plus souple (Figure I-7)

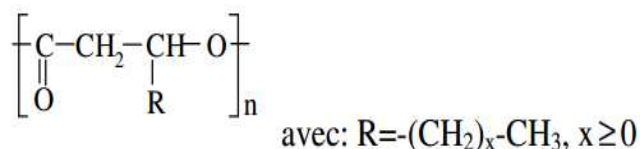


Figure I-7. Structure de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV).

Le polyhydroxybutyrate (PHB) est un polymère cristallin (80%). Sa haute température de fusion (173-180°C) présente un avantage par rapport aux autres polyesters biodégradables, mais il est difficile à mettre en œuvre. Pour faciliter cette mise en œuvre, il est plastifié par l'ester citrique. La bactérie alcaligènes eutrophus permet de produire aujourd'hui des centaines de tonnes de copolymère PHBV [7], commercialisé par la société Metabolix, sous l'appellation Biopol. Même si les bactéries arrivent à produire par fermentation des quantités de PHAs représentant jusqu'à 80-90 % de leur poids sec, le coût de production de ce plastique biodégradable est élevé. Le groupe Archer Daniels Midland et la société Metabolix annoncent la construction de la première usine de capacité 50000t/an de PHAs dont la production sera commercialisée. Les chercheurs de Natural Energy Institut à Honolulu ont synthétisé le PHB en extrayant les acides relâchés par la décomposition des déchets alimentaires [12].

I-1-6-2. Polyesters issus de la pétrochimie

- a) Le polycaprolactone (PCL) est un polyester synthétique biodégradable. C'est un polymère linéaire obtenu à partir du monomère ϵ -caprolactone en présence d'alcool. Les masses molaires de ces polymères varient de 20000 jusqu'à 100000 g/mol, en général.

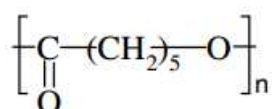


Figure I-8. Structure du polycaprolactone (PCL).

Le PCL est commercialisé par les sociétés Solvay Interlox (U.K.), Diacel (Japon) et Dow/Union Carbide (USA) sous le nom de CAPA, Celgren et Tone. Il est principalement utilisé comme plastifiant et dans les domaines de l'emballage, des adhésifs, de la libération contrôlée de principes actifs.

Le PCL est hydrophobe, partiellement cristallin (67%) et sa masse volumique est de l'ordre de 1,11 g/cm³. La température de transition vitreuse est de l'ordre de -60°C et sa température de fusion varie entre 58 et 61°C [13]. La température de fusion relativement peu élevée, limite l'utilisation du PCL. Il est alors souvent mélangé avec d'autres polymères [14] ou modifié [7]. L'avantage principal de ce polyester réside dans sa « flexibilité ». Sa déformation à la rupture peut atteindre 1100%, tandis que sa résistance mécanique est de 33 MPa [15].

Tableau I-1. Propriétés des polyesters biodégradables (*mesurés après 60 jours dans des conditions de compost selon ASTM 5336) [7, 13, 15, 17].

Propriétés	PHBV	PLA	PCL	PBSA	PBAT
Masse volumique (g/cm ³)	1,25	1,25	1,11	1,25	1,21
Transition vitreuse (°C)	5	60	-60	-45(-10)	-30
Fusion (°C)	153	130-195	58-61	90-120	110-115
Cristallinité (%)	51	0-1	67	41	20-35
Biodégradation*,minéralisation(%)	100	100	100	90	100
Module d'Young (MPa)	900	2050	190	249	52
Résistance (MPa)	25	45	33	19	9
Allongement à la rupture (%)	15	9	800-1100	800	700

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

b) Le polybutylène succinate co-adipate (PBSA) et le polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT) ont des structures chimiques similaires. Ils sont synthétisés par réaction de polycondensation de glycols et d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques.

Le PBSA (Figure I-9) est commercialisé sous le nom de Bionolle par la société Showa High polymer (Japon) [16]. C'est un copolyester aliphatique, semi-cristallin possédant une température de fusion de l'ordre de 90 à 120°C (Tableau I-1). Il peut être mis en forme par extrusion comme les polymères thermoplastiques synthétiques. Sa température de transition vitreuse est de l'ordre de -45 à -10°C et sa masse volumique est égale à 1,25 g/cm³ [17]. La masse molaire du PBSA peut varier de 10 000 à 100 000 g/mol.

La haute résistance chimique et thermique et la biodégradabilité du PBSA sont les propriétés qui favorisent son utilisation dans un large domaine d'applications. Malgré ceci, la production de ce polyester est limitée par son coût élevé.

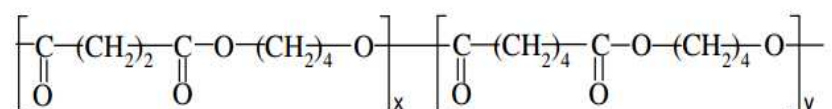


Figure I-9. Structure de polybutylène succinate co-adipate (PBSA).

Le PBAT (figure I-10) commercialisé sous le nom d'Estarbio par Eastman Chemicals (le brevet racheté par Novamont en 2004) est un copolyester de masse volumique égale à 1,21 g/cm³. Sa température de transition vitreuse est de l'ordre de 30°C et sa température de fusion de l'ordre de 110 à 115°C [18].

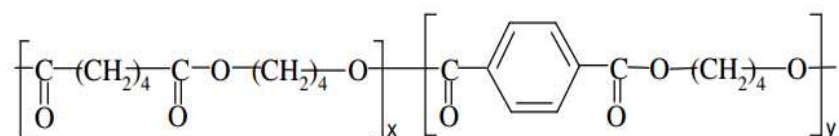


Figure I-10. Structure du polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT).

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

Le PBAT est un copolyester obtenu par réaction de condensation du butane-1,4-diol, d'acide adipique et d'acide téréphtalique. Les applications de ce polyesters sont diverses. Possédant une masse volumique faible, une bonne résistance à l'humidité, à l'étirement et au choc, il convient pour des applications comme l'emballage rigide dans l'alimentaire ou encore pour les produits de beauté [19]. Tandis que les polyesters aromatiques comme le polyéthylène téréphtalate (PET) ne sont pas biodégradables, les copolyesters aliphatique-aromatique qui contiennent de faibles quantités de fractions aromatiques, sont capables de se décomposer. La décomposition du PBAT dépend alors de la quantité de fonctions esters aromatiques. Au dessus de 60% molaire d'acide téréphtalique, la décomposition du PBAT dans des conditions de compost devient difficile [20].

En général, les biopolyesters présentent des propriétés semblables, voire supérieures, à celles des plastiques traditionnels. Ainsi, par copolymérisation de deux polyesters biodégradables leurs propriétés peuvent être modulées en vue des différentes applications. De plus, ces matériaux sont capables de se dégrader après leur utilisation. L'inconvénient principal de ces matériaux réside dans leur coût important. Afin de réduire leur coût, il existe aujourd'hui de nombreux travaux portant sur le développement de nouveaux procédés de mise en œuvre. De même, il semble intéressant de combiner ces biopolyesters au sein de mélanges ou des composites avec d'autres polymères biodégradables, qui ont un coût inférieur. C'est pour cette raison que ces biopolyesters sont souvent mélangés avec de l'amidon [21] ou renforcés par des fibres végétales [22, 23].

I-1-7. Facteurs qui influencent la biodégradation

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

I-1-7-1. Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

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

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

I-1-7-2. Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

La présence de micro-organismes/enzymes spécifiques dans le milieu de dégradation va accroître le processus de dégradation. Les micro-organismes suivant le cas, donneront lieu à une dégradation aérobie ou anaérobie (bactéries, cyanophycées).

I-1-7-3. La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau

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

I-1-7-4. Le procédé de fabrication du matériau

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

I-1-8. Mécanismes de dégradation : dégradation chimique

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

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

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

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

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

L'hydrolyse quant à elle peut être d'origine chimique ou enzymatique par les enzymes libérées par les micro-organismes du milieu. Les polyesters du fait de la présence

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

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

I-1-8-1. Hydrolyse enzymatique

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

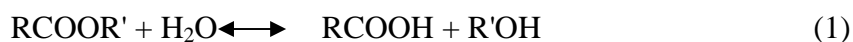
L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de deux manières différentes. Dans le premier cas des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible, cela se traduit par une diminution significative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

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

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

I-1-8-2. Hydrolyse chimique

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



Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

L'action de l'eau sur le polyester (en milieu basique) va entraîner des scissions aléatoires au niveau de la fonction ester de la chaîne hydrocarbonée, en produisant des groupements carboxyliques qui eux-mêmes agiront comme catalyseurs de la réaction. Ce phénomène dénommé autocatalyse a été mis en évidence par Li [24]. L'hydrolyse acide se fera préférentiellement en fin de chaîne. Dans le cas du PLA (et des poly (α -esters) de manière générale, le mécanisme d'hydrolyse a été identifié et est clairement désigné comme une étape prépondérante de la dégradation. L'hydrolyse libère des oligomères de plus petites tailles qui peuvent catalyser l'hydrolyse et migrer dans le milieu extérieur où ils pourront à leur tour être dégradés par les micro-organismes.

I-1-9. Conclusion

Il est important, de se référer aux normes en vigueur pour mesurer les différents aspects englobés par le terme de compostabilité (cinétique de fragmentation, d'assimilation et détermination de l'écotoxicité à court et long terme). De plus, le fait que la majorité des normes en vigueur ne s'appliquent qu'aux emballages, implique d'être vigilant sur leurs possibles évolutions/ adaptations à des pièces massives. Les différentes familles de polymères biodégradables ont également été présentées depuis les polymères biodégradables synthétiques jusqu'aux polymères biodégradables issus de ressources renouvelables. Le PLA est un polyester aliphatique biodégradable issu de ressources renouvelables et polymérisé par voie chimique dont les techniques de synthèses et les principales propriétés sont résumées dans la suite.

I-2-1. Polyacide lactique (PLA)

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

Le polyacide lactique (PLA) ou polylactide, est le plus prometteur de tous. C'est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, le blé, la betterave ou la pomme de terre [25, 26]. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [27]. Il s'agit d'une molécule chirale; il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I-11). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L [28]. La voie pétrochimique conduit à un mélange 50-50 d'acide lactique L et D, alors que la voie utilisant les ressources naturelles aboutit à une forte proportion de L.

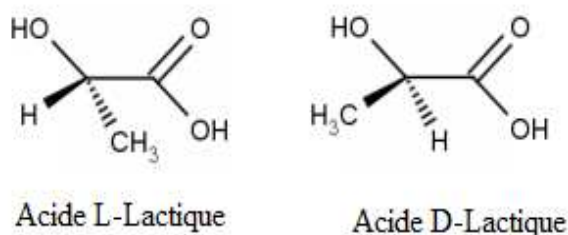


Figure I-11. Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique [28].

La première synthèse du PLA fut réalisée par Pelouze (chimiste français) en 1845, l'acide lactique était alors condensé en distillant l'eau pour former du PLA de faible masse molaire. La synthèse de polyesters biodégradables (PLA) de hautes masses molaires pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société DUPONT. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament [29]. Cette fibre a été valorisée pour d'autres applications par le géant américain Cargill Dow LLC qui lui a consacré une de ses filiales (Nature Works LLC). Il détient aujourd'hui le monopole de la production et de la transformation industrielle du PLA sous le nom commercial de «Ingeo fiber».

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcée et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères classiques dans de nombreuses applications. Cependant, de nombreux verrous scientifiques en termes de formulation et de mise en œuvre doivent encore être levés afin d'obtenir les propriétés nécessaires à l'élargissement de son domaine d'applications. Les études les plus optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits non-durables (films et emballages), des produits semi-durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie, ou biens de consommation courante) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, électronique...) [30].

I-2-2. Synthèse

Il existe trois méthodes principales d'obtention de PLA de hautes masses moléculaires comme le montre la Figure I-12. Soit par polycondensation directe de l'acide lactique comme originalement effectuée par Carothers [31] associée à l'utilisation d'allongeur de chaînes, soit par polycondensation associée à une distillation azeotropique de l'eau formée lors de la réaction [32, 33], soit par polymérisation avec ouverture de cycle à partir de lactide.

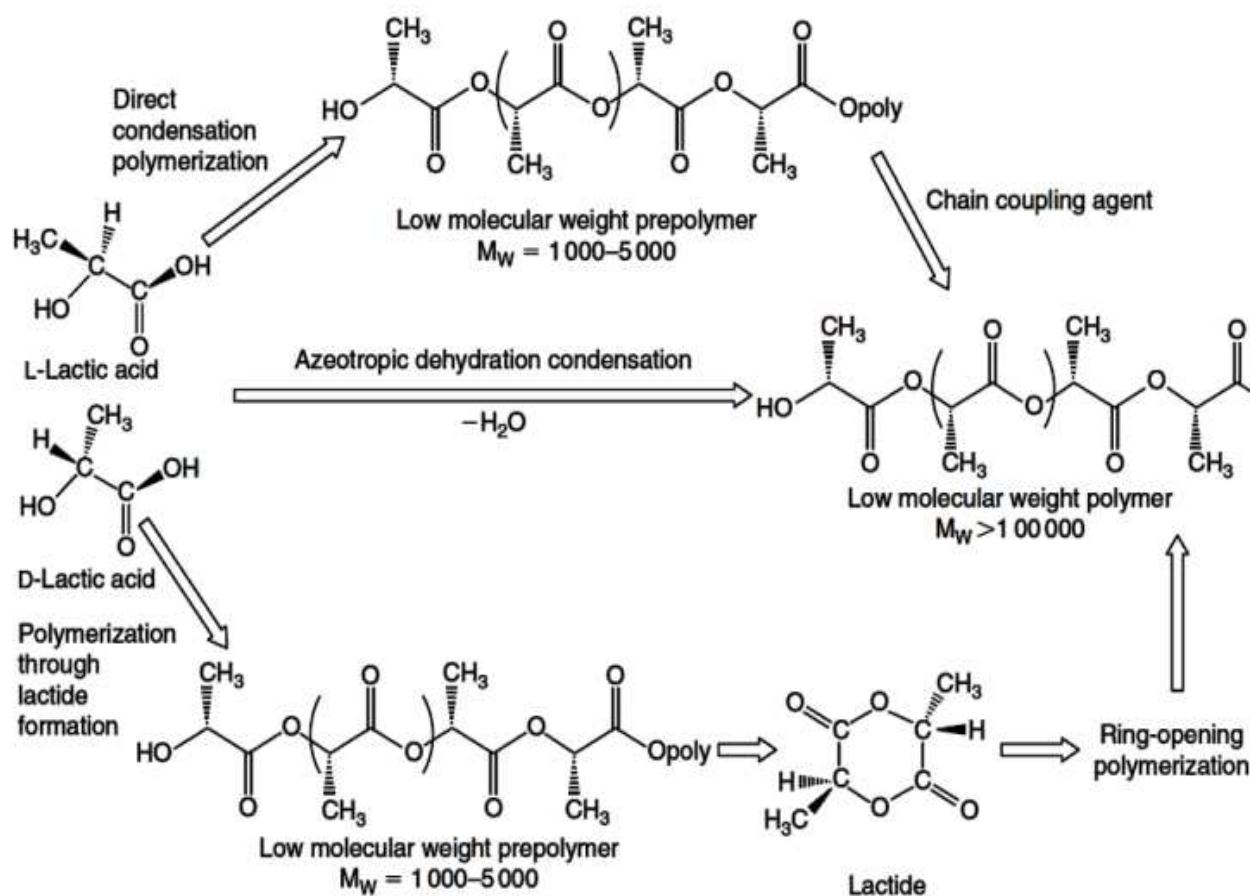


Figure I-12. Voies de synthèse du PLA [34, 35].

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

Dans la première méthode, le PLA est synthétisé par polycondensation directe de l'acide lactique. Cependant, la polycondensation ne permet d'obtenir que des polymères de faible masse molaire en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [36].

La polymérisation par condensation azéotropique permet d'obtenir directement un polymère de haute masse molaire sans utiliser d'extenseurs de chaînes. Pour ce faire, l'acide lactique est distillé sous pression réduite pendant deux à trois heures à 130°C afin de retirer la majeure partie de l'eau produite par la réaction de condensation [37]. Ce procédé a été développé par la société Mitsui Toatsu Chemicals. Il a pour inconvénient d'utiliser une quantité relativement grande de catalyseur, qui se retrouve dans le produit final et qui peut être à l'origine de divers problèmes pendant la mise en œuvre ultérieure [36].

La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement (notamment par Nature Works) est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [37]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques: le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide (Figure I-13). Les différents pourcentages des isomères de lactide formés dépendent de l'isomère d'acide lactique, de la température et du catalyseur utilisé [34]. Après purification, le lactide est utilisé pour la production du PLA de haute masse molaire par polymérisation par ouverture de cycle catalysée. Un grand nombre de catalyseurs peuvent être utilisés: on peut citer notamment les complexes à base d'étain [38].

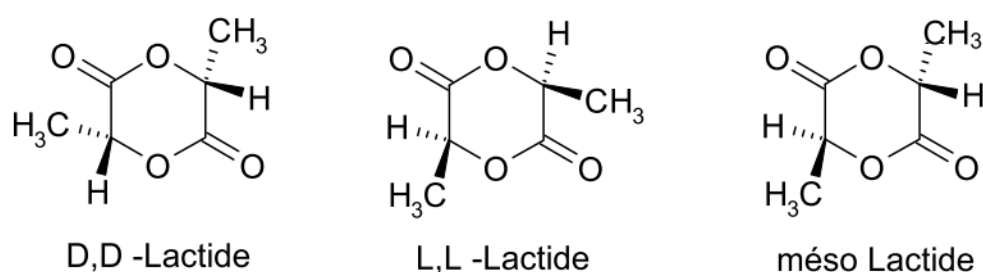


Figure I-13. Représentation des différents types de lactides [39].

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

La mise en œuvre, la cristallisation et la dégradation du PLA dépendent de la structure et de la composition des chaînes et en particulier du ratio des énantiomères L et D de l'acide lactique. La structure stéréochimique du PLA peut être modifiée par copolymérisation de mélanges de différents isomères de lactide (L-, D-, méso-lactide). Les polymères ainsi obtenus sont amorphes ou semi-cristallins avec une température de fusion allant de 130 à 185°C [38]. L'homopolymère isotactique PLLA, synthétisé uniquement à partir de L-lactide, est un matériau semi-cristallin avec la température de fusion la plus élevée, tandis que les copolymères de PLA avec des taux importants d'isomères D ont une température de fusion plus faible et une vitesse de cristallisation beaucoup moins élevée; on considère qu'ils sont totalement amorphes à partir d'un taux d'isomère D compris entre 12 et 15 % [38].

I-2-3. Stéréochimie

La proportion des monomères (L ou D) conditionne les propriétés du polyacide lactique. Un PLA possédant 100% d'acide L-lactique pourra atteindre un taux de cristallinité très élevé (~70%) avec un point de fusion voisin de 180°C. L'incorporation d'acide D-lactique diminue très rapidement le taux de cristallinité et la température de fusion des cristaux. Cependant, le fait d'abaisser le point de fusion d'un polymère peut être bénéfique en permettant une mise en œuvre à plus basse température. Cette aptitude minimise en effet les risques de dégradation du PLA par hydrolyse ou oxydation.

I-2-4. Phases cristallines du PLA

Le PLA possède trois formes cristallines connues à ce jour et désignées α , β et γ . Cependant la structure cristalline de ces phases n'est pas encore très bien élucidée.

I-2-4-1. Phase α

La phase α est la forme cristalline la plus commune. Elle est décrite comme une maille pseudo-orthorhombique [40] ayant pour paramètres mesurés à partir d'une fibre, $a = 10,7 \text{ \AA}$, $b = 6,45 \text{ \AA}$ et $c = 27,8 \text{ \AA}$. Kalb et col. [41] mesurent des paramètres un peu plus faibles sur un monocristal, $a = 10,34 \text{ \AA}$ et $b = 5,97 \text{ \AA}$. Cette phase cristalline est caractérisée par une raie de diffraction intense à $16,6^\circ$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) correspondant aux plans cristallographiques (200) et/ou (110). Elle possède une structure en hélice.

I-2-4-2. Phase β

Cette phase a été observée en premier en 1982 par Eling et col. [42] au cours d'une étude de fibres de PLA possédant une forte orientation et un taux de cristallinité élevé. Cette

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

phase donne des réflexions plus diffuses et correspond à une structure d'hélice étirée ($c=8,8\text{\AA}$) par rapport à la phase α . Ces auteurs mentionnent une transformation $\alpha \rightarrow \beta$ au cours de l'étirage.

I-2-4-3. Phase γ

Cette phase a été découverte plus récemment par Cartier [43] par cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylène benzène. La maille est de type orthorhombique, contient deux hélices anti-parallèles et a pour paramètres $a = 9,95\text{\AA}$, $b = 6,25\text{\AA}$ et $c = 8,8\text{\AA}$.

I-2-5. Propriétés du polyacide lactique (PLA)

Le polylactide est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité (principalement par hydrolyse) [29]. Du fait de la chiralité de l'acide lactique et du lactide, les propriétés du polylactide sont très variées. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés mécaniques thermiques, rhéologiques, et la biodégradation du PLA.

I-2-5-1. Propriétés mécaniques

Le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques, comparé aux thermoplastiques traditionnels. Ont été étudiés par divers chercheurs [44, 36], Le PLA a un module de Young élevée et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [26]. Il possède un comportement plutôt fragile, le PLA de masse moléculaire élevée présente une résistance mécanique importante, par exemple, l'augmentation de la masse moléculaire de PLLA de 23 à 67 KDa, la résistance à la flexion sera augmentée de 64 à 106 MPa, mais la résistance à l'étirement reste la même 59 MPa. L'augmentation de la masse moléculaire de PDLLA de 47,5 à 114 KDa, la résistance à la flexion et la résistance à l'étirement seront augmentées de 49 à 53 MPa et de 84 à 88 MPa respectivement [28]. De plus, la résistance au choc et la température de ramollissement vicat augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire et la cristallinité [34, 36].

I-2-5-2. Propriétés thermiques

Comme de nombreux polymères thermoplastiques, le PLA semi-cristallin exhibe une température de transition vitreuse (T_g) et température de fusion (T_f). La T_g est relativement élevé ($\sim 58^{\circ}\text{C}$). À des températures supérieures à T_g , le PLA est caoutchouteux, en dessous de laquelle il se comporte comme un polymère cassant [45]. Le PLA présente une T_g élevée et T_f relativement faible par rapport à d'autres matières thermoplastiques [46].

La T_g du PLA dépend à la fois de la masse moléculaire et la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère. Les T_g augmentent avec la masse moléculaire. En effet, la T_g augmente avec la masse molaire ainsi que le taux d'isomère L-lactide. En outre, PLA avec une teneur plus élevée de L-lactide a des valeurs de T_g plus élevées que le même polymère avec la même quantité de D-lactide [47, 48].

La température de fusion (T_f) de PLA est également fonction de la pureté optique du polymère. Pour un PLA stéréo-chimiquement pur (L), la température de fusion est pratiquement aux environs de 180°C , et un enthalpie de 40-50 J/g. La présence de méso-lactide dans la structure du PLA peut faire diminuer T_f d'environ 50°C , cette baisse de T_f présente plusieurs implications, comme la réduction de la dégradation thermique, hydrolytique et affaiblissement de la formation de lactide [46].

I-2-5-3. Propriétés rhéologiques

Pour un procédé de fabrication et une application donnés, la connaissance des propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu présente un intérêt particulier. Elles dictent la façon dont le polymère s'écoule pendant le processus de la transformation. Elles dépendent fortement de la température, de la masse molaire ainsi que du taux de cisaillement [46]. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe [49]. La température de transformation du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant [50]. La présence d'additifs (charges, agent de moussage, etc.) ainsi que le niveau de dégradation du PLA peuvent également influencer les propriétés rhéologiques. Donc, tous ces paramètres doivent être pris en compte lors de la conception d'un outillage, de l'optimisation d'un procédé ou d'une modélisation (simulation) [46].

I-2-6. Biodégradation du PLA

Le PLA est entièrement biodégradable dans des conditions de compost à des températures supérieures à 60°C. En deçà de cette température, voisine de sa T_g , la dégradation du PLA est difficile [51]. La dégradation du PLA s'effectue en deux étapes faisant intervenir différents mécanismes concurrentiels [37]. Tout d'abord, on distingue l'étape de fragmentation majoritairement assurée par l'hydrolyse [53]. Dans cette étape, les scissions de chaînes au niveau des liaisons esters et ainsi engendrer une diminution de sa masse molaire et une fragmentation du PLA [49]. Cette étape peut être accélérée par des acides ou des bases et est affectée selon la température et le taux d'humidité [26].

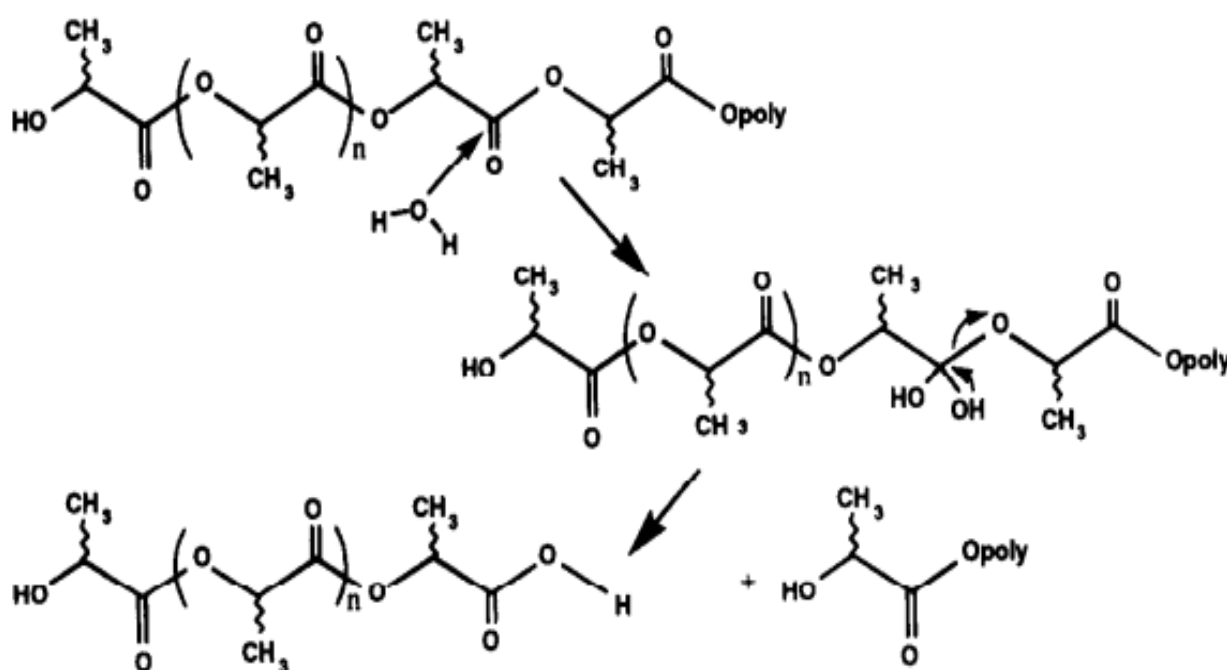


Figure I-14. Réaction d'hydrolyse du PLA [49].

L'autre processus de dégradation du PLA est la biodégradation, c'est-à-dire la décomposition enzymatique par les microorganismes, qui consiste à la diffusion des oligomères à l'extérieur de la matrice de PLA. Ses oligomères sont ensuite attaqués par les micro-organismes. La dégradation ultime conduit à la formation du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) qui pourront réintégrer la biomasse. Le processus de biodégradation peut être affecté par plusieurs paramètres tels que la structure (cristalline ou amorphe) du PLA, sa masse et sa distribution moléculaire, la forme de l'échantillon et son histoire thermique et mécanique ainsi que les conditions de l'hydrolyse [28]. Un certain nombre de propriétés

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

du polymère se détériorent pendant la dégradation, par exemple : le poids moléculaire et sa distribution, la morphologie externe, les propriétés mécaniques, etc. [51].

Il est évident que ce second type de dégradation se fait en milieu très spécifique. Par conséquent, dans des conditions normales de stockage ou d'utilisation, la stabilité du PLA n'est pas remise en cause et garantit les propriétés d'usage du matériau pour des applications dans le secteur de l'emballage.

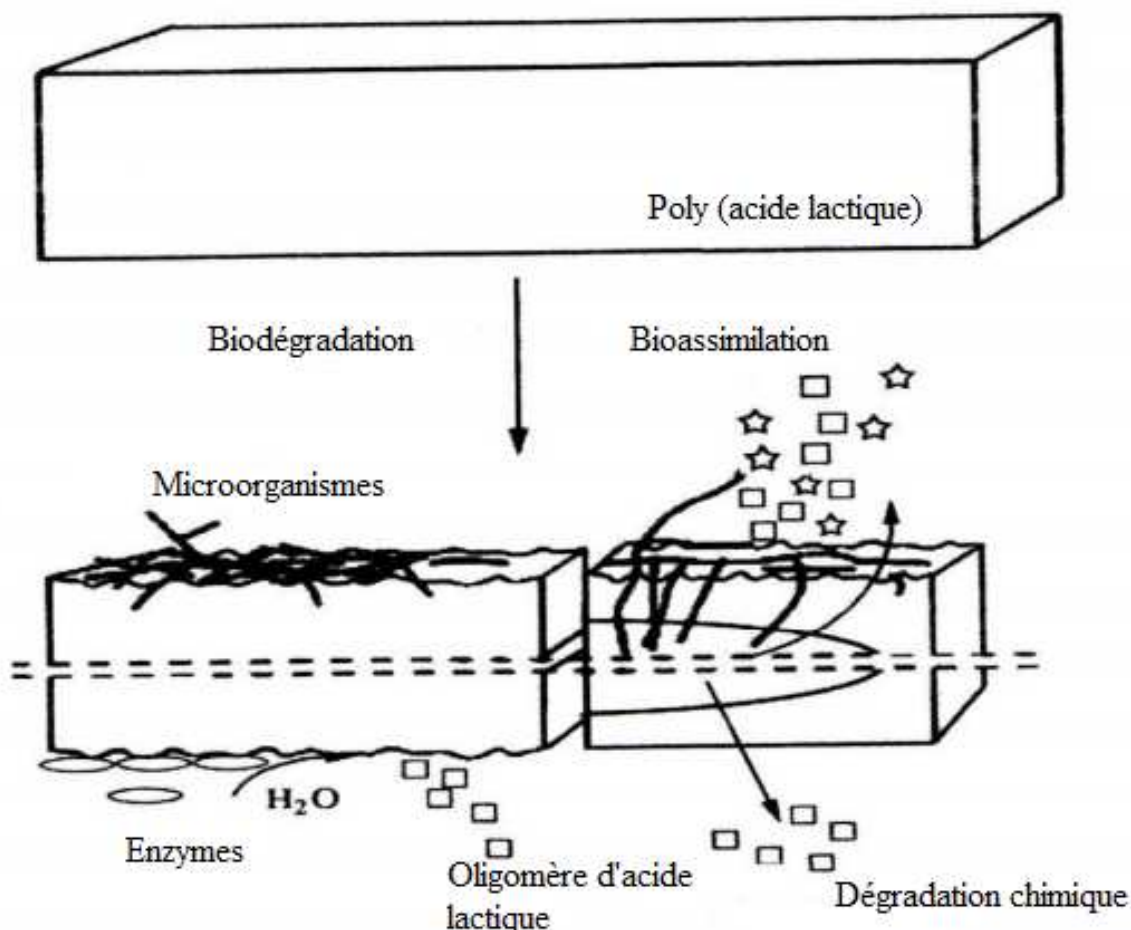


Figure I-15. Mécanisme de dégradation du PLA [52].

I-2-6-1. Facteurs influençant la biodégradation de polyacide lactique

Plusieurs facteurs peuvent affecter la biodégradation des polymères, à savoir :

- Facteurs associés avec la structure du 1^{er} ordre (structure chimique, masse moléculaire et la distribution de la masse moléculaire).
- Facteurs associés avec la structure d'ordre supérieur (température de transition vitreuse (T_g), température de fusion (T_f), la cristallinité et le module d'élasticité).

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

- Facteurs reliés aux conditions superficielles (propriétés hydrophobes et hydrophiles).

En effet, plusieurs études ont montrés que la partie cristalline du PLA est beaucoup plus résistante à la biodégradation que la partie amorphe. Les polymères de masse moléculaire élevée se dégradent lentement comparés à ceux de faible masse moléculaire, et la température de fusion des polyesters affecte considérablement leur dégradation enzymatique. La biodégradation est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de fusion [53]. De plus les impuretés métalliques, ont une incidence sur le polymère et le taux de dégradation [54-60].

I-2-7. La migration

Dans le secteur agroalimentaire, Conn et col. [61], Auras et col. [62] ont étudié la sécurité alimentaire des films à base du PLA en analysant en particulier l'effet toxicologique des molécules du film qui peuvent migrer vers le produit alimentaire. L'acide lactique, l'acide lactoylactique (dimère), le trimère et le lactide sont les seules molécules susceptibles de migrer du film vers l'aliment. Des valeurs inférieures à 0,018 ppm ont été obtenues avec les différents modèles alimentaires testés. L'extrapolation à l'homme a montré que l'on ne dépasse pas 0,054 mg par personne, qui correspond à 0,25 % des valeurs réglementaires de l'acide lactique en tant qu'additif alimentaire. Les auteurs ont conclu donc, le non toxicité des films à base de PLA.

I-2-8. Applications et marché

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables, à cause de son coût de production important. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité [63]. La création d'une coentreprise entre Cargill Inc. Et The Dow Chemical Company en 1997 a permis la production à grande échelle de polylactide sous le nom de Nature Works LLC au début des années 2000 [64]. Le PLA est alors passé d'un matériau de spécialité à un thermoplastique de commodité avec de nombreuses applications.

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

applications dans le textile), qui ne retiennent pas les odeurs et ont des propriétés d'évacuation de l'humidité [63]. On trouve également des articles à base de PLA (pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges) dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, etc. [65]. Le PLA amorphe est typiquement utilisé dans des dispositifs biomédicaux et en particulier pour la libération lente de médicaments, alors que le PLLA semi-cristallin est choisi pour des applications où de meilleures propriétés mécaniques et thermomécaniques sont nécessaires [66].

En 2011, le PLA a représenté environ 16 % des capacités mondiales de production de bioplastiques, soit un peu moins de 200 000 tonnes par an. Le marché du polylactide est dominé par Nature Works LLC, qui dispose depuis 2002 d'une unité de production de 140 000 tonnes par an aux Etats-Unis. Les produits sont vendus sous les noms de marque Nature Works et Ingeo TM. La matière première utilisée par Nature Works LLC pour la fabrication du PLA est le maïs, en raison de sa grande disponibilité, de son faible coût et de sa haute teneur en amidon. D'autres sociétés conduisent actuellement des projets de développement d'unités pilotes, qui permettront à terme d'augmenter les capacités de production du PLA [65].

I-2-9. Conclusion

Les polymères de PLA deviennent une alternative aux produits à base pétrochimiques. L'introduction de PLA encouragera l'utilisation et l'expansion des matériaux à base agricole. De nouvelles applications de PLA seront développées grâce à sa baisse de prix ainsi qu'aux nouvelles usines qui produisent des quantités plus élevées de PLA. Bien que le PLA soit un polymère relativement nouveau, il est déjà possible de modifier ses propriétés physiques et mécaniques en modifiant sa composition chimique, et en faisant varier ses caractéristiques moléculaires. Il est également possible de mélanger le PLA avec d'autres polymères ou des plastifiants de faible poids moléculaire, ce qui en fait une bonne alternative pour l'emballage en plastiques biodégradables.

Références bibliographiques

- [1] L. Shen, J. Haufe, M. Patel, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics; PRO-BIP 2009, Utrecht University, **2009**.
- [2] S. Chanprateep, Current trends in biodegradable polyhydroxyalcanoates, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110, 621-632, **2010**.
- [3] D. Rutot, P. Dubois, Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, *Chimie nouvelle*, 86, 66-75, **2004**.
- [4] R. J. Müller, Chapitre 12-Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing, General aspects and special applications, *Biopolymers*; 10, Editor: Alexander Steinbüchel, Wiley-VCH, (USA), 365-374, **2004**.
- [5] A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Silvestre, Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives, dans *Block copolymers polyelectrolytes biodegradation*, *Advances in Polymer Science*, 135, Edt. Springer (Berlin, Allemagne), 207-226, **1998**.
- [6] R.W. Lenz, Biodegradable Polymers, *Advances in Polymer Science*, 107, 1-40, **1993**.
- [7] L. Avérous, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews*, C44 (3), 231-274, **2004**.
- [8] G. Q. Chen, M. K. Patel, Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review, *Chemical Reviews*, 112, 2082-2099, **2012**.
- [9] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, Present and future development in plastics from biomass, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 4, 25-40, **2010**.
- [10] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.european-bioplastics.org, **2012**.
- [11] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26, 246-65, **2008**.
- [12] www.ispa.asso.fr: Bulletin bibliographique Vol. 3, No. 10 (décembre **2014**)
- [13] M. Viljanmaa, A. Sodergard, P. Tormala-Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 22, 219-226, **2002**.
- [14] M. E. Broz, D. L. VanderHart, N. R. Washburn-Structure and mechanical properties of poly (D, L-lactic acid)/poly (ϵ -caprolactone) blends, *Biomaterials*, 24, 4181-4190, **2003**.
- [15] P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, C. Panayiotou-Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 17-24, **2002**.
- [16] S. Gormal-Compatibilisation of biodegradable starch/bionolle blends, Department of chemical engineering University of Queensland, CHEE4006 Individual inquiry, **2002**.
- [17] T. Fujimaki. Processability and properties of aliphatic polyesters,"Bionolle", synthesized by polycondensation reaction, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 209-214, **1998**.
- [18] Q. Fang, M. A. Hanna-Preparation and characterization of biodegradable copolyester starch based foams, *Bioresource Technology*, 78, 115-122, **2001**.
- [19] www.packwire.com: Packaging glass polymer (Polylactic **2014**), consulté le 12/5/2013.
- [20] R. J. Müller, I. Kleeberg, W. D. Deckwer- Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents, *Journal of Biotechnology*, 86, 87-95, **2001**.

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

- [21] J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, R. Farrell-Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic polyester/starch system, *Polymer*, 40, 6777-6788, **1999**.
- [22] K. Oksman, M. Skrifvars, J. F. Selin-Natural fibres reinforcement in polylactid acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, 63, 1317-1324, **2003**.
- [23] M. Baiardo, E. Zini, M. Scandola-Flax fibre-polyester composites, *Composites : Part A*, 35, 703-710, **2004**.
- [24] S. M. Li, I. Rashkov, J. L. Espartero, N. Manolova, M. Vert: Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA/PEO/PLA triblock copolymers with long poly (l-lactic acid) blocks, *Macromolecules*, 29, 57-62, **1996**.
- [25] H. Tsuji, Y. Ikada. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly (ϵ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer and Science*, 67, 405 – 415, **1998**.
- [26] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton. Polylactic acid technology. *Advanced Materials*; 12, 1841-1846, **2000**.
- [27] S. SolarSKI, M. Ferreira, E. Devaux. Characterization of the thermal properties of PLA fibers by modulated differential scanning calorimetry. *Polymer*, 46, 11187-11192, **2005**.
- [28] A. P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43, 4053-4074, **2007**.
- [29] G. Subhas, V. Nadarajah. Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions. *Journal of Applied Polymer and Science*, 101, 1210-1216, **2006**.
- [30] W. J. Groot, T. Borén. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15, 970-984, **2010**.
- [31] W. H. Carothers, G. L. Dorough, F. J. Van Natta. Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters, *Journal of American Chemical Society*, 54, 761-772, **1932**.
- [32] K. W. Kim, S. I. Woo. Synthesis of high-molecular-weight poly (l-lactic acid) by direct polycondensation, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 2245-2250, **2002**.
- [33] M. Ajioka, H. Suizu, C. Higuchi, T. Kashima. Aliphatic polyesters and their copolymers synthesized through direct condensation polymerization, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 137-143, **1998**.
- [34] M. H. Hartmann, High molecular weight behavior acid polymers, in: *Biopolymers from renewable resources*, 1st edition, D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 367-411, **1998**.
- [35] B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn. Poly (lactic acid) fiber: An overview, *Progress in Polymer Science*, 32, 455-482, **2007**.
- [36] D. Garlotta, A literature review of poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-84, **2001**.
- [37] M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, Basic properties of behavior acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68, 2125-2131, **1995**.
- [38] W. Groot, J. van Krieken, O. Sliemers, S. de Vos, Production and purification of lactic acid and lactide, dans "Poly (lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing,

- and applications”, ed.: Auras R, Lim LT, Selke SEM, Tsuji H, Wiley, 3-18, **2010**.
- [39] K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology*, 101, 8493-8501, **2010**.
- [40] P. DeSantis, A. J. Kovacs, Molecular conformation of poly (S-lactic acid), *Biopolymers*, 6, 299-306, **1968**.
- [41] B. Kalb, A. J. Pennings, General crystallization behavior of poly (L-lactic acid), *Polymer*, 21, 607-612, **1980**.
- [42] B. Eling, S. Gogolewski, A. J. Pennings, Biodegradable materials of poly (lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres, *Polymer*, 23, 1587-1593. **1982**.
- [43] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides, *Polymer*, 41, 8909-8919, **2000**.
- [44] M. Hiljanen-Vainio, P. Varpomaa, J. Seppala, P. Tormala, Modification of poly (L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior, *Macromolecular Chemistry Physics*, 197, 1503-1523, **1996**.
- [45] D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 527-77, **2005**.
- [46] L. T. Lim, R. Auras, M. Robino. Processing technologies for poly (lactic acid), *Progress in polymer Science*, 33, 820-852, **2008**.
- [47] J. R. Dorgan, J. Jansen, M. P. Clayton. Melt rheology of variable L-content poly (lactic acid). *Journal of Rheology*, 49, 607-619, **2005**.
- [48] H. Tsuji, Y. Ikada. Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry Physics*, 197, 3483-3499, **1996**.
- [49] J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactide acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 145-152, **1998**.
- [50] A. Schindler, D. Harper, Polylactide. II. Viscosity-molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions, *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*, 17, 2593-2599, **1979**.
- [51] L. Avérous, Polylactic Acid: Synthesis, Properties and applications. Monomers, polymers and composites from renewable resources, Edited by Belgacem M. N. and Gandini A., 433-50, **2008**.
- [52] J. F. Zhang, X. Sun. Poly (lactic acid)-based bioplastics. Ed. Woodhead Publishing Limited. Kansas State University, USA, **2005**.
- [53] Y. Tokiwa, B. P. Calabia. Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72, 244-251, **2006**.
- [54] M. C. Gupta, V. G. Deshmukh, Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating. *Colloid and Polymer Science*, 260, 514-517, **1982**.
- [55] S. Kamei, Y. Inoue, H. Okada, M. Yamada, Y. Ogawa, H. Toguchi, New method for analysis of biodegradable polyesters by high-performance liquid chromatography after alkali hydrolysis. *Biomaterials*, 13, 953-958, **1992**.
- [56] X. Zhang, U. P. Wyss, D. Pichora, M. F. A. Goosen, An Investigation of poly (lactic acid) degradation. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 9, 80-100, **1994**.
- [57] H. Tsuji, Y. Ikada, Properties and morphologies of poly (L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly (L-lactide), *Polymer*, 36, 2709-2716, **1995**.

Chapitre I. Généralités sur le Polyacide lactique (PLA)

- [58] R. G. Sinclair, The case for poly lactic acid as a commodity packaging plastic, *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, 33, 585-598, **1996**.
- [59] T. Iwata, Y. Doi, Morphology and enzymatic degradation of poly (L-lactic acid) single crystals, *Macromolecules*, 31, 2461-2467, **1998**.
- [60] H. Tsuji, H. Ishida, Poly (L-lactide). X. Enhanced surface hydrophilicity and chain scission mechanisms of poly (L-lactide) film in enzymatic, alkaline, and phosphate buffered solutions, *Journal of Applied Polymer and Science*, 87, 1628-1633, **2003**.
- [61] R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, D. S. Dixler, L. J. Filer, Jr., B. N. LaDu, M. W. Pariza, Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer, *Food and Chemical Toxicology*, 33, 273-283, **1995**.
- [62] R. Auras, Ph. D. Thesis, Michigan State University, East Lansing, 268, **2004**.
- [63] K. S. Anderson, K. M. Schreck, M. A. Hillmyer, Toughening polylactide, *Polymer Reviews*, 48, 85-108, **2008**.
- [64] R. Auras, L. T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, Poly (lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications (Preface), Wiley, **2010**.
- [65] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, Present and future development in plastics from biomass, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 4, 25-40, **2010**.
- [66] G. Perego, G. D. Cella, Mechanical properties, dans "Poly (lactid acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications", ed.: R. Auras, L.T. Lim, S. E. M. Selke, H. Tsuji, Wiley, 141-153, **2010**.

II-1-1. Plastifiants

Les plastifiants sont une classe importante de composés de faible poids moléculaire, non volatile qui sont largement utilisés dans les industries des polymères comme additifs [1]. Le rôle principal de ces substances est d'améliorer la flexibilité et faciliter le processus de la mise en forme des polymères en abaissant la température de transition vitreuse (T_g).

L'UIPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée) a défini un plastifiant comme "une substance ou les matériaux incorporés dans un matériau (généralement une matière plastique ou élastomère) dans le but d'accroître sa flexibilité et sa malléabilité. Ces substances réduisent la tension de la déformation, la dureté, la densité, la viscosité et la charge électrostatique d'un polymère, en même temps que l'augmentation de la flexibilité des chaînes, la résistance à la rupture et la constante diélectrique [2]. D'autres propriétés sont également touchées, tels que le degré de cristallinité et la résistance à la dégradation biologique [3]. Pour le film en polymère, Celles-ci sont ajoutées pour augmenter la flexibilité, diminuer la fragilité et pour lui éviter de se rétrécir pendant la manipulation et le stockage [4-6].

Un plastifiant idéal est :

- Compatible avec la matrice polymère, pour éviter le phénomène de migration.
- Peu volatil (il présente une faible tension de vapeur pour être peu sensible à l'évaporation) pour être permanent.
- Difficilement extractible par les liquides (eau, solvants...) qui seront en contact avec le matériau plastifié.
- Performant vis-à-vis de certaines propriétés [souplesse (au détriment de la rigidité), tenue chimique (éviter l'oxydation), aux chocs, au froid, à la chaleur, résistivité électrique, etc.].
- Non toxique, alimentaire, inodore, incolore, peu coûteux, etc. [7].

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères et occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère [8].

La quantité de plastifiant ajoutée à un polymère varie selon l'effet désiré. Une petite addition de plastifiant peut être faite pour améliorer la transformabilité du polymère à l'état fondu. Ceci diffère de grandes additions faites avec l'intention spécifique de transformer complètement les propriétés du produit [9].

II-1-2. Aperçu historique sur les plastifiants

Au cours de la dernière décennie, la production mondiale des plastifiants était d'environ 5 millions de tonnes par an. Ils ont été appliqués à environ 60 polymères et plus de 30 groupes de produits [3]. L'utilisation des plastifiants pour la modification des polymères n'est pas une nouvelle pratique. Son application a commencé dans les années 1800. Dans ces premiers jours, les fabricants de laques de cellulose utilisent le camphre naturel et l'huile de ricin à des fins de plastification, mais elles ont été insatisfaisantes pour de nombreuses utilisations finales. Plus tard, en 1912, le triphényle phosphate a été testé pour remplacer l'huile de camphre, ce qui présente le début des plastifiants esters. Les esters d'acide phtalique trouvent des applications comme plastifiants pour la première fois en 1920 et continuent d'être la plus grande classe de plastifiants dans le 21^{ème} siècle [10]. Le di-2-éthylhexyle phthalate (DEHP), également connu sous le nom de dioctyle phthalate (DOP) est le plastifiant le plus largement utilisé depuis les années 1930.

Industriellement, les polymères plastifiés les plus connus sont le polychlorure de vinyle (PVC), poly butural de vinyle (PVA) et le poly acétate de vinyle (PVAc). Dont le PVC consomme plus de 80% de production en plastifiants [3,10]. Aujourd'hui, il ya un intérêt croissant pour l'utilisation des plastifiants à base de ressources naturelles, qui sont caractérisés par une faible toxicité et une faible migration. Ce groupe comprend les époxydes triglycérides des huiles végétales à partir d'huile de soja, huile de lin, l'huile de ricin, huile de tournesol, et les esters d'acides gras [11]. En outre, cette recherche de plastifiants à base naturelle est également liée à l'intérêt accru des chercheurs et les industries dans le développement de nouveaux biomatériaux, fabriqués à partir de ressources renouvelables et biodégradables dans le but de réduire l'utilisation des produits classiques en matières plastiques. Les plastifiants pour les biopolymères devraient de préférence être biodégradables [12]. À cet égard, la plupart des plastifiants traditionnels utilisés en transformation des polymères synthétiques ne sont pas appropriés pour certains thermoplastiques biodégradables tels que le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), renforçant la nécessité d'investigations complémentaires et le développement dans ce domaine.

II-1-3. Principe d'action des plastifiants

Les plastifiants sont, généralement des liquides à haute point d'ébullition avec des poids moléculaires moyens entre 300 et 600, et des chaînes linéaires ou cycliques de carbone entre (14-40 carbones) [13,14]. La taille et le faible poids moléculaire d'un plastifiant lui permet d'occuper les espaces intermoléculaires entre les chaînes de polymère, et change ainsi l'organisation moléculaire tridimensionnelle et par conséquent l'augmentation du volume libre

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

et la mobilité moléculaire [15]. Pour les polymères cristallins, la région cristalline reste inchangée, parce que les plastifiants occupent seulement les régions amorphes des polymères [16].

Le degré de plasticité des polymères dépend en grande partie de la structure chimique du plastifiant, le poids moléculaire et les groupements fonctionnels [17]. Le choix pour un système spécifique est normalement basé sur la compatibilité entre les composants; la quantité requise pour la plastification; caractéristiques de traitement; propriétés thermiques, électriques et mécaniques désirées du produit final; résistance à l'eau, aux produits chimiques et au rayonnement solaire; toxicité et le coût [18,19]. Au-dessus d'une concentration critique, le plastifiant peut dépasser la limite de compatibilité avec le biopolymère, et la séparation de phase avec l'exclusion de plastifiant est habituellement observée [20].

II-1-4. Principe de sélection

Des plastifiants sont généralement choisis sur la base des critères suivants :

- Compatibilité du plastifiant avec le polymère concerné.
- Caractéristiques de transformations.
- Les propriétés thermiques, électriques et mécaniques désirées du produit fini.
- Résistance à l'eau, produits chimiques, rayonnement solaire, intempéries, saleté, micro-organismes.
- Effets de plastifiant sur les propriétés rhéologiques du polymère.
- Toxicités, et coûts [16].

II-1-5. Plastification

La plastification peut être réalisée soit par addition d'un composant (plastifiant), qui agit physiquement selon un processus de plastification externe, soit par greffage chimique de segments moléculaires; il s'agit de son dernier cas d'une plastification interne, un plastifiant a pour rôle principal d'augmenter la flexibilité des macromolécules, d'abaisser la zone de ramollissement du matériau et de faciliter sa mise en forme [21].

II-1-6. Classification des plastifiants

Les plastifiants peuvent être définis en tant qu'interne ou externe. Les plastifiants externes sont des substances peu volatiles ajoutées aux polymères. Dans ce cas, les molécules de plastifiants agissent les une sur les autre avec les chaînes de polymère, mais ne sont pas chimiquement attachées par des liaisons et ne peuvent pas se perdre par évaporation, migration ou extraction. D'une part, les plastifiants internes sont des parties inhérentes de polymère, qui peuvent co-polymériser ou être mis à réagir avec le polymère original [22]. Les plastifiants internes ont généralement des structures encombrantes, qui fournissent aux

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

polymères plus d'espace pour se déplacer, par conséquent, ils ramollissent le polymère en abaissant la T_g et réduisant le module élastique [23].

Les plastifiants peuvent également être classés comme primaires et secondaires [24], si le polymère est soluble dans le plastifiant à une concentration élevée, il est alors un plastifiant primaire. Ces types de plastifiants sont employés comme plastifiant unique ou comme élément principal de plastifiant, ils devraient gélifier le polymère rapidement à la température ambiante de traitement. Les plastifiants secondaires ont une compatibilité limitée avec le polymère. Ils sont typiquement mélangés avec les plastifiants primaires pour améliorer les propriétés du produit ou pour réduire le coût [2,7].

Les plastifiants utilisés pour les films de biopolymères peuvent être divisés en hydrosoluble et insoluble dans l'eau [25].

II-1-7. Théories de la plastification

La compréhension du mécanisme de la plastification s'est affinée au cours du temps, mais de nombreux phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants [26]. Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants [27].

II-1-7-1. Théorie de la lubrification

La théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les forces de liaisons inter-chaînes. Cette théorie reflète ce qui se passe à des températures légèrement inférieures à la température de fusion, pour les quelles l'effet plastifiant est très dépendant du coefficient de friction des chaînes de polymère mais, à plus basse température, cette théorie conduit à représenter les portions de chaînes de polymère non liées à d'autres chaînes [26,28] (Figure II-1).

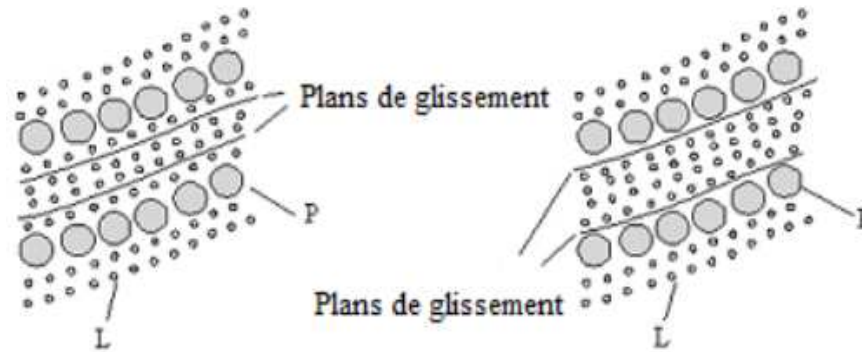


Figure II-1. Insertion du plastifiant (L) entre les chaînes du polymère (P).

II-1-7-2. Théorie de gels

La théorie de gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle [29]. Le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points (Figure II-2).

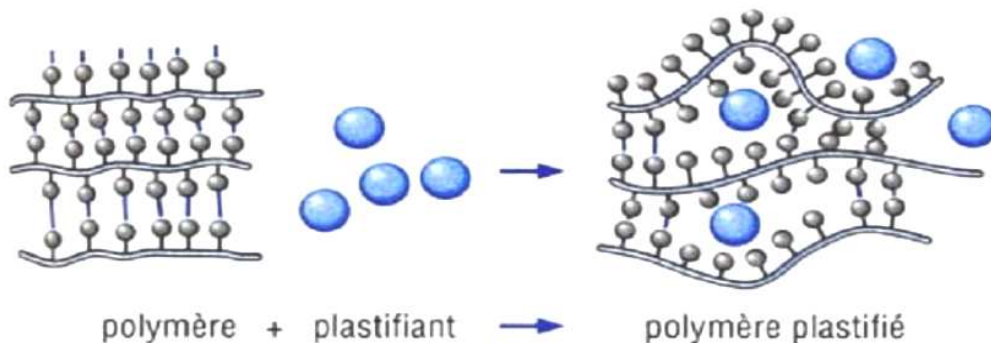


Figure II-2. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

II-1-7-3. Théorie du volume libre

La théorie du volume libre explicite le fait que, même à 0 K, le volume d'un cristal réel inclut des "trous" permettant des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur les différentes sources (Figure II-3): (a) augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire); (b) augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne); (c) faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne); (d) insérer entre les

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et relativement de faible masse moléculaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

Les plastifiants idéaux sont miscibles et compatibles en n'importe quelle proportion avec les composants plastiques et ils peuvent être rajoutés dans la solution des polymères (technique de dispersion) ou après l'évaporation des solvants (technique d'absorption) [30,31].

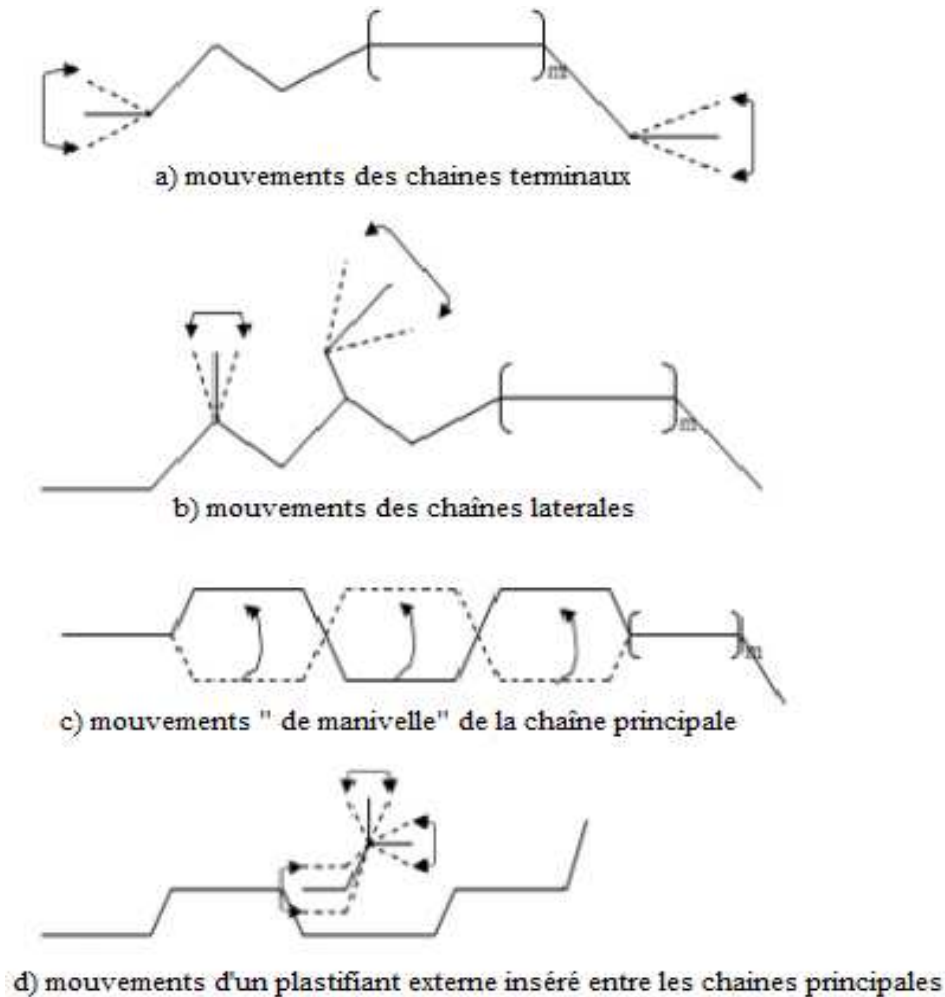


Figure II-3. Sources de volume libre utilisées pour la plastification.

II-1-7-4. Théorie mécanistique

Enfin, on a proposé une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvation et d'une désolvation du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une solution solide. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de

pression interne, de paramètre de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère [32].

II-1-8. Types des plastifiants

Le but d'utiliser un plastifiant est de minimiser les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. L'ajout du plastifiant fait créer un volume libre dans le polymère qu'il l'occupe après son incorporation, provoque un abaissement de T_g (donc faciliter la mobilité des chaînes moléculaires et passage de la phase rigide à la phase plastique). Il existe de nombreuses familles de plastifiants :

II-1-8-1. Phthalates

Les phthalates d'alcools en C6 à C12 (nombre de carbones des radicaux R et R' ci-dessous) peuvent être considérés comme les plus courants des plastifiants du PVC car ils présentent le plus souvent un ensemble des propriétés requises acceptable.

Les phthalates d'alcools linéaires ou semi-linéaires de même masse moléculaire sont à recommander pour leurs performances aux basses températures, mais sont plus onéreux [32].

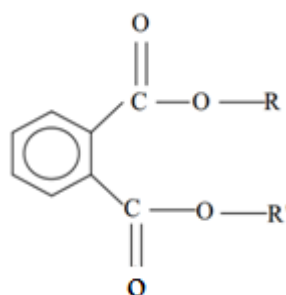


Figure II-4. Formule chimique des phthalates [32].

II-1-8-2. Époxydes

Ce sont, le plus souvent, les dérivés époxydés d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée, les époxy-stéarates et époxy-tallates d'octyle. Ces produits sont principalement utilisés comme coadjuvants dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifiés. Comme les quantités à mettre en œuvre sont relativement importantes (de 30 à 70 pcr), leur action plastifiante ne peut être négligée. Ils sont en effet d'excellents plastifiants par eux-mêmes, mais leur prix très élevé limite, en général, leur utilisation comme plastifiants à des cas exceptionnels. Il faut signaler les bonnes performances à froid de l'époxy-stéarate d'octyle [32].

II-1-8-3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques: adipates, sébaçates, azélates

La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés. Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des mono alcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités (à cause de leur coût) et utilisés, en association avec des phthalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux basses températures. Leur compatibilité avec le PVC est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls [32].

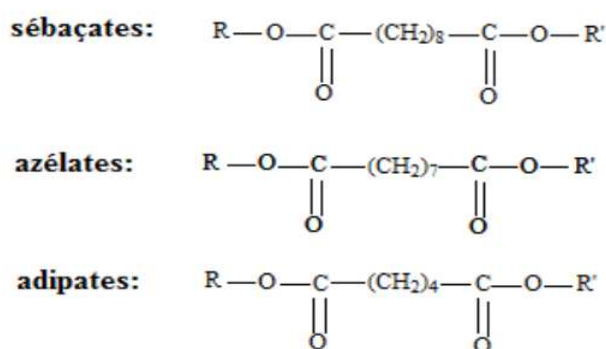


Figure II-5. Formules chimiques de quelques esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques.

II-A-8-4. Ester époxydé

Les plastifiants époxydés d'ester ont une compatibilité limitée avec le PVC. Par conséquent, ils sont utilisés en petites quantités, l'huile de soja époxydée, le plastifiant époxyde le plus largement répandu, est également employée comme stabilisant secondaire et comme plastifiant, elle fournit d'excellente résistance à l'extraction par l'eau savonneuse et une faible migration dans les matériaux adjacents qui tendent à absorber des plastifiants. D'autres plastifiants époxydes incluent l'huile de lin époxydée et les huiles de tall époxydées. Les huiles de tall sont préparées à partir des acides gras d'huile de tall et des alcools C5-C8 [33].

II-1-8-5. Polyesters ou plastifiants polymériques

Ce sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des polyadipates de glycol, de masses moléculaires variées (de 800 à 10000). La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée. Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

températures élevées, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire [32].

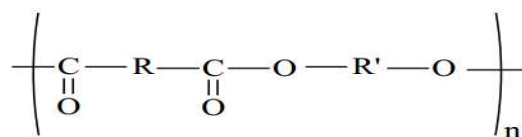


Figure II-6. Formule chimique de polyadipates de glycol.

II-1-8-6. Phosphates

Très utilisées dans les anciennes formulations du PVC, les orthophosphates d'alkyle ou (et) d'aryle sont souvent mixtes. Le plus ancien est le phosphate de tricrésyle mais les phosphates de diphenyl-octyle (ou de diphenyl-isodécyle) sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid. Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme par formation d'une couche carbonée isolante la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, on peut utiliser des alcools chlorés estérifiant l'acide ortho phosphorique [32].

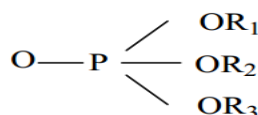


Figure II-7. Formule générale des phosphates.

II-1-9. Plastifiants aux films de biopolymères

L'utilisation des films à base de biopolymères dépend de plusieurs dispositifs comprenant le coût, disponibilité, propriétés mécaniques (force et flexibilité), qualité optique (lustre et opacité), conditions requises de barrière (vapeur d'eau, perméabilité à O₂ et à CO₂), et la résistance de la structure à l'eau. Ces caractéristiques sont considérablement influencées par des paramètres tels que le type de matière employé en tant que matrice structurale (conformation, masse moléculaire, distribution de charge), états de fabrication de film (dissolvant, pH, concentration, température, etc.), le type et la concentration d'additifs (plastifiants, agents réticulant, antioxydants, etc.) [33]. Habituellement, les biopolymères et les plastifiants sont hygroscopiques et donc la teneur en eau de film est affectée par des

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

conditions ambiantes. En outre, l'eau est le dissolvant principal en technologie des biopolymères. Ses molécules réduisent la T_g et augmentent le volume libre des matières biologiques, et sont considérées ainsi comme plastifiants. En effet, l'eau est le plastifiant naturel le plus puissant des films hydrocolloïdes [19,34]. En plus de l'eau, les plastifiants les plus utilisés généralement sont les polyols, mono, les di et les oligosaccharides. Le glycérol était ainsi, presque systématiquement incorporé dans la plupart des films hydrocolloïdes [35]. Le glycérol est en effet une molécule fortement hygroscopique généralement supplémentaire aux solutions filmogènes pour empêcher la fragilité de film [34,36].

Récemment, beaucoup d'études se sont concentrées sur l'utilisation des polyols tels que glycérol [19,37-55], éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol, et polyéthylène glycol [18,56,57], sorbitol [57-59] et mannitol [60]; acides gras [57,61-62]; monosaccharides (glucose, mannose, fructose, sucrose) [35,55,63]; éthanol amine [64]; urée [54]; tri-éthanol amine [42]; huiles végétales; lécithine; cires [60,66]; acides aminés [65]; agents tensio-actifs [66] et l'eau [19, 34, 36] comme plastifiants des films biodégradables.

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

II-2-1. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

Un nouvelle alternative pour préparer le mélange à base de polyacide lactique (PLA)/ amidon thermoplastique (ATP) ont été décrit dans le travail de M. M. F. Ferrarezi et ses collaborateurs [67] ont été utilisant le polyéthylène glycol (PEG), c'est un polymère non-toxique, utilisé comme agent de comptabilisant. L'influence de PEG sur la morphologie et les propriétés des mélanges de PLA/ATP ont été étudiée. Les mélanges ont été traités à l'aide d'un double-vis du micro-mélangeur et un micro-injecteur. Les morphologies ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB) de transmission et les propriétés matérielles ont été évaluées dynamiquement et mécaniquement par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et les essais mécaniques. Les mélanges de PLA/ATP ont présenté la grande distribution de grandeurs de phase de TPS et la basse adhérence entre les mélanges qui était responsable du module élastique inférieur de ce mélange une fois comparée au PLA pur. L'addition de PEG a eu comme conséquence l'augmentation de la cristallisation de PLA, due à son effet de plastification, et à amélioration de l'interaction interfaciale entre la matrice de TPS et de PLA. Les résultats prouvent que l'addition de PEG a augmenté la résistance aux chocs du mélange ternaire et que le module élastique est resté semblable au mélange de PLA/ATP.

Les mélanges de polyacide lactique (PLA) et le poly (éthylène glycol-co- acide citrique) (PEGAC) ont été préparés par le chauffage et mélangeage dans un mélangeur interne ont été réalisé dans le travail de G. Zongyan et ses collaborateurs [68]. Les effets de l'addition du PEGAC sur les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques comme la hydrophilité des mélanges de PLA/PEGAC sont étudiés par la microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'essai mécanique, et mesures le contact de l'eau. Pendant le traitement thermique, la présence de PEGCA retardent la fusion du PLA et ont abaissé la viscosité des mélanges. La morphologie du PLA/PEGAC a été montrée une séparation de la phase entre le PLA et PEGAC et les tailles de la phase dispersée augmentent avec l'augmentation du PEGCA ajouté. L'analyse par DSC montre que la température de transition vitreuse de PLA diminue avec l'addition de PEGCA. Les comportements de la cristallisation du PLA et PEGCA dans leurs mélanges étaient influencent par l'un à l'autre. Et ont été indiqué que la ductilité et la dureté du PLA améliorés par la présence de PEGCA. PEGCA également considérablement a amélioré ou l'hydrophylicité du PLA.

Poly (acide lactique) est un polymère biosourcé et biodégradable les plus prometteur pour l'emballage alimentaire, une application qui nécessite de bonnes propriétés mécaniques

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

et propriétés barrières. Pour améliorer les propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité, la plastification du PLA est nécessaire. Cependant, la plastification induit généralement une diminution des propriétés barrière. Le tributyle acétyl citrique (TBAC) et de poly (éthylène glycol) (PEG) de masse moléculaire 300 g/mole, hautement recommandé comme plastifiants pour le PLA. Dans l'étude de C. Courgneau et ses collaborateurs [69] ont été ajoutés le TBAC et PEG jusqu'à 17%, dans le PLA. Dans le cas de PEG, une séparation de phases a été observée pour des teneurs en plastifiant supérieures à 5%. Contrairement à PEG, la diminution de la température de transition vitreuse (T_g) due à l'addition du TBAC, modélisé avec la loi de Fox, et l'absence de séparation de phase, jusqu'à 17% de plastifiant, confirme la miscibilité de PLA et TBAC. Teneurs égales ou supérieures à 13% de TBAC ont abouti, à l'amélioration de l'allongement à la rupture, devenant supérieure à 300%. L'effet de la plastification du PLA sur les propriétés barrière a été évalué par des molécules différentes, pour accroître l'interaction avec le matériau formulé, tel que l'hélium, un gaz inerte et de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Par rapport à l'échantillon initial, des propriétés de barrière contre l'hélium ont été maintenues lorsque le PLA a été plastifié avec TBAC jusqu'à 17%. Le coefficient de perméabilité à l'oxygène et le taux de transmission de la vapeur d'eau a doublé pour les mélanges avec 17% de PLA plastifié avec TBAC, mais a augmenté de cinq fois dans le cas des échantillons plastifié par le PEG. Ce résultat est probablement dû à l'augmentation de la solubilité de l'oxygène et de l'eau dans la raison de la phase de PEG de leur miscibilité mutuelle. Pour conclure, le TBAC augmente efficacement l'allongement à la rupture de PLA, tout en maintenant le coefficient de perméabilité de l'hélium et de conserver les propriétés de barrière contre l'oxygène et la vapeur d'eau dans le même ordre de grandeur.

Le polyacide lactique (PLA) offre de grandes possibilités intéressantes d'être transformé en films pour des applications d'emballage. Cependant, la production de film est difficile pour effectuer en raison de la fragilité et de la faible résistance à la fusion du PLA. Dans la recherche de K. Sungsanit et ses collaborateurs [70], Le PLA linéaire (PLA-L) a été plastifié avec le poly (éthylène glycol) (PEG) ayant M_w de 1000 g. mole⁻¹ à diverses concentrations de PEG (0, 5, 10, 15, et 20 %). Par rapport à la teneur en plastifiant, la résistance à l'impact et la cristallinité de PLA-L a été augmentée, température de transition vitreuse et on a observé un abaissement de la rigidité. Néanmoins, la séparation de phase a été trouvée dans les échantillons contenant de PEG supérieur à 10%. Les études rhéologiques montrent que le PLA plastifié possède une viscosité plus faible et des propriétés élastiques plus prononcées que celle du PLA pur. Les deux modules de stockage et de perte ont diminué

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

avec le chargement du PEG dans toutes les fréquences tandis que le module de stockage expose une faible dépendance en fréquence avec l'augmentation de la teneur en PEG.

D'autres chercheurs [71] ont étudiés les effets de l'ajout de poly (éthylène glycol) (PEG) sur les propriétés d'un mélange polyacide lactique / amidon thermoplastique (PLA/ATP). Les mélanges de PLA/ATP avec des teneurs en PEG montrent une plus basse température de transition vitreuse (T_g) et une plus grande température de fusion (T_f) ainsi que l'indice de fluidité (IF), ce qui indique que la plastification par traitement des composites a été considérablement améliorée. La résistance à la traction, à la flexion et la résistance à l'impact Izod de PLA/ATP (80/20) a augmenté d'abord, puis a diminué avec l'augmentation de la teneur en PEG du fait de l'adhérence interfaciale forte. La propriété mécanique optimisée peut être obtenue pour le mélange avec 3% de PEG. Les échantillons contenant des PEG après enfouissement de sols pendant 5 mois ont montré une dégradation plus rapide étant accompagnée avec une perte de masse importante et perte de propriétés mécaniques.

Esters de citrate; le triéthyle citrique, le tributyle citrique et tributyle acétyle citrique ont été utilisés par I. Harte et ses collaborateurs [72] comme plastifiants pour le poly (D, L-lactide) (PDLLA) amorphe. Les compositions résultantes ont été analysées par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) et des essais de traction pour étudier les propriétés des mélanges. Les températures de transition vitreuse (T_g) obtenus par DSC ont également été comparées à T_g calculée théoriquement. L'augmentation de la teneur en plastifiant diminue la T_g du mélange résultant avec une efficacité améliorée en tant que plastifiant de la masse moléculaire de l'ester citrique augmenté. Toutefois, dans les mélanges à haut teneur en plastifiant, l'immiscibilité également eu lieu avec une augmentation de la masse moléculaire. Les résultats théoriques ont été comparables à ceux obtenus expérimentalement à des compositions, qui sont miscibles. L'augmentation de la teneur en plastifiant augmente la ductilité et une diminution de la résistance du polymère. L'addition de 10% de plastifiant de PDLLA a diminué la résistance à la traction de plus de 50% avec la plus grande à la détérioration des concentrations plus élevées de plastifiant.

Le polyacide lactique (PLA) est un matériau thermoplastique biodégradable qui peut être produit à partir de ressources renouvelables. Le polymère est d'un intérêt pour la production de films pour des applications d'emballage. Cependant, la plastification du PLA est nécessaire afin d'obtenir des films ayant une flexibilité suffisante. N. Ljungberg et ses collaborateurs [73] ont mélangé le PLA avec le tributyle citrique (TBC) et deux oligomères de TBC ont été synthétisées par transestérification de TBC et de diéthylène glycol (DEG).

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été utilisées pour étudier les propriétés mécaniques et thermiques dynamiques des mélanges. Tous les plastifiants étudiés ont diminué la température de transition vitreuse (T_g) du PLA, et la réduction était la plus importante avec le plastifiant ayant la masse moléculaire la plus basse. La matrice du PLA est devenue saturée avec un plastifiant à une certaine concentration. Vieillessement des mélanges à température ambiante pendant plusieurs mois induit une séparation de phase partielle dans le matériau. Il a été observé que la stabilité morphologique des mélanges a été améliorée lorsque la concentration des plastifiants était relativement faible, à savoir 10 à 15%.

Aujourd'hui, les plastiques sont largement utilisés dans les activités quasi quotidiennes telles que les sacs d'emballage en plastique fabriqués à partir de polyéthylène et le polypropylène. Cependant, les produits de ces polymères provoquent un problème environnemental. Pour remplacer les plastiques conventionnels avec du plastique biodégradable tel que le polyacide lactique (PLA) peut résoudre ce problème. PLA est un matériau biodégradable présentant une bonne transparence et une résistance élevée à la traction. Cependant, sa mise en application est encore limitée en raison de sa fragilité et de rigidité. Le film d'emballage produit à partir de PLA peut être amélioré par l'addition des plastifiants qui permettront d'améliorer sa ductilité et sa flexibilité. Le but de l'étude des chercheurs [74] est de trouver les plastifiants appropriés de polypropylène glycol (PPG), poly(éthylène glycol-co-propylène glycol) (PEPG), Dioctyle phtalate (DOP), tributyle citrique (TBC) et de l'acide adipique (AD). PLA a été mélangé à l'état fondu à différents rapports des plastifiants de 3% à 7% dans une extrudeuse à double vis et les films soufflés ont été obtenus. Les propriétés thermiques et mécaniques de PLA pur et PLA plastifié ont été caractérisés. Le PLA plastifié exhibe une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à celle du PLA pur. En outre, une séparation de phases a été observée avec 5% de PLA plastifié. PPG a été un bon plastifiant pour PLA dans lequel la résistance à la traction et le module de Young du PLA plastifié ont diminué, alors que son allongement à la rupture augmenté de façon spectaculaire.

Dans autre étude [75]. Polyacide lactique (PLA), et le poly hydroxy butyrate (PHB), ont été mélangés et traités en tant que films et caractérisés pour leur utilisation dans les emballages alimentaires. Par conséquent, l'addition du PHB a augmenté fortement la propriété barrière à l'oxygène tandis qu'il a diminué de mouillabilité. Deux plastifiants écologiques différents, le polyéthylène glycol (PEG) et Le tributyle acétyle citrique (TBAC), ont été ajoutés à ces mélanges pour augmenter leurs performances de traitement, tout en améliorant leurs ductilités. Le TBAC est le plastifiant le plus efficace par rapport au PEG. En outre,

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

TBAC a été conservé de manière plus efficace à la matrice polymère au cours de traitement que le PEG. Les mélanges PLA-PHB, TBAC étaient des mélanges homogènes et transparents qui ont montré des performances prometteuses pour la préparation de films pour les applications d'emballage alimentaire. Ils montrent une couleur légèrement ambrée, et améliorent l'allongement à la rupture, une meilleure barrière à l'oxygène et une diminution de la mouillabilité.

M. A. Shirai et ses collaborateurs [76] ont utilisé les films de PLA et d'amidon thermoplastique (ATP) plastifiées avec différents taux d'adipate et des esters de citrate. L'incorporation de plastifiants réduit significativement la température de transition vitreuse (T_g) et augmente la mobilité des chaînes PLA. Parmi les plastifiants utilisés, l'adipate de diéthyle a augmenté l'allongement à la rupture des films et la perméabilité à la vapeur d'eau. Des micrographies ont révélé l'incompatibilité entre l'amidon et le PLA, et il n'y avait pas de séparation de phase de plastifiant, ce qui suggère que la concentration en plastifiant était adéquate. L'incorporation de l'adipate ou des esters de citrate améliore les propriétés mécaniques et l'aptitude au traitement de films de PLA/ATP produites par calandrage extrusion.

Dans le travail de Silverajah et ses collaborateurs [77], PLA a été mélangé à l'état fondu avec trois différentes huiles de palmier époxydée (HPE). L'objectif de sa recherche était d'améliorer la flexibilité, les propriétés mécaniques et thermiques du PLA. Les mélanges ont été préparés différents teneurs de HPE aux différents concentrations; 1, 2, 3, 4 et 5%. Les essais de traction montrent que l'addition de 1% de HPE est suffisante pour améliorer la résistance à la flexibilité du PLA plastifié par rapport au PLA pur. En outre, les propriétés de flexion et de choc sont également améliorées. L'analyse par la DSC a montré que l'addition de l'HPE se traduit par une diminution de la T_g , ce qui implique une augmentation de la mobilité des chaînes PLA. En présence de 1% de HPE; les résultats de l'ATG ont révélé une augmentation significative de la stabilité thermique de 27%.

Labrecque et ses collaborateurs [78] ont démontré que tous les esters de citrate étudiées se sont révélés être efficaces dans la réduction de la température de transition vitreuse (T_g) et l'amélioration de l'allongement à la rupture. L'efficacité de la plastification est plus élevée pour les plastifiants de masse moléculaire intermédiaire. Ils ont constaté que les citrates de bas poids moléculaire augmentent la vitesse de dégradation enzymatique de PLA et les citrates de haut poids moléculaire diminuent la vitesse de dégradation par rapport à celle de PLA non plastifié.

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

Dans la recherche de Zhang et ses collaborateurs [79]. Le triéthyle acétyle citrique de (TEAC) a été utilisé comme plastifiant pour le mélange de poly (acide lactique (PLA)/d'amidon couplés avec de l'anhydride maléique et d'un amorceur de 2,5-bis (tert butyle peroxyde) -2,5-di méthyle hexane (L101). Allongement à la rupture du mélange a été nettement augmenté lorsque la teneur de TEAC était au-dessus du niveau de charge de 8%, ce qui est désigné comme le seuil de percolation. L'allongement prolongé a été obtenue à détriment de la résistance à la traction et module d'élasticité. Transitions thermiques du mélange, comprenant la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation à froid (T_{cc}) et la température de fusion (T_f) diminuant avec un haut teneur en TEAC. Migration de TEAC induite thermiquement affectée du comportement thermique des mélanges plastifiés et réduit l'allongement à la traction, tandis que le module d'élasticité a augmenté. La migration du TEAC augmentait avec la température ambiante, qui a été contrôlée par l'énergie d'activation du système de mélange. Lessivage de TEAC a été lente à température ambiante dans de l'eau distillée, mais significative dans l'eau bouillante. En outre, le taux de lixiviation est également directement proportionnel à la teneur du TEAC dans le mélange.

Les films de PLA plastifié avec différents taux de N-octyl lactate (NOL) ont été préparés par extrusion. Les mélanges ont été étudiés [80] par le MEB, DSC, ATG, la traction, l'opacité, la perméabilité à la vapeur d'eau, et des tests d'angle de contact de l'eau. La compatibilité du plastifiant avec le PLA a été confirmée par analyse DSC et MEB. L'effet du plastifiant est plus élevé sur les propriétés thermiques du PLA a été observé avec l'augmentation de la teneur en NOL. En outre, les propriétés mécaniques ont été améliorées grâce à l'augmentation de la teneur en NOL. La tenue mécanique des films pourrait être liée à leur température de transition vitreuse. L'effet de la concentration du plastifiant sur l'opacité des films était négligeable. La perméabilité à la vapeur d'eau des films de PLA/NOL a augmenté avec l'augmentation de la concentration de NOL; toutefois, les valeurs observées sont encore plus basses que la perméabilité à la vapeur d'eau des films de PEHD commerciales. En conclusion, les films extrudés à base de PLA avec des plastifiants NOL pourraient être utilisés comme matériaux d'emballage alimentaire.

Le polyacide lactique (PLA) est mélangé à l'état fondu avec un plastifiant à base de bio-oligomère d'acide lactique (OLA) à différentes concentrations entre 15% et 25% afin d'améliorer la ductilité du PLA et d'obtenir un matériau biodégradable ayant une potentielle application dans la fabrication de films. OLA était un plastifiant efficace pour le PLA, comme il a provoqué une diminution significative de température de transition vitreuse (T_g), tout en

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

améliorant considérablement les propriétés ductiles. Une seule valeur de T_g a été observée dans tous les cas et aucune séparation de phase apparente n'a été détectée. Les films obtenus par moulage par compression ont été stockés pendant 3 mois dans les conditions ambiantes contrôlées et les propriétés thermiques, mécaniques, structurelles et barrière à l'oxygène ont été étudiés [81] afin d'évaluer la stabilité des films de PLA/OLA au fil du temps. Des mélanges avec 20 et 25% d'OLA sont restés stable et compatible avec le PLA dans la période de vieillissement. En outre, la formulation PLA-20% OLA était la seule qui a maintenu son état amorphe avec des propriétés thermiques, mécaniques et barrière à l'oxygène pour la confection de films souples.

Dans la recherche de K. Choi et ses collaborateurs [82]. Le PLA a été greffé par une faible masse moléculaire d'acrylate-poly (éthylène glycol) (PEG) via un mélange réactif pour améliorer sa plasticité. Le PEG-PLA greffée sur d'acrylate a été confirmé par le résultat de la résonance magnétique nucléaire (RMN), infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), grand-angle de diffraction des rayons X (DRX), ainsi que l'extraction par solvant. Les propriétés de PLA greffé (PLEA) ont été étudiées par des essais de traction, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA), et l'analyse de la dégradabilité par hydrolyse. La température de transition vitreuse (T_g) des PLA a considérablement diminué de plus de 20°C et la température de transition vitreuse exhibe une large gamme de température comprise entre 15 et 56°C. Le module de Young de PLA a été réduit de 66%, passant de 1,2 GPa à 0,4 GPa, tandis que l'allongement à la rupture de PLA a été augmenté de 380%, passant de 4,7% à 17,9%.

De nouvelles façons de plastification basée sur les plastifiants de faible masse moléculaire de famille des citrates étaient étudiées pour améliorer la ductilité de PLA a été démontré par F. Hassouna et ses collaborateurs [83]. Les réactions de greffage entre l'anhydride maléique greffé et le PLA (AMG-PLA) copolymère avec un plastifiant de hydroxyle fonctionnalisé de citrate, i.e. tributyle citrique (TBC), ont été réalisé par extrusion réactive. Les plastifiants diminuent considérablement la T_g du PLA. Cependant, la réaction de greffage de TBC dans PLA-AMG a révélé un changement de T_g du PLA vers des valeurs plus élevées. Après 6 mois de vieillissement, aucune séparation de phases n'a été observée. Cependant, la lixiviation du plastifiant a été remarquée dans le cas du PLA/TBAC, conduisant au déplacement de T_g vers des températures plus basses. En revanche, aucun phénomène majeur de lixiviation a été remarqué dans PLA/TBC et mélanges PLA/AMG, PLA/TBC, indiquant la mobilité de la liaison hydrogène qui peuvent se produire entre le PLA et à

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

confirmer ainsi que la réaction de greffage de TBC dans AMG-PLA a permis de réduire les phénomènes de lixiviation

PLA est un polymère très cassant et rigide ayant une température de transition vitreuse d'environ 58°C. Les propriétés mécaniques du PLA sont comparables à celles du polystyrène, avec un module d'élasticité de 3500 MPa, une résistance à la traction maximale de 50 MPa, et un allongement à la rupture de 4%. Pour introduire PLA dans d'autres applications nécessitant d'autres profils de propriétés mécaniques, en particulier la flexibilité supérieure et une résistance aux chocs élevée, il est nécessaire d'utiliser des plastifiants. Dans l'étude de S. Jacobsen [84], l'influence de plusieurs systèmes de plastifiant biocompatible sur les propriétés mécaniques du PLA est déterminée. Polyéthylène glycol, glucose monoesters et les esters d'acides gras sont introduits à raison de 2,5, 5 et 10% massique dans le PLA. Les propriétés mécaniques, telles que la résistance à l'impact, la contrainte et la déformation, montrent des changements qui sont liés à la concentration.

Poly lactide (PLA) est un candidat potentiel pour le remplacement partiel de polymères pétrochimiques, car il est biodégradable et produit à partir de ressources renouvelables caractérisé par sa grande résistance à la traction, malheureusement, la fragilité et la rigidité limitent son application. Pour un grand nombre d'applications telles que l'emballage, fibres, films, etc., il est d'un grand intérêt pour chercher de nouvelles formulations de PLA avec une plus grande souplesse et des meilleures propriétés d'impact. Afin de développer des emballages biodégradables à base de PLA, les propriétés mécaniques doivent être modifiées en utilisant des plastifiants biodégradables. A cette fin, le PLA a été mélangé à l'état fondu avec le tributyle citrique et le polyéthylène glycol. L'effet de l'addition de plastifiant jusqu'à 25% sur les propriétés thermomécaniques du PLA a été étudié et les résultats ont été corrélés avec une attention particulière à la relation entre les propriétés et les applications. Des expériences menées à sur le PLA rigide et plastifié ont montré que la présence de plastifiants accélère la dégradation de la matrice de PLA [85].

Le but de l'étude de M. B Coltelli et ses collaborateurs [86], est la recherche des propriétés de polyacide lactique (PLA) par l'addition à la fois un plastifiant de faible poids moléculaire, tributyle acétyle citrique (TBAC), et un copolyester aliphatique-aromatique biodégradable, le polybutylène adipate-co-téréphtalate (PBAT). Les mélanges de PLA/PBAT, PLA/TBAC et PLA/PBAT/TBAC avec 10 à 35% de TBAC et/ou PBAT ont été préparés, et caractérisé par les essais thermiques, morphologiques et mécaniques pour évaluer l'effet de la concentration de plastifiant ou l'autre copolyester sur la flexibilité du matériau final. Le module de Young dans la gamme 100-3000 MPa et l'allongement à la rupture dans la gamme

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

10-300%, ont été obtenus. En outre, l'analyse thermique montre une solubilisation préférentielle de TBAC dans la phase de PBAT. Les essais de perméabilité au gaz ont également été effectués pour évaluer l'utilisation possible dans des applications d'emballage alimentaire.

Tri-n-butyle acétyle citrique (TBAC) et le polyéthylène glycol (PEG) avec des poids moléculaires différents (400-10000) ont été utilisés dans le travail de M. Baiardo [87] pour plastifier le PLA. Les propriétés thermiques et mécaniques du polymère plastifié sont rapportées. Les deux plastifiants TBAC et PEG sont efficaces pour abaisser la température de transition vitreuse (T_g) du PLA jusqu'à une concentration donnée, où le plastifiant atteint sa limite de solubilité en fonction de poids dans le polymère (50% dans le cas de TBAC; 30%, moléculaire, dans le cas de PEG). Les propriétés mécaniques du PLA plastifié changent avec l'augmentation de la concentration du plastifiant. Dans tous les systèmes PLA/plastifiants ont été étudiés, lorsque la T_g de mélange se rapproche de la température ambiante, un changement par étapes dans les propriétés mécaniques du système a été observé. L'allongement à la rupture augmente considérablement, tandis que la diminution de la résistance à la traction et le module décroissent.

L'utilisation des matériaux d'origine biologique et entièrement biodégradables pour des applications massifs, tels que des emballages alimentaires, une tendance dans la recherche de nouveaux polymères. Mais les formulations proposées de cette manière devraient préserver, voire d'augmenter les propriétés fonctionnelles des polymères classiques, tels que la transparence, l'homogénéité, les propriétés mécaniques et une faible migration de leurs constituants alimentaires. Ce n'est pas toujours triviale, en particulier lorsque les biopolymère cassants, tels que le polyacide lactique (PLA), sont pris en compte. Dans le travail de N. Burgos et ses collaborateurs [88], la formulation de matériaux innovants à base de PLA modifiés avec des plastifiants très compatibles, des oligomères d'acide lactique (OLA). Ces matériaux ont été testés quant à leurs propriétés structurales, thermiques et de résistance à la traction et la meilleure formulation parmi les trois ont été sélectionnées. OLA avec la masse molaire autour de 1000 Da est proposé comme un plastifiant innovant et totalement compatible et biodégradable pour le PLA, en mesure de remplacer les plastifiants conventionnels (phtalates, adipates ou les citrates) actuellement utilisés pour la fabrication des films dans les applications d'emballage alimentaire.

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

Le PLA, a été mélangé avec des plastifiants monomériques et oligomériques pour améliorer sa souplesse et par conséquent à surmonter son problème inhérent à la fragilité. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA), la microscopie électronique à transmission, et des essais de traction ont été utilisés par N. Ljungberg et ses collaborateurs [89] pour étudier les propriétés des mélanges. Les plastifiants monomériques, tels que le tributyle citrique (TBC) et le malonate de diéthyle bis-hydroxy méthyl (DBM) provoquent une diminution de T_g du PLA, mais les mélanges ne montrent pas de stabilité morphologique au cours du temps puisque la cristallisation à froid a provoqué une réduction de la taille des phases amorphes de PLA. La compatibilité avec le PLA était dépendante de la masse moléculaire des oligomères et de la présence ou non de groupes polaires qui étaient capables d'interagir de manière positive avec les chaînes de PLA. Le vieillissement des matériaux à température ambiante a révélé que la plus grande flexibilité, ainsi que la stabilité morphologique des films plastifiés avec les oligomères peuvent être maintenues en raison du poids moléculaire plus élevé et les interactions polaires avec le PLA.

Dans l'étude de H. Ge [90], un PLA de grade de 2002D a été mélangé à l'état fondu avec d'un nouveau plastifiant: le monostéarate de glycérol (SMG). Le PLA/SMG avec différents rapports ont été analysés par l'analyse mécanique dynamique et la calorimétrie différentielle à balayage. Le résultat a montré que l'ajout de SMG a amélioré la flexibilité au PLA pur.

Tri-butanediol-monobutyrate de citrate (TBBC) utilisé comme nouveau plastifiant pour le poly (acide lactique) (PLA) a été utilisé. Les études de Wan et ses collaborateurs [91] sur les paramètres de solubilité, la transparence et la stabilité de stockage indiquent la bonne miscibilité entre le PLA et TBBC. La température de transition vitreuse, la cristallisation, les propriétés thermiques, et mécaniques du PLA plastifiés par TBBC ont été évaluées. Avec une augmentation de la teneur de TBBC, la température de transition vitreuse (T_g), point de fusion (T_f), et la température de cristallisation à froid (T_{cc}) de PLA plastifié décalées progressivement à une température inférieure. L'allongement à la rupture et la flexibilité ont été grandement améliorée par l'ajout de TBBC. Après 30 jours de stockage, PLA plastifiée avec l'addition de TBBC jusqu'à 20% présente une bonne stabilité au stockage augmente. La transparence et les propriétés mécaniques initiales. La flexibilité des films PLA/TBBC peut être réglée en changeant le contenu de TBBC. La morphologie et la structure cristalline correspondant ont été examinées par microscopie optique polarisante et diffraction des rayons

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

X ainsi, cette étude a révélé que TBBC était miscible avec PLA et peut donc être un plastifiant prometteur pour les matériaux d'emballage à base de PLA.

L'huile de tournesol époxydée (HTE) a été utilisée comme plastifiant pour le polyacide lactique (PLA), en utilisant le chloroforme comme solvant par le procédé d'évaporation de solution à divers rapports dans le PLA. La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels de PLA, l'HTE, et les mélanges PLA/HTE. La stabilité thermique et les propriétés mécaniques et morphologiques des mélanges ont été étudiées par analyse thermogravimétrique, les mesures des propriétés de traction, et la technique de microscopie électronique à balayage, respectivement. Les spectres d'infrarouge indiquent qu'il ya des interactions moléculaires par les liaisons hydrogène intermoléculaires entre les PLA et l'HTE. Les formulations à base de PLA/HTE montrent une grande stabilité thermique et une amélioration significative des propriétés mécaniques par rapport au PLA pur. L'allongement à la rupture la plus élevée a été obtenue lorsque le rapport du mélange PLA/HTE était de 80/20. Les résultats morphologiques des mélanges PLA/HTE montrent que l'HTE était bien miscible avec le PLA. [92]

Le poly-L-lactide (PLLA) est largement considéré pour la réparation des tissus endommagés, pour la libération d'antibiotique contrôlée, et également des échafaudages pour les cellules en culture. PLLA a été mélangé avec le monomère de lactide sous ses deux formes énantiomériques: D-lactide (D-LA) et de L-lactide (L-LA) et avec un dimère cyclique D, L-LA, afin d'améliorer sa flexibilité et ainsi surmonter son problème inhérent de fragilité. Dans le travail de N. L. Rodríguez [93], les propriétés de cristallisation, la structure de phase, et la traction de PLLA et de PLLA plastifiés avec 5, 10, 15, et 20% de D-LA, L-LA, et D, L-LA sont explorées. Les trois plastifiants utilisés sont efficaces pour abaisser la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) de PLLA, autour de 20°C pour une teneur en plastifiant de 20%. La résistance à la traction et le module des mélanges ont diminué avec l'augmentation de la teneur de plastifiant d'environ 58 MPa à des valeurs inférieures à 20 MPa, et de 1667 à 200 MPa, respectivement. Le vieillissement au stockage des mélanges à température ambiante a révélé que la plus grande flexibilité, ainsi que la stabilité morphologique a été perdue au cours du temps en raison de la migration du plastifiant à la surface, ce qui est moins marqué dans le cas de D-LA en tant que résultat des interactions entre le polymère et le monomère de son énantiomère de configuration complémentaire.

Les mélanges à base de PLA et de l'huile de soja époxydée et hydroxylés ont été préparés. L'analyse de la surface fracture des mélanges plastifiés a été effectuée en utilisant la

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

microscopie électronique à balayage. Les mélanges PLA ont montré des morphologies plus amorphes par rapport au PLA pur. Les mélanges plastifiés augmentent l'allongement à la rupture par la mesure de la contrainte-déformation [94].

Récemment, Kulinski et Piorkowska [95] avaient examiné la cristallisation, la structure et les propriétés de PLA plastifié avec le polyéthylène glycol (PEG). Les propriétés de traction ont montrées que les plastifiants améliorent la mobilité segmentaire des chaînes du PLA et augmente la capacité de PLA amorphe à la déformation plastique, ce qui diminue la contrainte d'écoulement et l'augmentation de l'allongement à la rupture. Ils ont également constaté que les échantillons semicristallins plastifiés ont acquis l'aptitude à la déformation plastique, ce qui conduit à environ 20% d'allongement à la rupture avec l'addition de 10% du plastifiant.

Les mélanges binaires et ternaires constitués de polylactique acide PLA, l'amidon, et le polyéthylène glycol (PEG) de poids moléculaires différents 300, 2000, 4000, 6000 et 10 000 g/mol) ont été préparés, et l'effet de la plastification sur la miscibilité de PEG dans le PLA/amidon ou PLA ont été intensivement étudiée [96]. Les résultats indiquent que les PEG sont des plastifiants efficaces pour les mélanges PLA/amidon. Les plastifiants à du type PEG300 et le glycérol présentent les meilleurs effets plastifiants, alors que la migration et la miscibilité limitée ont entraîné une diminution significative de la résistance à l'eau et de l'allongement à la rupture. Le PEG2000, était partiellement miscible avec PLA/amidon; ce qui a conduit à de meilleures performances en résistance à l'eau et les propriétés mécaniques. Ils ont également constaté que la présence de PEG a diminué de manière significative la température de transition vitreuse et a accéléré la cristallisation de la matrice de PLA, en fonction de la masse moléculaire et la concentration de PEG [96].

Références bibliographiques

- [1] F. T. Sejidov, Y. Mansoori, N. Goodarzi. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 240, 186-190, **2005**.
- [2] S. L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials. New York: Wiley; **1993**.
- [3] E. Bialecka-Florjanczyk, Z. Florjanczyk. Solubility of plasticizers, polymers and environmental pollution. In: Letcher T, editor. *Biology*. New York: Elsevier, 397-407, **2007**.
- [4] P. Bordes, E. Pollet, L. Averous. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Progress in Polymer Science*, 34, 125-155, **2009**.
- [5] S. Guilbert, N. Gontard, L. G. M. Gorris. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings, *Food Science and Technology*, 29, 10-7, **1996**.
- [6] J. Markarian. Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging, *Plastics, Additives and Compounding*, 10, 22-25, **2008**.
- [7] P. Compette, I. Ernoult. *Physique des polymères : structure, fabrication, emploi*. Hermann éditeurs, Canada, 67-70, **2000**.
- [8] Daniels, C.A. *Polymers: Structure and Properties*; Technomic: Lancaster, Pennsylvania, 21-27, **1989**.
- [9] Plasticizers in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. By Brian L.W. 1st ed. Vol.3, 498–524.
- [10] M. Rahman, C. S. Brazel. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Progress in Polymer Science*, 29, 1223-1248, **2004**.
- [11] H. Baltacıoglu, D. Balkose. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels, *Journal Applied Polymer and Science*, 74, 2488-2498, **1999**.
- [12] J. S. Choi, W. H. Park. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate), *Polymer Testing*, 23, 455-460, **2004**.
- [13] I. G. Donhowe, O. N. Fennema. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films, *Journal of Food Processing and Preservation*, 17, 247-257, **1993**.
- [14] A. S. Wilson. *Plasticizers principles and practice*. Cambridge: The Institute of Materials, **1995**.
- [15] G. Wypych. *Handbook of plasticizers*. Toronto: ChemTec Publishing, 687, **2004**.
- [16] K. F. Johannes, *A concise introduction to additive for thermoplastic polymers*. Montanuniversitat Leoben, Austria: Scrivener Publishing, 5-14, **1976**.
- [17] R. Moreno. The role of slip additives in tape casting technology, part II – binders and plasticizers. *American Ceramic Society Bulletin*, 71, 1647-1657, **1992**.
- [18] N. Cao, X. Yang, Y. Fu. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films, *Food Hydrocolloids*, 23, 729-735, **2009**.
- [19] L. H. Cheng, A. A. Karim, C. C. Seow. Effects of water-glycerol and water sorbitol interactions on the physical properties of Konjac Glucomannan films, *Journal of food science*, 71, 62-67, **2006**.
- [20] L. Yang, A. T. Paulson. Mechanical and water vapour barrier properties of edible

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

- gellan films. *Food Research International*, 33, 563-570, **2000**.
- [21] G. Champetier, L. Monnerie. Composés macromoléculaires naturels et synthétiques In : Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson et Cie, Paris, 485-580, **1969**.
- [22] J. Frados. Plastic's engineering handbook. New York: Van Nostrand Reinhold; **1976**.
- [23] R. Sothornvit, J. M. Krochta. Plasticizers in edible films and coatings. In: Han JH, editor. London: Academic Press; **2005**.
- [24] L. G. Krauskopf. Monomeric plasticizers. In: Wickson EJ, editor. New York: Wiley; **1993**.
- [25] J. Siepman, O. Paeratakul, R. Bodmeier. Modeling plasticizer uptake in aqueous polymer dispersions, *International Journal of Pharmaceutics*, 165, 191-200, **1998**.
- [26] J. K. Sears, J. R. Darby, The technology of plasticizers, New York, Willey & Sons Ed., 1 166, **1982**.
- [27] N.E. Suyatma. Développement de films biodégradables a base de chitosane : Eudes du mélange chitosane/PLA de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, REIMS: Université de Reims, 242, **2006**.
- [28] A. Marcilla et M. Beltrán, Mechanisms of Plasticizers Action In Handbook Of Plasticizers. Toronto, Canada: Chem. Tec Laboratories, Inc, 108-120, **2002**.
- [29] J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Piperaud. Matières Plastiques : Structures propriétés, mise en œuvre, normalisation. AFNOR/Nathan, Paris, 25, **1996**.
- [30] A. Uthrie. Etude bibliographique : les huiles végétales[en ligne]. Disponible sur : < hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a_Partie_I.pdf > (consulté le 16.08.2014).
- [31] F. X. B. Santosa, G.W. Padua. Tensile properties and water absorption of zein sheets plasticized with oleic and linoleic acids, *Journal of agricultural and food chemistry*, 47, 2070-2074, **1999**.
- [32] Technique d'ingénieur, Plastifiant des plastiques {AM1} A3231.
- [33] M. G. A. Vieira. M. A. da Silva, L. O. dos Santos, M. M. Beppu, Natural-based plasticizers and biopolymer films, *European Polymer Journal*, 47, 254-263, **2011**.
- [34] T. Karbowski, H. Hervet, L. Leger, D. Champion, F. Debeaufort, A. Voiley. Effect of plasticizers (water and glycerol) on the diffusion of a small molecule in iota carrageenan biopolymer films for edible coating application, *Biomacromolecules*, 7, 2011-2019, **2006**.
- [35] B. Cuq, N. Gontard, J. Cuq, S. Guilbert. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers, *Journal of agricultural and food chemistry*, 45, 622-626, **1997**.
- [36] E. Kristo, C. G. Biliaderis. Water sorption and thermo-mechanical properties or water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: caseinato pullulan bilayers and blends, *Food Hydrocolloids*, 20, 1057-1071, **2006**.
- [37] P. V. A. Bergo, R. A. Carvalho, P. J. A. Sobral, R. M. C. Santos, F. B. R. Silva, J. M. Prison, J. Solorza-Feria, A. M. Q. B. Habitante. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration, *Packaging Technology and Science*, 21, 85-89, **2008**.
- [38] N. E. Suyatma, L. Tighzert, A. Copinet. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films, *Journal of agricultural and food chemistry*, 53, 3950-3957, **2005**.
- [39] P. Bergo, P. J. A. Sobral. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin

Chapitre II. Plastification du Polyacide lactique (PLA)

- films, *Food Hydrocolloids*, 21, 1285-1289, **2007**.
- [40] J. Audic, B. Chaufer. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate, *European Polymer Journal*, 41, 1934–1942, **2005**.
- [41] G. Galiotta, L. Di Gioia, S. Guilbert, B. Cuq. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents, *Journal of Dairy Science*, 81, 3123-3130, **1998**.
- [42] A. Jangchud, M. S. Chinnan. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizer effect, *Lebensmittel- Wissenschaft und-Technologie*, 32, 79-84, **1999**.
- [43] P. J. A. Sobral, E. S. Monterrey-Quintero, A. M. Q. B. Habitante. Glass transition of Nile Tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, 499-504, **2002**.
- [44] S. J. Kim, Z. Ustunol. Solubility and moisture sorption isotherms of whey protein based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation, *Journal of agricultural and food chemistry*, 49, 4388-4391, **2001**.
- [45] Y. Zhang, J. H. Han. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols, *Journal of food science*, 71, 109-118, **2006**.
- [46] G. R. P. Moore, S. M. Martelli, C. Gandolfo, P. J. A. Sobral, J. B. Laurindo. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films, *Food Hydrocolloids*, 20, 975-982, **2006**.
- [47] M. Thomazine, R. A. Carvalho, P. J. A. Sobral. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol, *Journal of food science*, 70, 172-176, **2005**.
- [48] R. A. Talja, H. Helen, Y. H. Roos, K. Jouppila. Effect of various polyols and polyol contents on physical properties of potato starch-based films, *Carbohydrate Polymers*, 67, 288-295, **2007**.
- [49] C. M. O. Muller, F. Yamashita, J. Borges-Laurindo. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach, *Carbohydrate Polymers*, 72, 82-87, **2008**.
- [50] M. L. Fishman, D. R. Coffin, R. P. Konstance, C. I. Onwulata. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol, *Carbohydrate Polymers*, 41, 317-325, **2000**.
- [51] S. Mali, L. S. Sakanaka, F. Yamashita, M. V. E. Grossmann. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect, *Carbohydrate Polymers*, 60, 283-289, **2005**.
- [52] E. Colla, P. J. A. Sobral, F. C. Menegalli. *Amaranthus cruentus* flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties, *Journal of agricultural and food chemistry*, 54, 6645- 6653, 2006.
- [53] M. C. Galdeano, M. V. E. Grossmann, S. Mali, L. A. Bello-Perez, M. A. Garcia, P. B. Zamudio-Flores. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch, *Materials Science and Engineering*, 29, 492-498, **2009**.
- [54] M. C. Galdeano, S. Mali, M. V. E. Grossmann, F. Yamashita, M. A. Garcia, Effects of plasticizers on the properties of oat starch films, *Materials Science and Engineering*, 29, 532-538, **2009**.

- [55] A. L. M. Smits, P. H. Kruiskamp, J. J. G. Van Soest, J. F. G. Vliegenthart. Interaction between dry starch and glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy, *Carbohydrate Polymers*, 53, 409-416, **2003**.
- [56] S. Honary, H. Orafi. The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films, *Drug development and industrial pharmacy*, 28, 711-715, **2002**.
- [57] M. A. Garcia, M. N. Martino, N. E. Zaritzki. Barrier properties of edible starch-based films and coatings, *Journal of food science*, 65, 941-947, **2000**.
- [58] P. J. A. Sobral, F. C. Menegalli, M. D. Hubinger, M. A. Roques. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films, *Food Hydrocolloids*, 15, 423-432, **2001**.
- [59] J. Rotta, R. A. Ozorio, A. M. Kehrwald, G. M. O. Barra, R. D. M. C. Amboni, P. L. M. Barreto. Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxyl propylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol, *Materials Science and Engineering*, 29, 619-623, **2009**.
- [60] M. L. Navarro-Tarazaga, R. Sothornvit, M. B. Perez-Gago. Effect of plasticizer type and amount on hydroxypropyl methylcellulose_beeswax edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno), *Journal of agricultural and food chemistry*, 56, 9502-9509, **2008**.
- [61] A. Jongjareonrak, S. Benjakul, W. Visessanguan, M. Tanaka. Fatty acids and their sucrose esters affect the properties of fish skin gelatin based film, *European Food Research and Technology*, 222, 650-657, **2006**.
- [62] G. Donhowe, O. Fennema. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: J. M. Krochta, E. A. Baldwin, M. O. Nisperos-Carriedo, editors. Lancaster: Technomic Publishing Co., 1-24, **1994**.
- [63] P. Veiga-Santos, L. M. Oliveira, M. P. Cereda, A. R. P. Scamparini. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity, *Food Chemistry*, 103, 255-262, **2007**.
- [64] M. Huang, J. Yu, X. Ma. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 501-507, **2005**.
- [65] T. M. Stein, S. H. Gordon, R. V. Greene. Amino acids as plasticizers: II. Use of quantitative structure-property, relationships to predict the behavior of monoammonium monocarboxylate plasticizers in starch-glycerol blends, *Carbohydrate Polymers*, 39, 7-16, **1999**.
- [66] N. A. Ghebremeskel, C. Vemavarapu, M. Lodaya. Use of surfactants as plasticizers in preparing solid dispersions of poorly soluble API: selection of polymer-surfactant combinations using solubility parameters and testing the processability, *International Journal of Pharmaceutics*, 328, 119-129, **2007**.
- [67] M. M. F. Ferrarezi, M. O. Taipina, L. C. E. Silva, M. C. Gonçalves. Poly (ethylene glycol) as a compatibilizer for poly (lactic acid)/thermoplastic starch blends, *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 151-159, **2013**.
- [68] Z. Gui, Y. Xu, S. Cheng, Y. Gao, C. Lu. Preparation and characterization of polylactide/ Poly (polyethylene glycol-co-citric acid) blends, *Polymer bulletin*, 70, 325-342, **2013**.

- [69] C. Courgneau, S. Domenek, A. Guinault, L. Avérous, V. Ducruet. Analysis of the structure-properties relationships of different multiphase systems based on plasticized poly (lactic acid), *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 362–371, **2011**.
- [70] K. Sungsanit, N. Kao, S. N. Bhattacharya. Properties of linear poly (lactic acid)/polyethylene glycol blends, *Polymer engineering and science*, 52, 108–116, **2012**.
- [71] X. Ping, W. Kejian, J. Mingyin, Y. Meijuan. Biodegradation and mechanical property of polylactic acid/thermoplastic starch blends with poly (ethylene glycol), *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci*, 28, 157-162, **2013**.
- [72] I. Harte, C. Birkinshaw, E. Jones, J. Kennedy, E. DeBarra. The Effect of citrate ester plasticizers on the thermal and mechanical properties of poly (DL-lactide), *Journal of Applied Polymer and Science*.**2012**.
- [73] N. Ljungberg, B. Wesslén. Tributyl citrate oligomers as plasticizers for poly (lactic acid): thermo-mechanical film properties and aging, *Polymer*, 44, 7679–7688, **2003**.
- [74] P. Boonfaung, P. Wasutchanon, A. Somwangthanoj. Development of Packaging Film from Bioplastic Polylactic Acid (PLA) with Plasticizers, **2011**.
- [75] M. P. Arrieta, M. D. Samper, J. López, A. Jiménez. Combined effect of poly (hydroxybutyrate) and plasticizers on polylactic acid properties for film intended for food packaging, *Journal of Polymers and the Environment*, **2014**.
- [76] M. A. Shirai, C. M. O. Müller, M. V. E. Grossmann, F. Yamashita. Adipate and citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid)/thermoplastic starch sheets, *Journal of Polymers and the Environment*, **2014**.
- [77] V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, W. M. Z. W. Yunus, H. A. Hassan, C. B. Woei. A comparative study on the mechanical, thermal and morphological characterization of poly (lactic acid)/epoxidized palm oil blend, *International Journal of Molecular Sciences*, 13, 5878-5898, **2012**.
- [78] L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. Mccarthy. Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1507–1513, **1997**.
- [79] J. F. Zhang, X. Sun. Physical characterization of coupled poly (lactic acid)/starch/maleic anhydride blends plasticized by acetyl triethyl citrate. *Macromolecular Bioscience*, 4, 1053– 1060, **2004**.
- [80] Y. Wanga, Y. Qinb, Y. Zhang, M. Yuan, H. Li, M. Yuan. Effects of N-octyl lactate as plasticizer on the thermal and functional properties of extruded PLA-based films. *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 58–63, **2014**.
- [81] N. Burgos, V. P. Martino, A. Jiménez. Characterization and ageing study of poly (lactic acid) films plasticized with oligomeric lactic acid. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 651-658, **2013**.
- [82] K. Choi, M. Choi, D. Han, T. Park, C. Ha. Plasticization of poly (lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly (ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending. *European Polymer Journal*, 49, 2356–2364, **2013**.
- [83] F. Hassouna, J. Raquez, F. Addiego, V. Toniazzo, P. Dubois, D. Ruch. New development on plasticized poly (lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. *European Polymer Journal*, 48, 404–415, **2012**.
- [84] S. Jacobsen, H. G. Fritz. Plasticizing polylactide-the effect of different plasticizers on the mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, 39, 1303–1310, **1999**.
- [85] Y. Lemmouchi, M. Murariu, A. M. D. Santos, A. J. Amass, E. Schacht, P. Dubois. Plasticization of poly (lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight

- poly (D, L-lactide)-b-poly (ethylene glycol) copolymers. *European Polymer Journal*, 45, 2839–2848, **2009**.
- [86] M. B. Coltelli, I. D. Maggiore, M. Bertoldo, F. Signori, S. Bronco, F. Ciardelli, F. Ciardelli. Poly (lactic acid) properties as a consequence of poly (butylene adipate-co terephthalate) blending and acetyl tributyl citrate plasticization. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 1250–1262, **2008**.
- [87] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, E. Wintermantel. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731–1738, **2003**.
- [88] N. Burgos, D. Tolaguera, S. Fiori, A. Jiménez. Synthesis and characterization of lactic acid oligomers: evaluation of performance as poly (lactic acid) plasticizers. *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 227–235, **2014**.
- [89] N. Ljungberg, B. Wesslén. Preparation and properties of plasticized poly (lactic acid) films. *Biomacromolecules*, 6, 1789-1796, **2005**.
- [90] H. Ge, F. Yang, Y. Hao, G. Wu, H. Zhang, L. Dong. Thermal, mechanical, and rheological properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 2832–2839, **2013**.
- [91] T. Wan, G. Yang, T. Du, J. Zhang. Tri-(butanediol-monobutyrate) citrate plasticizing poly (lactic acid): Synthesis, crystallization, thermal, and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science*, **2014**.
- [92] M. M. Wadhi, R. Weliam. Effect of epoxidized sunflower oil on polylactic acid properties. *Research on Chemical Intermediates*, 40, 399-406, **2014**.
- [93] N. L. Rodríguez, J.R. Sarasua. Plasticization of poly-L-lactide with L-lactide, D-lactide, and D, L-lactide monomers. *Polymer Engineering and Science*, **2013**.
- [94] B. Hazer. The properties of PLA/oxidized soybean oil polymer blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 22, 200–208, **2014**.
- [95] Z. Kulinski, E. Piorkowska, Crystallization, structure and properties of plasticized poly (L-lactide). *Polymer*, 46, 10290–10300, **2005**.
- [96] Y. Yu, Y. Cheng, J. Ren, E. Cao, X. Fu, W. Guo. Plasticizing effect of poly (ethylene glycol)s with different molecular weights in poly(lactic acid)/starch blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **2015**.

III-1. Matériaux et Techniques utilisées

III-1-1. Polymère

Le Polyacide lactique (PLA) (PLA PLA 2002D, NatureWorks LLC, Minnetonka, USA, Indice de fluidité (IF): 5–7 g.10 min⁻¹ à 210°C, 2,16 kg), utilisé dans cette étude a été fourni par la société Nature Works. Ce produit est référencé sous la dénomination commerciale 2002D. Il se présente sous forme de grains, dont les caractéristiques essentielles sont définies dans la fiche de fournisseur (voir Annexe 1) et de structure chimique suivante :

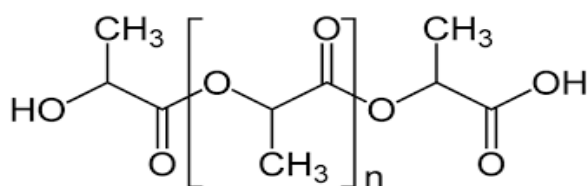


Figure III-1. Structure chimique du PLA.

III-1-2. Conditionnement

Le PLA étant un matériau fortement hydrolysable. Avant toute utilisation, il est donc nécessaire d'effectuer un séchage adapté afin d'éliminer au maximum les traces d'eau et ainsi, éviter une hydrolyse trop importante lorsque celui-ci sera chauffé. Pour cette étude nous avons séché jusqu'à 24h à 60°C, d'une part, d'éliminer au maximum l'eau résiduelle et d'autre part, d'obtenir un matériau thermiquement stable. En effet une exposition prolongée à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du matériau ($\approx 60^\circ\text{C}$ pour le PLA) permet d'éliminer les contraintes résiduelles liées à la mise en œuvre des films et les plaques (lors de l'extrusion des granulés par le fabricant), mais également de compléter la cristallisation du PLA et ainsi, éliminer les effets de recristallisations qui, par exemple, peuvent perturber une mesure de capacité thermique.

III-1-3. Additifs

Le tableau suivant représente les détails des deux plastifiants utilisés.

Tableau III-1. Plastifiants utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Aspect	Producteur
Plastifiants	Triéthyle de citrate (TEC)		Liquide visqueux clair	Sigma- Aldrich (France)
	Tributyle acétyle de citrate (TBAC)		Liquide visqueux clair	Sigma- Aldrich (France)

III-1-4. Préparation des mélanges PLA/plastifiant

Les formulations à base de PLA du type 2002D et en présence des citrates : triéthyle citrique (TEC) ou le tributyle acétyle citrique (TBAC) en quantités variables. Les feuilles plastifiées sont obtenues par malaxage des formulations dans un mélangeur interne du type Plastographe-Brabender à T=190°C pendant 7 minutes et à une vitesse de 40 tr/min.

- **Malaxage dans le mélangeur interne (Brabender)**

Dans cette partie, le Brabender du type Plasti-corder (Allemagne) est utilisé pour la réalisation des mélanges PLA/plastifiant. Le volume de la chambre du mélange est de 60cm³. Le tableau III-2 présente les compositions massiques des différentes formulations.

Chapitre III. Méthodologie Expérimentale

Tableau III-2. Les différentes formulations réalisées.

Formulation	PLA/Plastifiant	% PLA (2002D)	% Plastifiant (citrate (TEC ou TBAC))
PLA Traité	100/0	100	0
PLA-5	95/5	95	5
PLA-10	90/10	90	10
PLA-15	85/15	85	15
PLA-20	80/20	80	20
PLA-30	70/30	70	30

- **Préparation des films**

Les masses obtenues du plastographe Brabender ont été utilisés pour fabriquer des films a l'aide d'une presse hydrolytique de type CARVER. La température de la presse est égale à 190°C pendant 3 minutes et a une pression de 11 N/m².

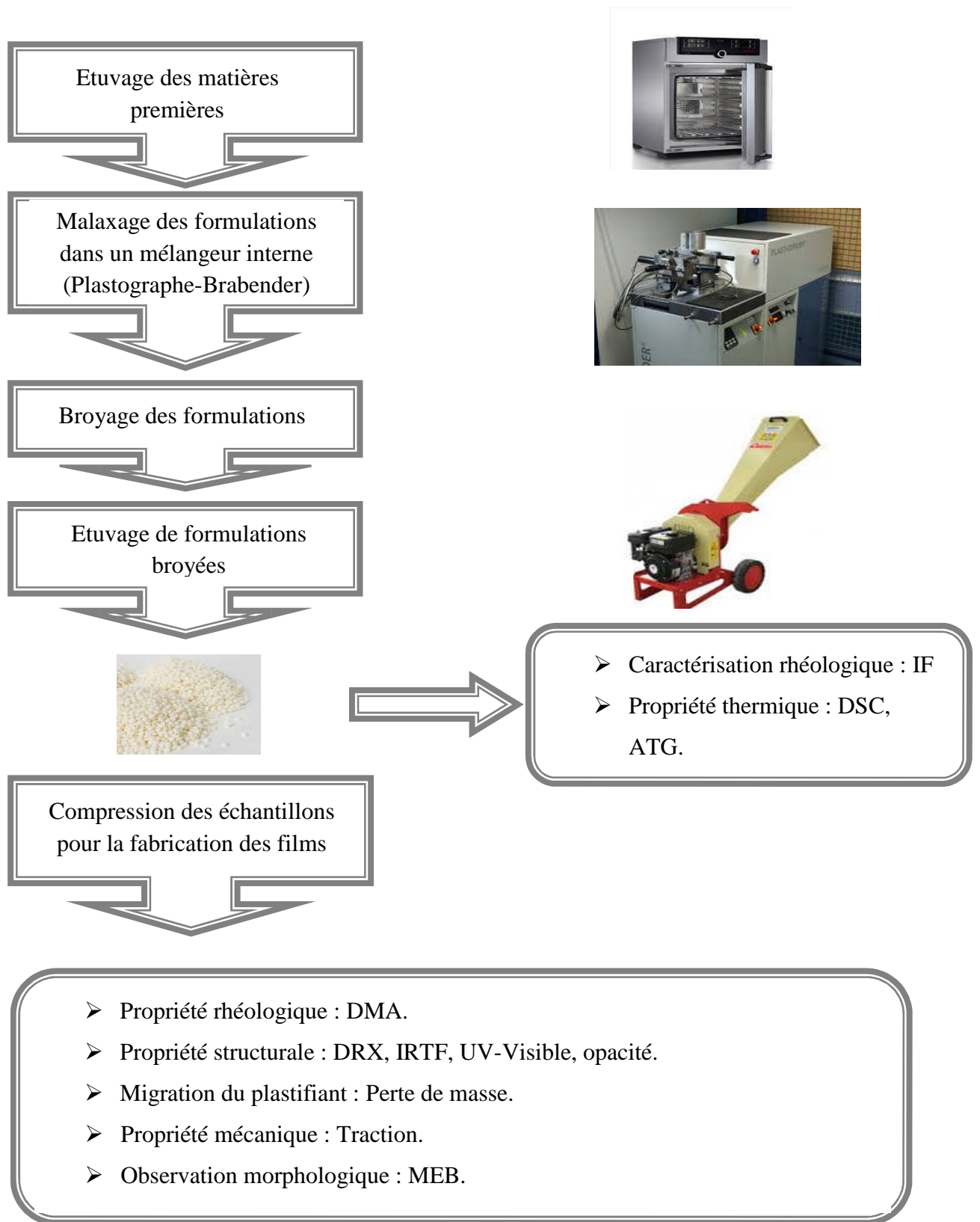


Figure III-1. Protocole expérimental.

III-1-5. Caractérisation Rhéologique

III-1-5-1. Mesure de l'indice de fluidité (MFI)

- **Principe**

La fluidimètre permet de mesurer la masse de polymère fondu qui s'écoule pendant un certain temps sous l'action d'une charge calibrée. Cette grandeur, exprimée en g/10 min donne un renseignement sur la viscosité du polymère, donc sur sa masse molaire. Cette technique est rapide et comparative.

- **Appareil et conditions expérimentales**

L'appareil utilisé est un MFI Controlab Melt Flow Rate apparatus Model 5, environ 7g de l'échantillon conditionné dans l'étuve à 60°C pendant 24h, sont introduits dans le réservoir possédant un diamètre de 2,09 mm (figure II-2).

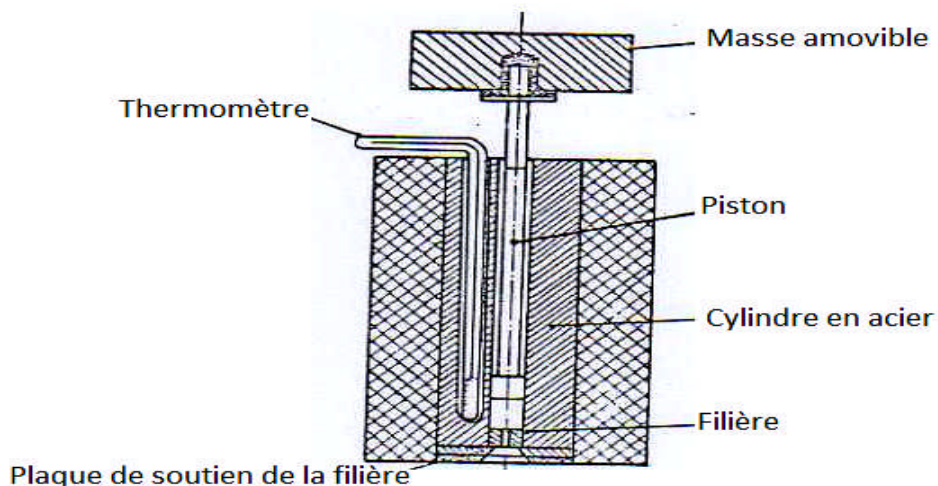


Figure III-2. Schéma d'un fluidimètre.

La température est réglée à 190°C dans notre cas. Un temps d'attente de 3 minutes est observé pour s'assurer que le polymère est bien fondu. Une masse de 2,16 Kg est ensuite appliquée sur le piston, obligeant le polymère à s'écouler par la filière métallique. Des joncs sont découpés toutes les 30 secondes puis pesée pour calculer l'indice de fluidité (IF) selon l'expression (éq.1). Le test est réalisé sur des échantillons du PLA broyées. Les différentes formulations obtenues par le Brabender sous forme des masses ont été broyées à l'aide d'un broyeur.

$$IF \text{ (g/10 min)} = \left(\frac{m}{t}\right) \times 600 \quad (\text{éq. 1})$$

Où **m** : masse (g) et **t** : temps (s) représentent respectivement la masse extrudée et le temps de mesure.

III-1-5-2. Analyse mécanique dynamique (DMA)

- **Principe**

Le comportement viscoélastique du matériau a été étudié afin de caractériser les processus de relaxation moléculaire en fonction de la température et/ou de la fréquence.

- **Appareil et conditions expérimentales**

L'appareil utilisé est le DMA du type RSA Rheometrics. Les propriétés ont été obtenues en utilisant une déformation de 0,01%. La température allant de -70°C à 80°C avec la vitesse de 3°C/min et à la fréquence de 1 Hz.

III-1-6. Caractérisation structurale

III-1-6-1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse beaucoup moins sensible que la spectroscopie infrarouge. En effet, contrairement aux spectres infrarouges, les spectres UV Visible des polymères ne présentent généralement pas de bandes d'absorption suffisamment caractéristiques pour permettre l'identification des échantillons.

Les principales applications de la spectroscopie UV-Visible dans le domaine des polymères concernent plus spécialement l'analyse d'adjuvants, colorants, pigments et l'analyse du vieillissement des polymères abordée sur un plan qualitatif (identification des chromophores par exemple: dans le cas de la dégradation thermique du PVC, la spectroscopie UV-visible est utilisée afin d'étudier la distribution des polyènes formés) ou purement quantitatif (mesure du jaunissement). Le domaine des UV rejoint celui de la lumière visible pour l'œil humain à $\lambda = 400 \text{ nm}$; en raison d'effets biologiques différents, ce domaine est subdivisé en UV-A (400 – 320 nm), UV-B (320 – 280 nm) et UV-C (280 – 10 nm). Le spectrophotomètre est du type UV 300 UV- visible spectrometer.

III-1-6-2. Opacité

L'opacité du film du PLA traité et plastifié avec TEC et TBAC a été déterminée par mesure de transmission de la lumière à des longueurs d'onde entre 200 nm et 600 nm à température ambiante en utilisant le spectrophotomètre UV-visible (UV spectromètre UV visible 300). L'opacité du film a été calculée par l'équation:

$$Opacité = \frac{Ab_{600}}{d} \quad (\text{éq.2})$$

Où Ab_{600} est l'absorbance à 600 nm, et d est l'épaisseur du film (mm).

III-1-6-3. Diffraction des rayons X (DRX)

- **Principe**

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons. Tout ensemble de plan ordonné avec une distance caractéristique d donne lieu à une diffraction qui suit la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{éq. 3})$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X et θ est l'angle de diffraction.

- **Appareil et conditions expérimentales**

L'appareil de diffraction utilisé du type BRUKER D8 Advance fonctionne à une tension accélératrice de 30kV. L'anticathode de cuivre produit un rayonnement K_{α} de longueur d'onde $\lambda = 1,54184$ nm et d'angle de balayage entre 6 et 70°. Les expériences sont réalisées sur des films du PLA obtenus par le Brabender.

III-1-6-4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique. Cette technique a été utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des films de PLA plastifiés obtenu par le Brabender.

L'appareil utilisé pour les films du PLA plastifié est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), du type PERKIN ELMER FT-IR spectrometer SPECTRUM 1000.

III-1-7. Caractérisation thermique

III-1-7-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

- **Principe**

L'analyse enthalpique différentielle permet de mesurer les quantités d'énergie mises en jeu lors d'une transformation physique (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) ou d'une transformation chimique (polymérisation, réticulation,...).

La température de transition vitreuse (si elle est observable) est déterminée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique. Les endothermes de fusion sont caractérisés par la température de fusion (mesurée au maximum du pic) et par l'enthalpie de fusion (aire sous le pic, entre l'endotherme et la ligne de base). Les taux de cristallinité (X_c) sont calculés en divisant les enthalpies de fusion (ΔH_f) et enthalpies de cristallisation à froid (ΔH_{cc}) par l'enthalpie de fusion du 100% cristallin (ΔH_{f0}). Les valeurs pour chaque matériau sont données dans la littérature, même si les valeurs ne sont pas toujours identiques d'un auteur à l'autre. Fischer et col. [1] proposent une valeur du PLA entre 81,3 et 93 J/g alors que Sarasua et col. [2] indiquent plus récemment un ΔH_{f0} de 106 J/g mesuré par dépression du point de fusion. Enfin, Cohn et col. [3] déterminent une enthalpie de fusion de 55,1 J/g pour un échantillon de PLA dont le taux de cristallinité est de 37%, ce qui représente un ΔH_{f0} de 148 J/g. Nous retiendrons la valeur de 93 J/g qui est couramment utilisée dans la littérature.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{f0} \times \Delta X_{PLA}} \times 100\% \quad (\text{éq. 4})$$

- **Appareil et conditions expérimentales**

Les essais sont réalisés au moyen d'une DSC "TA instruments, Q10" pilotée par un logiciel TA Universal Analysis, dont les conditions sont :

Chauffage de 25°C jusqu'à 220°C, isotherme pendant 3 min, et refroidissement de 220°C à - 50°C, isotherme pendant 3 min. Ensuite chauffage de -50°C à 220°C. La vitesse de chauffage et de refroidissement est de 10°C/min, sous atmosphère inerte.

III-1-7-2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

- **Principe**

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

L'appareil utilisé est un analyseur thermogravimétrique de type Q500 (TA). Un balayage de gaz inerte est assuré. Les mesures ont été réalisées selon un balayage en température allant de l'ambiante entre 30 à 500°C, à une vitesse de 10°C/min, sous atmosphère azote.

III-1-8. Perte de plastifiant

Cette étude a été réalisée sur les formulations à base de PLA plastifié avec des différentes concentrations des esters de citrate (TEC et TBAC) aux deux températures : 100°C et 135°C. Les échantillons des différentes formulations sous forme carrée de masse initiale (m_0) de 0,15g sont vieillis dans l'étuve aux températures: 100°C et 135°C pendant 800 minutes. La différence de masse à l'instant t représente la quantité du plastifiant perdue et le pourcentage massique a été calculé selon la formule suivante :

$$\text{Perte de plastifiant (\%)} = (m_0 - m_t) / m_0 \times 100 \quad (\text{éq. 5})$$

III-1-9. Caractérisation mécanique

III-1-9-1. Test de traction

Des éprouvettes sous forme d'haltères sont testées à l'aide d'une machine de traction de type Instron MTS2/M. Cinq éprouvettes sont soumises à une force de traction F à vitesse constante de 20 mm/min (vitesse de la traverse), dans le sens de la longueur, jusqu'à la rupture. La courbe $\sigma = f(\epsilon)$ est tracée. Le test nous permet de mesurer la contrainte à la rupture (σ_r), l'allongement à la rupture (ϵ_r), le module d'Young (E) et l'énergie de la rupture (e_r) [4]:

- La contrainte à la rupture (σ_r)

$$\sigma_r = F / S \quad (\text{éq. 6})$$

Où :

σ_r : Contrainte à la rupture (Pa).

F : Force appliquée (N).

S : Aire de la section droite (épaisseur x largeur).

- Allongement à la rupture (ϵ_r)

$$\epsilon_r(\%) = (L - L_0) / L_0 \cdot 100 \quad (\text{éq. 7})$$

Où :

L : Longueur finale de l'éprouvette (partie linéaire étroite).

L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette.

- Module d'Young E

$$E = (\sigma / \epsilon). \quad (\text{éq. 8})$$

III-1-10. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie. En microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons ayant de faibles énergies est focalisé sur la surface conductrice d'un échantillon [5]. 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 [6]. Cette opération s'appelle la métallisation. Dans notre étude, la métallisation est faite avec de l'or. Le MEB du type Hitachi S800 a été utilisé pour étudier la morphologie de PLA traité et plastifié avec des citrates (TEC et TBAC), à une tension d'accélération de 30 KV. Avant d'être métallisés, les échantillons ont été refroidis dans l'azote liquide et fracturés immédiatement.

Références bibliographiques

- [1] J. R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. L. Borgne, N. Spassky. Crystallization and melting behavior of polylactides, *Macromolecules*, 31, 3895-3905, **1998**.
- [2] D. Cohn, H. Younes, G. Marom, Amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers, *Polymer*, 28, 2018-2022, **1987**.
- [3] S. Bourbigot, D. L. Vanderhart, J. W. Gilman, W. H. Awad, R. D. Davis, A. B. Morgan, C. A. Wilkie. Investigation of nanodispersion in polystyrene–montmorillonite nanocomposites by solid-state NMR, *Journal of Polymer Science*, 41, 3188-3213, **2003**.
- [4] ISO. Détermination des caractéristiques en traction, ISO R 527, 1-8, **1966**.
- [5] A. Bogner, P. H. Jouneau, G. Basset, C. Gauthier. A history of scanning electron microscopy developments: towards “wet-STEM” imaging. *Micron*, 4, 390-401, **2007**.
- [6] J-L. Martin, A. George. Traités des matériaux 3, Caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, **1998**.

IV-1. Caractérisation rhéologique

IV-1-1. Indice de fluidité

La figure IV-1 présente l'indice de fluidité (IF) des différentes formulations du PLA rigide et plastifié avec les citrates (triéthyle citrique (TEC) et tributyle acétyle citrique (TBAC) respectivement). Les formulations utilisées sont sous forme granulé des broyats qui sont obtenues par traitement thermique dans le plastographe Brabender puis broyées.

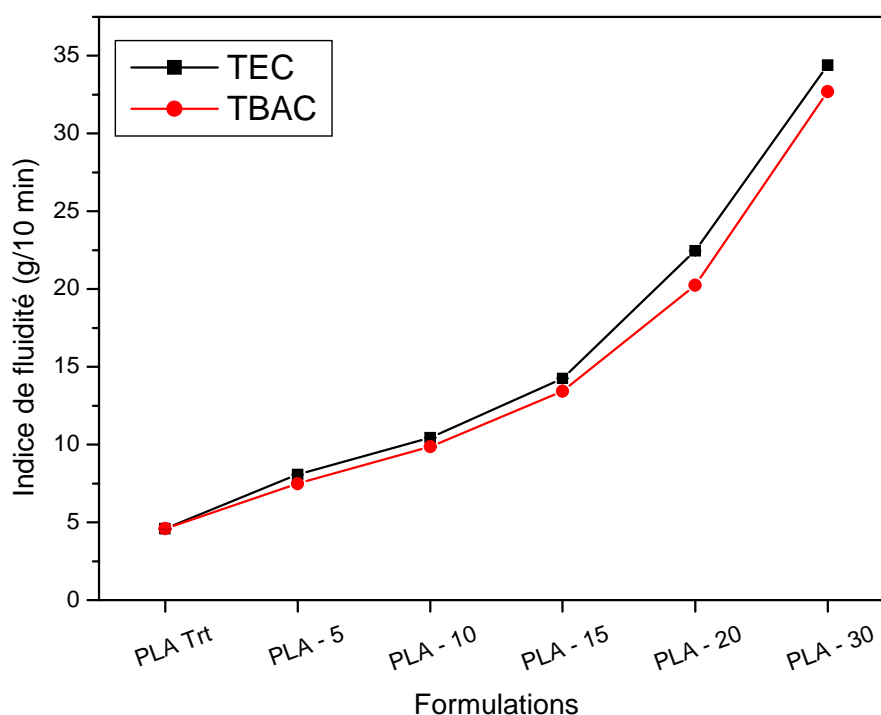


Figure IV-1. Variation de l'indice de fluidité des formulations réalisées.

Il a été observé que les valeurs de l'indice de fluidité (IF) de toutes les formulations plastifiées sont plus élevées que celles du PLA pur. L'addition des plastifiants augmente la mobilité des chaînes de polymère qui implique une réduction de la viscosité par augmentation de l'indice de fluidité de PLA plastifié [1]. Lorsque des faibles concentrations de plastifiant soit de TEC ou de TBAC ont été ajoutées dans le PLA, ils diffusent par pénétration ce que facilite le glissement des chaînes et augmente le débit.

Lorsque la concentration du plastifiant augmente, de plus en plus les molécules de la TEC ou de TBAC s'entourent du PLA, qui devient de plus en plus fluide et glissant.

IV-1-2. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Afin d'évaluer l'influence du type et du taux de plastifiant sur les propriétés viscoélastiques du PLA l'analyse mécanique dynamique est utilisée. Sur la figure IV-2, figure IV-3 et figure IV-4 sont représentées respectivement le module de conservation (E'), la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) et le module de perte (E'') en fonction de la température pour les films du PLA. Pour le film de PLA tel qu'élaboré, le module de conservation est de l'ordre de 3 GPa pour le PLA traité, les valeurs sont tout à fait classique pour un polymère vitreux. Une diminution du module de conservation est observée pour les échantillons du PLA plastifié, sauf pour quatre compositions, indiquant ainsi la flexibilité et la mobilité de la phase amorphe du PLA provoquée par TEC et TBAC, ensuite une chute du module se produit autour de 30-60°C qui correspond à la relaxation principale α du matériau, c'est-à-dire à son passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, alors qu'aucune différence n'apparaît dans le domaine caoutchoutique. Cela semble montrer que lorsque le matériau est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, l'histoire thermique de l'échantillon est effacée. En particulier, aucune influence d'éventuels domaines ordonnés ne peut être mise en évidence ici.

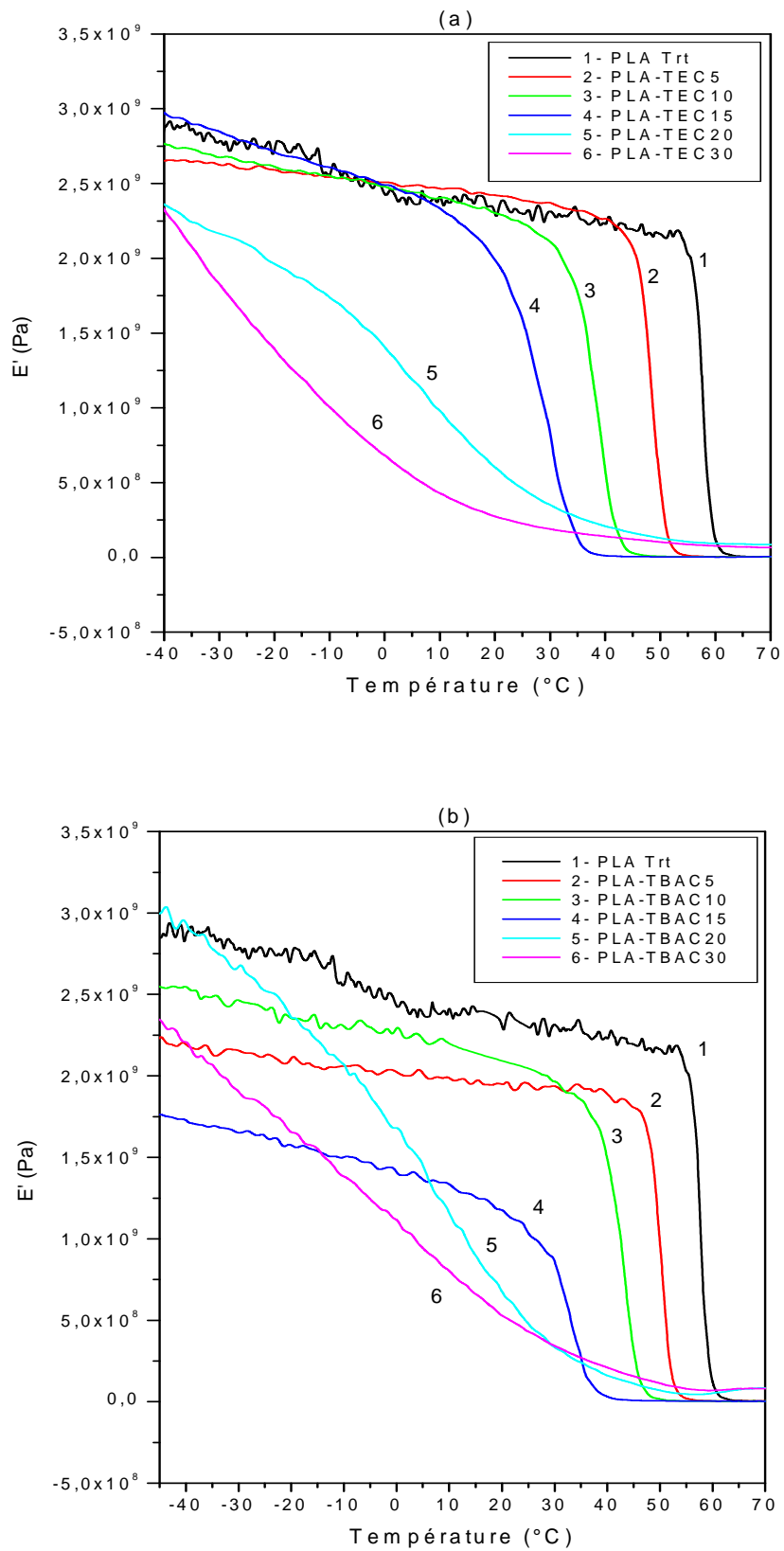


Figure IV-2. Module de conservation (E') du PLA traité et du PLA plastifié, (a) PLA/TEC, (b) PLA/TBAC.

Chapitre IV. Résultats et Discussions

La figure IV-3 montre l'évolution de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour le PLA traité et le PLA plastifié par des citrates. On peut associer la température T_g comme le maximum du $\tan \delta$ obtenu par DMA. Les valeurs de T_g du PLA traité et du PLA plastifié ont la même tendance que les résultats trouvés par la DSC, là où la T_g est diminuée par l'ajout du plastifiant.

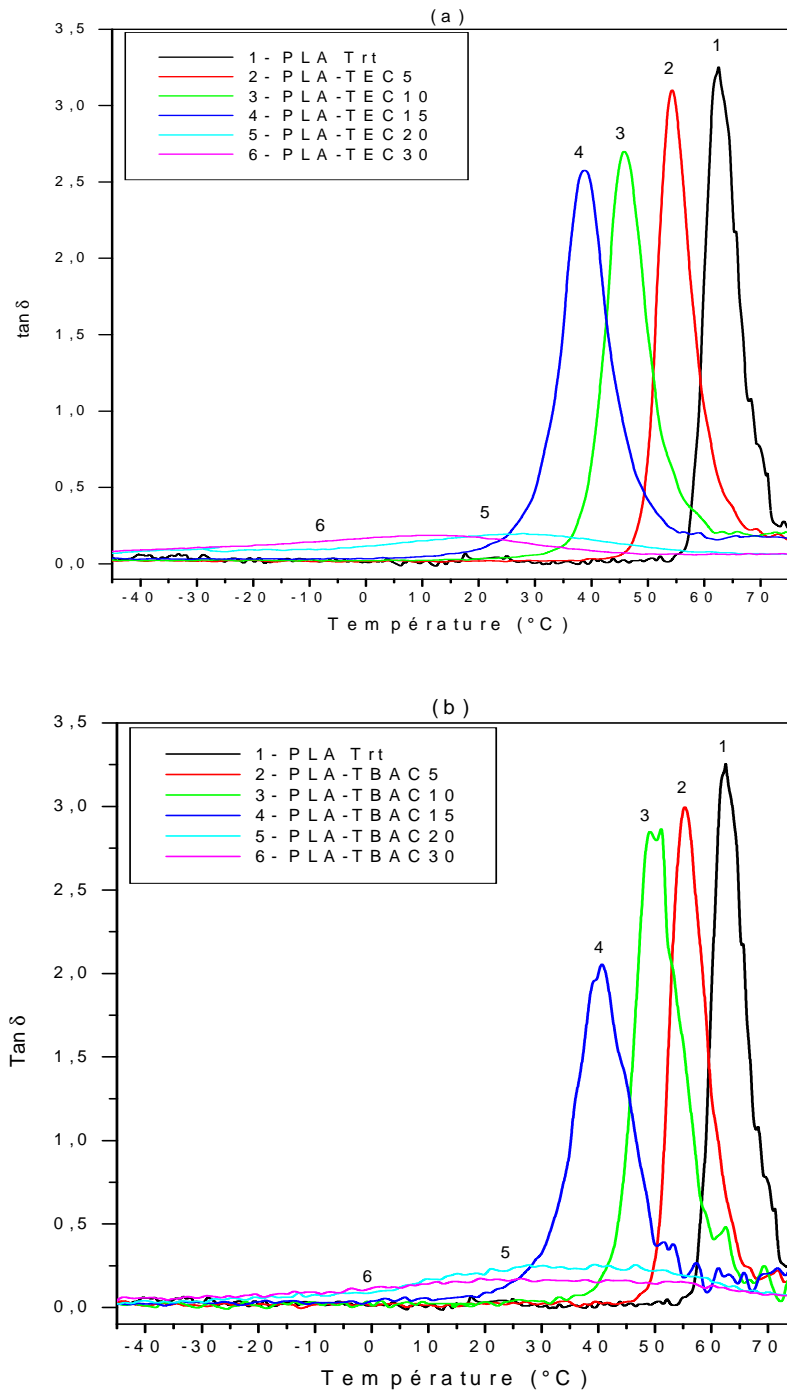
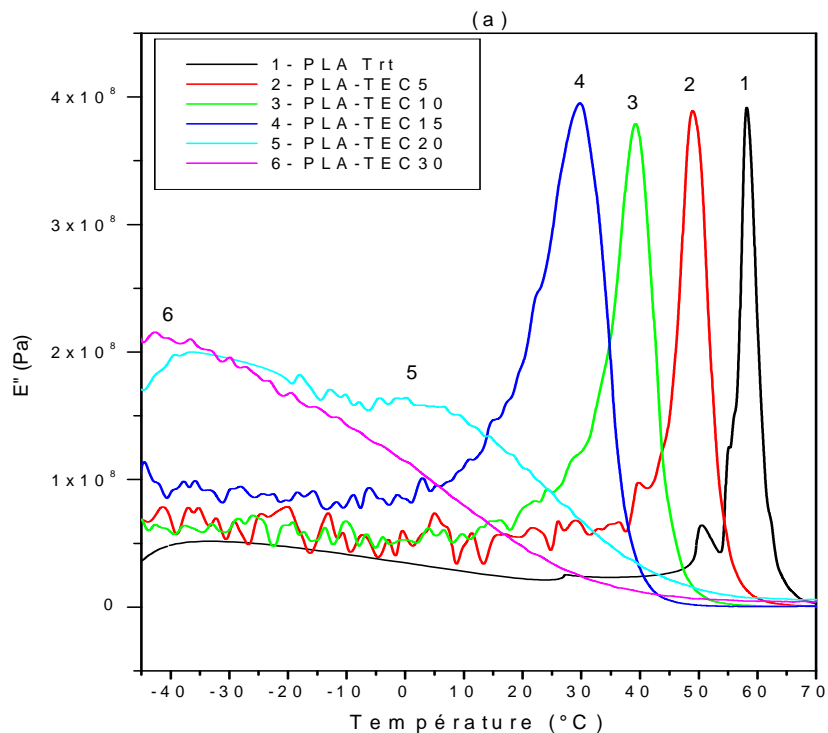


Figure IV-3. Tangente de l'angle de perte du PLA traité et du PLA plastifié, (a) - PLA/TEC, (b) - PLA/TBAC.

Chapitre IV. Résultats et Discussions

Le module de perte (E'') en fonction de la température dans la figure IV-4 fournit des informations sur la dispersion et la distribution des plastifiants dans la phase amorphe du PLA. La présence des pics supplémentaires à basses températures dans le PLA plastifié suggère la formation des phases riche en plastifiant. Par ailleurs, un élargissement de la largeur des pics remarquables à 20 et 30% pour PLA/citrates (TEC et TBAC), relèvent la transition vitreuse, est due à un gradient de concentration du plastifiant dans ces mélanges du PLA [2]. Nous pouvons également noter que l'aire du pic de E'' , liée à l'énergie nécessaire pour activer les mobilités moléculaires au sein du matériau, est différente suivant les compositions. Il semble donc que les mobilités moléculaires au sein du PLA plastifié sont plus facilement activables que celles au sein du PLA seul. Dans leurs travaux sur les phénomènes de mobilité moléculaire, David et col. [3] ont montré que la coopérativité augmentait avec la diminution du désordre et donc que l'énergie nécessaire à l'activation des mobilités moléculaires d'un matériau diminue avec l'augmentation de l'ordre de celui-ci, ce qui est en accord avec le résultat précédent. Les plastifiants entraînent donc des modifications locales de la structure du PLA.



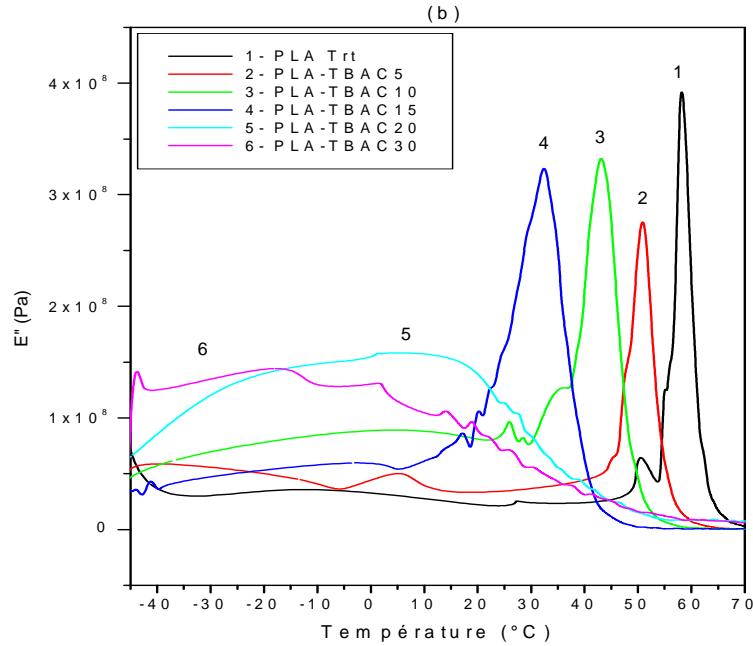


Figure IV-4. Module de perte E'' du PLA traité et du PLA plastifié, (a) - PLA/TEC, (b) - PLA/TBAC.

Le tableau IV-1 récapitule les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g) et la zone de T_g (FWHM) des formulations plastifiées pour les différentes compositions. La zone de T_g où FWHM est définie par la largeur de la moitié du pic de transition tirée des courbes du module de perte (E''). La zone de T_g ou FWHM nous renseigne sur la miscibilité des plastifiants dans les différentes formulations. Plus la zone de T_g est petite plus la miscibilité est meilleure.

Tableau IV-1. Les valeurs de T_g et de la zone de T_g (FWHM) tirée des courbes de la tangente de l'angle de perte $\tan(\delta)$.

Components	T_g (°C)	FWHM
PLA Trt	62	6,5
PLA-TEC5	54	6,8
PLA-TEC10	46	7,9
PLA-TEC15	38	8,7
PLA-TEC20	31	18,0
PLA-TEC30	17	20,8
PLA-TBAC5	55	7,0
PLA-TBAC10	50	9,2
PLA-TBAC15	40	10,6
PLA-TBAC20	35	51,2
PLA-TBAC30	27	61,5

IV-2. Caractérisation structurale

IV-2-1. Spectroscopie UV-Visible

La figure IV-5 ((a) et (b)) représente les spectres UV-Visible des formulations de PLA plastifiées par TEC et TBAC respectivement. Les spectres UV-Visible indiquent clairement que quelque soit le taux de plastifiant, l'allure générale de tous les spectres obtenus est identique. Tous les spectres des formulations de PLA plastifié obtenus permettent d'observer que tous les maximums d'absorbance se situent entre environ 204–232 nm. Les deux plastifiants (TEC et TBAC) n'ont pas d'effet sur le changement de la coloration des films.

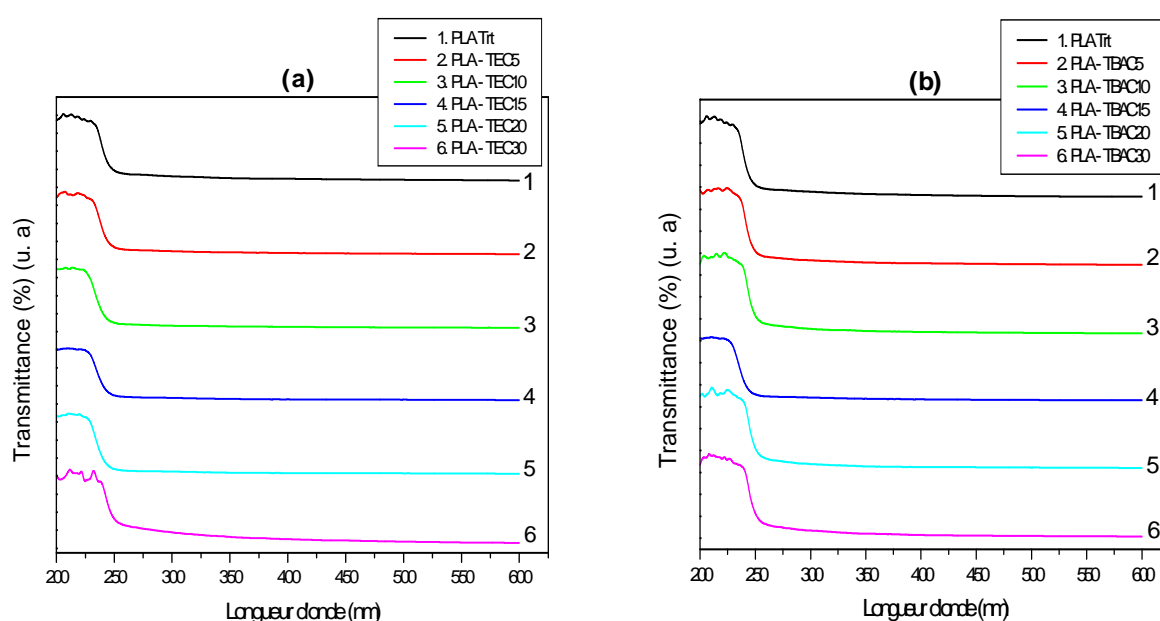


Figure IV-5. Spectres UV-Visible des formulations de PLA traité et PLA plastifiée avec; (a)- TEC, (b) - TBAC.

IV-2-2. Mesure de l'opacité

La transparence des matériaux est très importante dans les emballages alimentaires [4,5], car elle permet aux consommateurs d'inspecter un produit avant de l'acheter, et les produits avec un aspect attrayant peuvent être mieux présentés par les vendeurs. L'opacité des films du PLA traité et plastifié avec TEC et TBAC aux différentes concentrations est montrée dans la figure IV-6 (a) et (b), respectivement. Les valeurs élevées de l'opacité indiquent que les films étaient moins transparent. Comme le montre la figure IV-6, la valeur d'opacité des films du PLA plastifié avec des esters de citrate (TEC ou TBAC) était légèrement inférieure à

celle des films du PLA traité. Ce fut peut-être dû à l'augmentation du volume libre résultant de la plus grande mobilité des chaînes PLA et à la diminution de la cristallinité. Pour les esters de citrate, faisant varier la concentration et le type de plastifiant n'a pas modifié de façon significative l'opacité. Ce comportement est en accord avec les observations rapportées par Shirai et col. [6]. L'incorporation d'esters de citrate a diminué la transparence des films du PLA plastifié dans une certaine mesure.

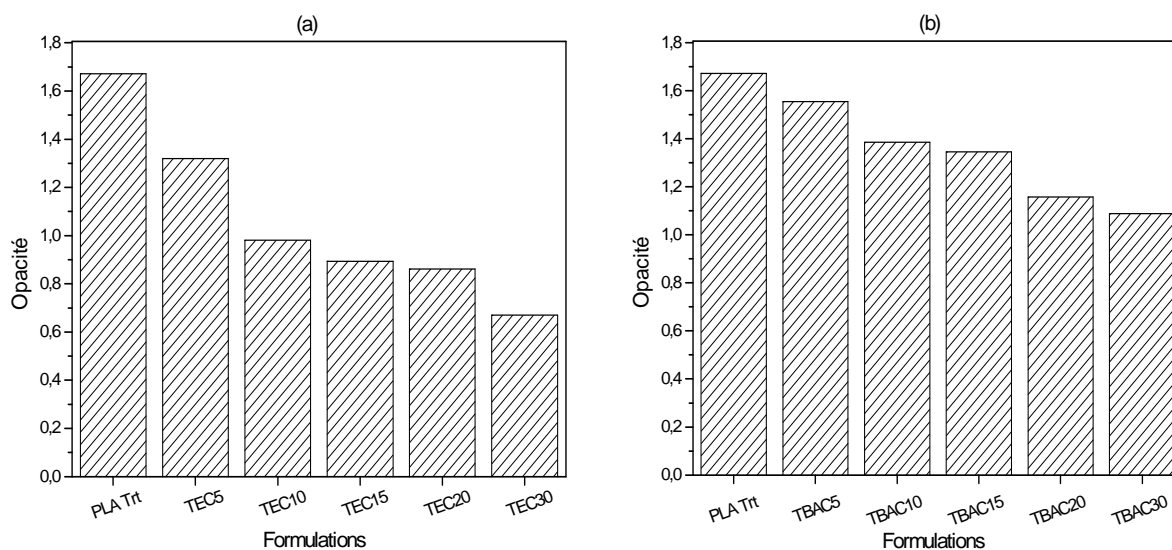


Figure IV-6. Variation de l'opacité du PLA traité et plastifié aux différentes concentrations avec: (a) –TEC, (b) –TBAC.

IV-2-3. Diffraction des rayons X

Dans le but d'observer les modifications de la cristallinité des films induites par la plastification, la diffraction des rayons X est utilisée. D'après la figure IV-7, le PLA seul présente une diffraction forte à $16,7^\circ$ assigné à la phase cristalline α [7], qui confirme que le PLA n'avait pas de polymorphe de transition cristalline, ce qui est compatible avec les résultats de l'infrarouge à transformée de Fourier. Ainsi, le PLA seul et divers mélanges avaient la même structure cristalline [8]. Les diffractions des pics correspondant au PLA plastifié sont légèrement décalées avec l'augmentation de la teneur en TEC et en TBAC et un décalage plus important pour la composition PLA-TEC30 ou TBAC (cristallinité totale). Ce indique que l'incorporation du plastifiant accélère la cristallisation du PLA, même résultat indiqué par DSC. Ceci est expliqué par Miyajima et col. [9], Li et col. [10]. Que la dégradation du PLA amorphe pouvait augmenter la cristallinité en raison de la production de

PLA avec un poids moléculaire plus faible et de plus courte chaîne, qui est plus mobile et plus sensible à cristalliser que les plus longues.

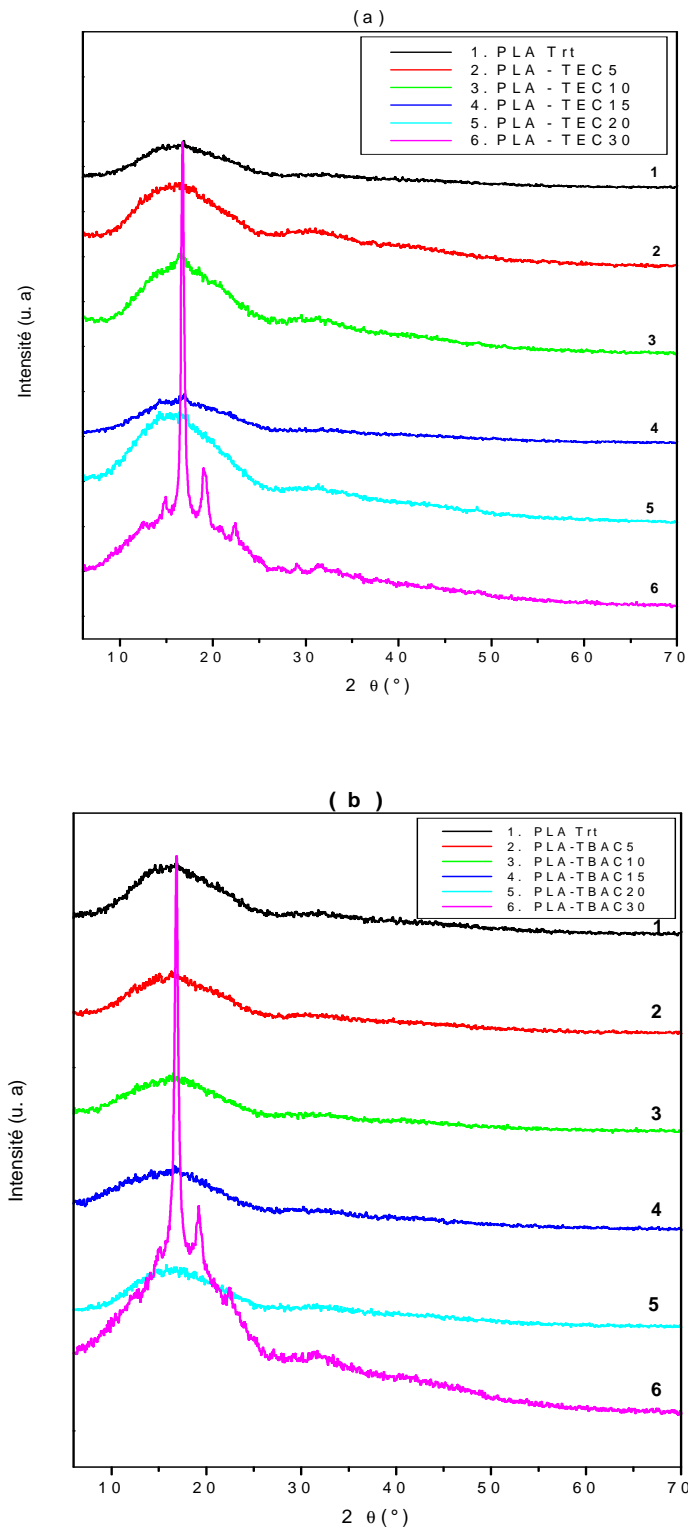


Figure IV-7. Spectres de diffraction des rayons X du PLA traité et du PLA plastifié avec ; (a) – TEC, (b) - TBAC.

IV-2-4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie (IRTF) des films de PLA plastifié par TEC et TBAC obtenue est présentée sur la figure IV-8 (a) et (b) respectivement. On distingue trois bandes d'absorption à 2992 cm^{-1} , 2944 cm^{-1} et 3509 cm^{-1} correspondant des liaisons (O - H) aliphatique (doublet), et les vibrations de valence O-H ont été trouvés dans les spectres du PLA traité et plastifié à 3661 cm^{-1} , 3509 cm^{-1} et à 3658 cm^{-1} , 3507 cm^{-1} avec TEC et TBAC, respectivement. Le pic à 1757 cm^{-1} représente la vibration de valence de C=O du ester aliphatique [11,12]. La diminution de l'intensité des pics de deux bandes d'absorption centré à 955 cm^{-1} et à 868 cm^{-1} correspondant aux mouvements de C-O [13] et de C-C [14] valence des vibrations, respectivement, avec l'addition de 30% de TEC ou TBAC et la réduction de l'intensité de pic à 1450 cm^{-1} . Les bandes d'absorption correspondent à $-\text{CH}_3$ étirant la vibration du PLA et des molécules d'ester de citrate et réduit en tant que leur contenu augmente [15]. Les spectres d'IRTF du PLA plastifié indiquent qu'il y a quelques interactions moléculaires entre le PLA et les citrates. L'interaction entre le PLA et les citrates peut être attribuée une liaison possible d'hydrogène qui se produit entre le groupe de C=O dans TEC et la petite quantité de groupes terminaux d'hydroxyle dans la chaîne principale de PLA [16]. Le spectre d'IR du PLA traité soutient cette réclamation et représente de pic à 2992 cm^{-1} , 2944 cm^{-1} qui correspond à la valence de groupe d'hydroxyle. Avec l'augmentation du contenu des citrates, l'intensité du pic à 1453 cm^{-1} , 2992 cm^{-1} , 2944 cm^{-1} et 2881 cm^{-1} et l'intensité du pic à 1458 cm^{-1} , 2997 cm^{-1} , 2947 cm^{-1} et à 2889 cm^{-1} dans le spectre du PLA plastifié avec TEC et TBAC, respectivement, correspondant au PLA, diminué jusqu' à la disparition. L'intensité de pic O-H a augmenté légèrement avec l'addition du TEC. Cependant, les petits groupes d'hydroxyle (O-H) dans le mélange pourrait être attribué aux groupes terminaux possibles d'hydroxyle dans la chaîne principale de PLA, qui a été libérée pendant l'interaction entre le PLA et TEC [17], excepté l'apparence de TBAC que n'importe quelle fonction capable de créer la liaison d'hydrogène avec PLA. Figure IV-9 montre l'interaction moléculaire proposée.

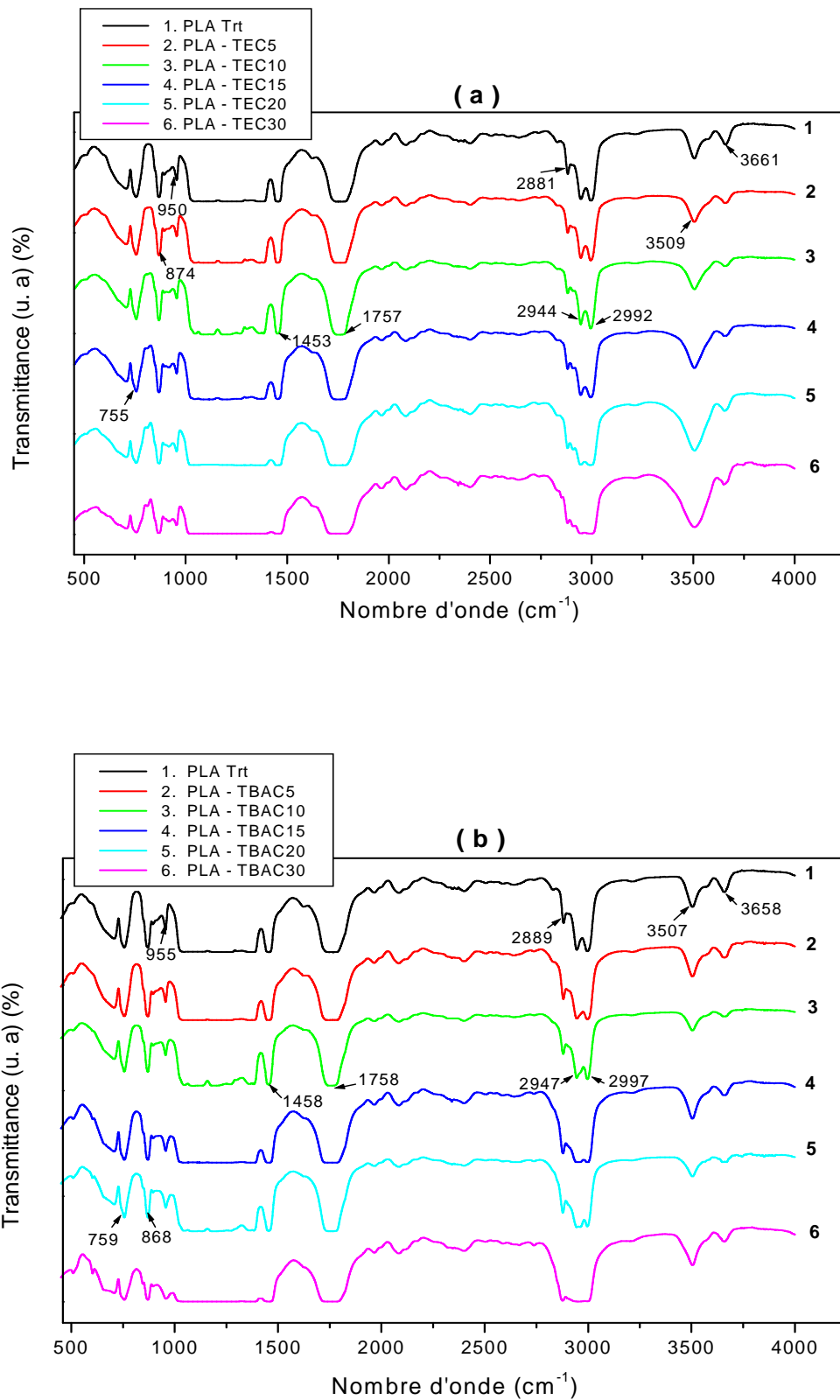


Figure IV-8. Spectroscopie IRTF des films du PLA traité et du PLA plastifié par; (a) – TEC, (b) – TBAC.

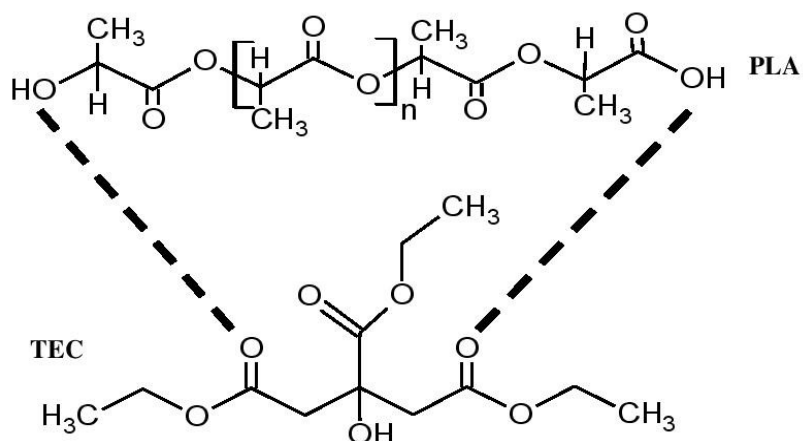


Figure IV-9. Site d'interaction possible entre le PLA et TEC.

Les pics à 755 cm^{-1} et à 874 cm^{-1} correspondent à la phase cristalline et à la phase amorphe, respectivement. Ils indiquent que le PLA plastifié par TEC et TBAC, possède une morphologie semi-cristalline [15].

Se référant au spectre IR, comme indiqué dans la figure IV-10. La chaîne moléculaire de triéthyle citrate (TEC) se compose de liaison O-H (3497 cm^{-1}), liaison C-H (2939 et 2907 cm^{-1}), liaison C = O (1734 cm^{-1}), Bande C-O- de l'ester à (1190 et 1027 cm^{-1}), -CH₃ (2985 cm^{-1}), et la liaison C-CH₃ (1468 , 1374 et 1302 cm^{-1}).

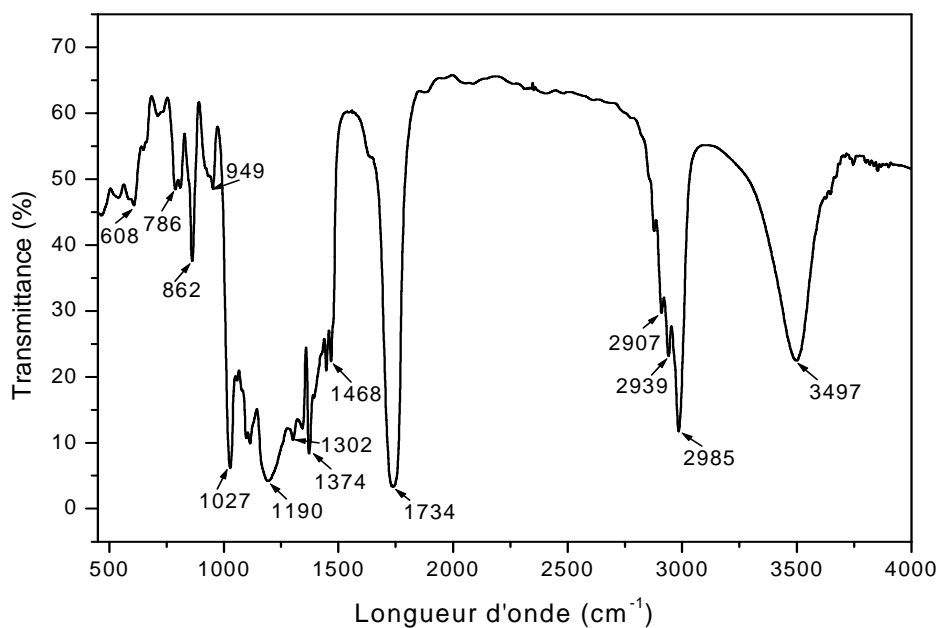


Figure IV-10. Spectre IRTF de triéthyle citrate (TEC).

Se référant au spectre IR, comme indiqué dans la figure IV-11. La chaîne moléculaire de TBAC se compose de liaison O-H (3467 cm^{-1}) liaison C-H (2964 , 2939 et 2877 cm^{-1}), liaison C = O (1743 cm^{-1}), Bande C-O- à (1064 cm^{-1}).

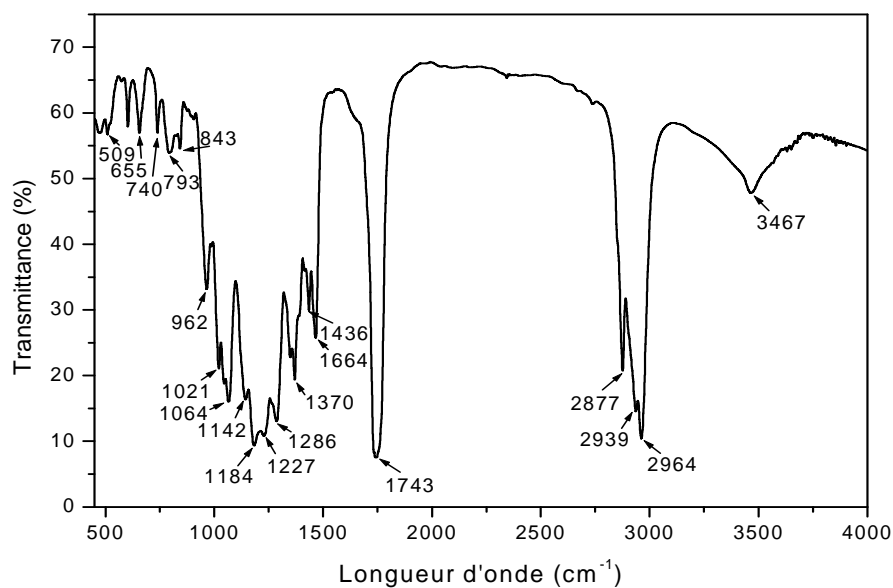


Figure IV-11. Spectre IRTF de tributyle acétyle citrate (TBAC).

IV-3. Caractérisation thermique

IV-3-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Nous nous intéresserons tout d'abord à caractériser le comportement thermique et la cristallisation du PLA commercial (2002D). La figure IV-12 représente les thermogrammes d'un granulé de PLA 2002D tel que reçu, et du PLA traité sur le mélangeur interne (plastographe Brabender) dans les mêmes conductions de transformation de toutes les formulations à savoir : Température 190°C pendant 7 minutes.

Concernant le granulé du PLA 2002D traité dans plastographe brabender, on note la présence d'un saut de capacité calorifique vers 60°C caractéristique de la température de transition vitreuse du matériau. Une transition endothermique s'étalant de 120°C à 160°C avec un maximum du pic à 150°C est ensuite observée. Cette dernière est correspondante à la fusion des cristaux de PLA indiquant que le granulé fourni est initialement semi-cristallin. Dans le cas du film élaboré par le Brabender et la presse, on peut noter que la température de transition vitreuse du matériau se situe aussi vers 60°C. De plus, une faible transition exothermique, qui peut être liée à la cristallisation, est observée vers 120°C. Celle-ci est suivie d'un faible pic endothermique qui correspond à la fusion des cristaux. Le calcul du taux de cristallinité montre que les films du PLA ainsi élaborés sont quasiment amorphes ($X_c=0,45\%$). La figure IV-12 illustre les thermogrammes DSC du PLA traité dans le plastographe brabender et du PLA plastifié par le TEC et TBAC. Les différents paramètres DSC sont résumés dans le tableau IV-2.

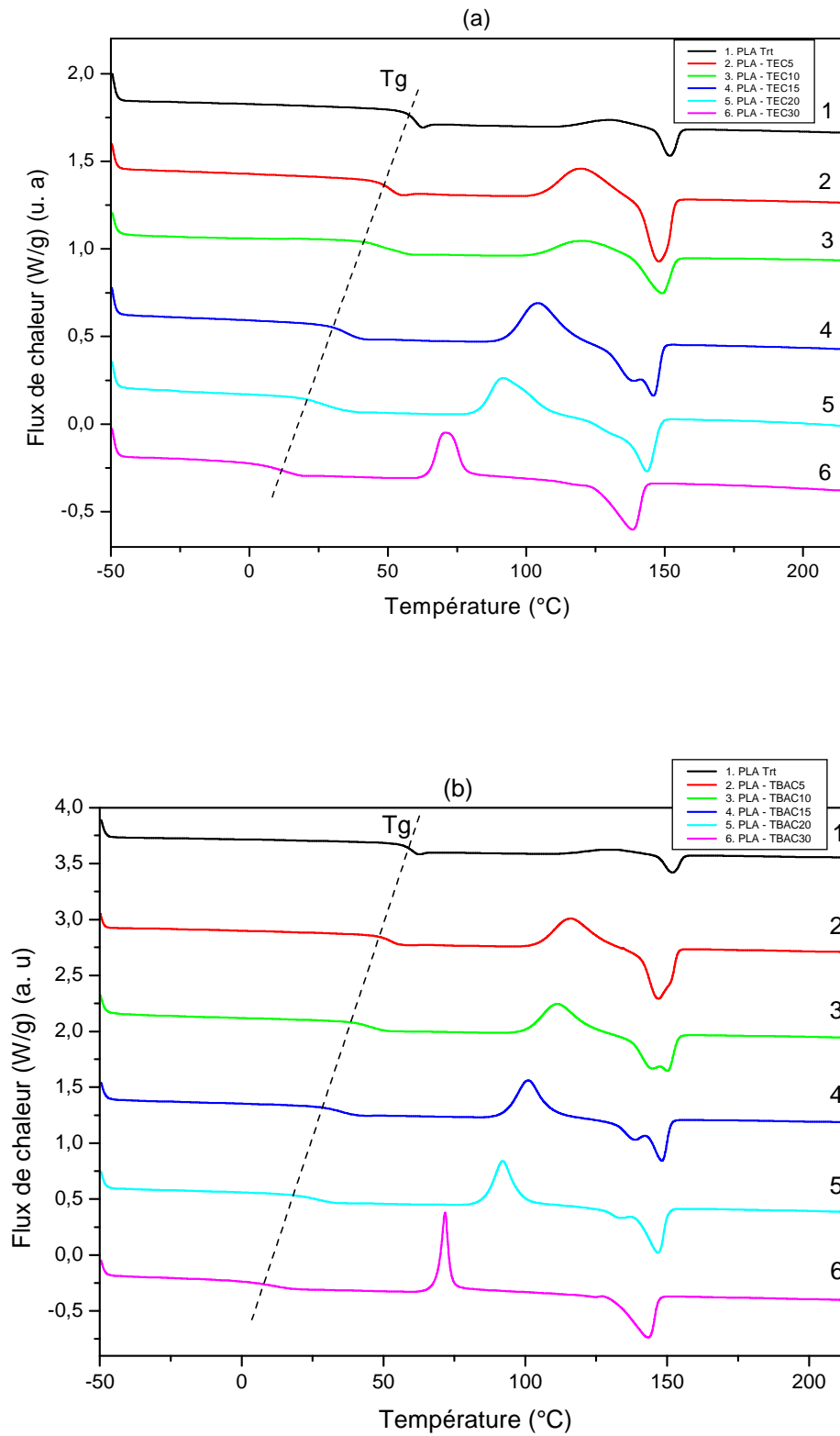


Figure IV-12. Thermogrammes du PLA traité et PLA plastifié par; (a) – TEC, (b) – TBAC.

Les températures de transition vitreuse T_g étaient inférieures à celle du PLA traité qui est présenté dans la figure IV-13. La T_g est passée de 60°C à 12°C pour le PLA/TEC (70/30), et pour le PLA/TBAC la T_g est passée de 60°C à 10°C pour (70/30). Cette baisse de T_g est une bonne indication de l'étendu de la plastification par les citrates. Labresque et col. [18] ont étudié l'effet des plastifiants sur les propriétés thermiques du PLA. Ils ont constaté que tous les plastifiants étaient miscibles avec le PLA. La raison de la bonne solubilité du PLA plastifié avec citrate est due aux interactions polaires entre les groupes d'ester du PLA et le plastifiant [8].

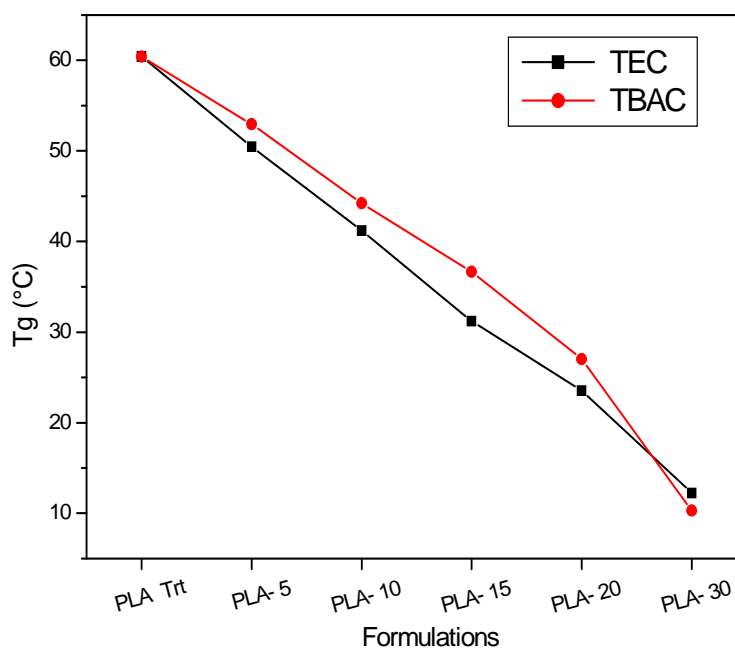


Figure IV-13. Variation de la température de transition vitreuse (T_g) de PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.

La figure IV-14 présente la température de cristallinité (T_{cc}) de PLA traité et PLA plastifié avec les citrates, la T_{cc} est diminuée par l'ajout des citrates (TEC et TBAC), elle est passée de 132°C à 70°C pour le PLA/TEC, et de 116°C à 72°C pour le PLA/TBAC à 30%. Etant donné que les mélanges sont préparés dans les mêmes conditions, ce qui suggère que les citrates améliorent la capacité de cristallisation du PLA, Il est évident que la température de cristallinité diminue en parallèle avec la diminution de la T_g . C'est due à l'augmentation de la mobilité segmentaire des chaînes du PLA par la plastification [19-21].

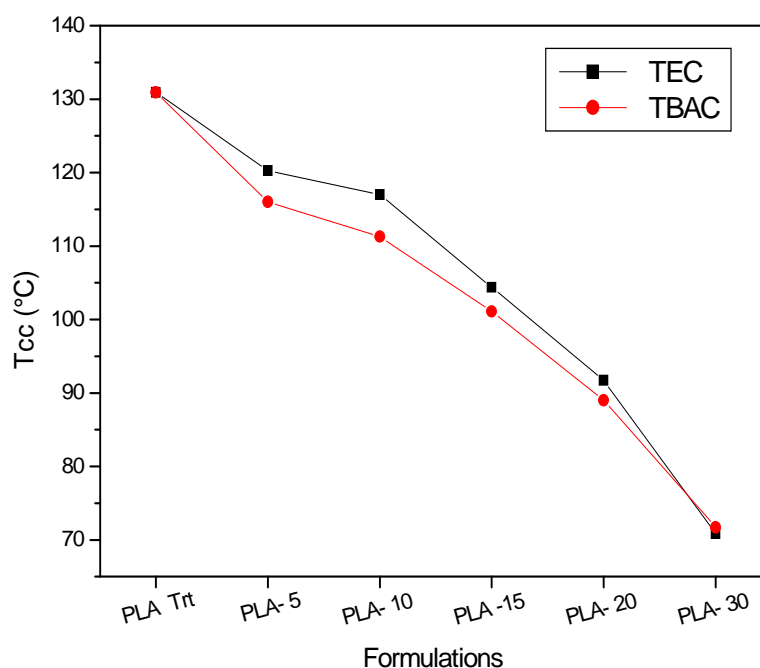


Figure IV-14. Variation de la température de cristallisation (T_{cc}) de PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.

Selon le tableau IV-2, le PLA plastifié montre bien des enthalpies de fusion supérieures que celui du PLA seul. Indiquant ainsi une plus grande cristallinité. Cette augmentation indique que la cristallisation du PLA devient plus facile avec la mobilité des chaînes induite par les citrates (TEC et TBAC).

La figure IV-15 donnant la variation du taux de cristallinité des différentes formulations réalisées. Le taux de cristallinité du PLA plastifié est plus élevé que celui du PLA traité. Pour le PLA/TEC, la plus grande cristallinité est observée à (70/30) pour une valeur de 7,49%, et un taux de 9,73% pour le PLA/TBAC (70/30). Cette augmentation indique que la cristallisation du PLA devient plus facile avec la mobilité des chaînes provoquée par les citrates. La cristallinité est aussi influencée par la température de transition vitreuse au cours de malaxage dans le Brabender et aussi lors de l'obtention des films dans la presse.

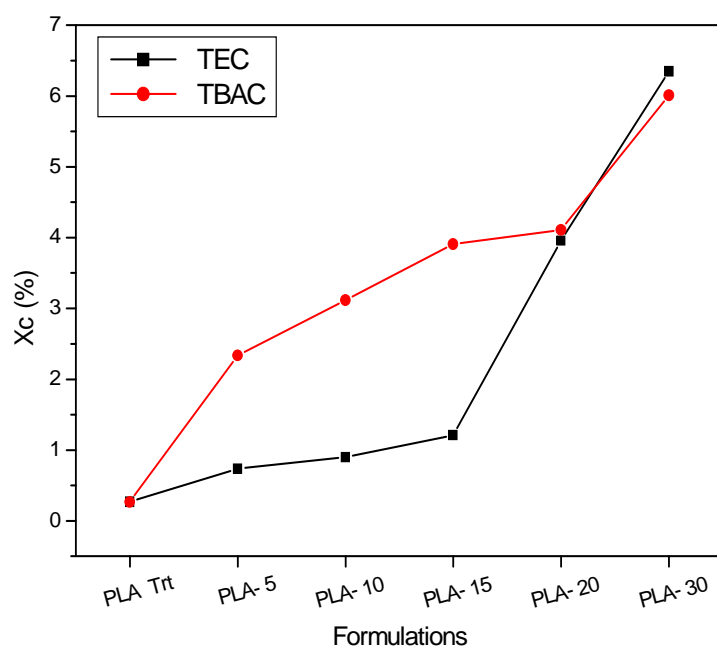


Figure IV-15. Variation du taux de cristallinité (X_c) de PLA traité et PLA plastifié avec ; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.

Tableau IV-2. Les différents paramètres obtenus de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PLA traité et du PLA plastifié par les citrates (TEC et TBAC).

Compositions	T_g (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	X_c (%)
PLA Trt	60	4,937	132	4,517	152	0,45
PLA – TEC5	50	16,12	121	18,43	149	2,61
PLA – TEC10	41	9,640	119	12,42	148	3,32
PLA – TEC15	31	20,19	104	23,23	146	3,84
PLA – TEC20	23	18,52	91	22,90	143	5,88
PLA – TEC30	12	10,95	70	15,83	138	7,49
PLA – TBAC5	53	20,07	116	21,27	147	1,35
PLA – TBAC10	44	20,77	111	23,02	150	2,68
PLA – TBAC15	36	23,68	101	20,97	148	3,42
PLA – TBAC20	27	19,61	92	22,86	147	4,36
PLA – TBAC30	10	13,90	72	20,24	143	9,73

Notons par :

T_g : Température de transition vitreuse.

T_c : Température de cristallisation.

T_f : Température de fusion.

ΔH_f : Enthalpie de fusion.

X_c (%) : Taux de cristallisation.

IV-3-2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une approche efficace pour l'évaluation de la stabilité thermique du matériau polymère. Figure IV-16 (a) et (b) regroupent les courbes TG et DTG du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC respectivement.

La température de décomposition initiale de PLA plastifié avec différentes concentrations des esters de citrate est inférieure à celui du PLA pur. Alors que la cinétique de dégradation montre que le PLA plastifié est stable dans l'intervalle d'intérêt (130°C). Cependant, la température de décomposition initiale de PLA décale systématiquement à une température plus basse lorsque les citrates sont ajoutés. Ce déplacement est globalement plus important lorsque la quantité de plastifiant est plus élevée. Par exemple, un décalage de 295°C à 141°C et à 146°C est observé pour la température de décomposition initiale de la PLA plastifié avec 30% de TEC et TBAC respectivement. La température de décomposition initiale (T_i), Température de 5% et 50% de perte de masse ($T_{5\%}$) et ($T_{50\%}$), respectivement, et les températures du taux de décomposition maximale (T_{max}) de PLA traité et plastifié sont présentées dans le tableau IV-3. L'augmentation de la concentration de TEC et TBAC, $T_{5\%}$ et $T_{50\%}$ sont décalées vers des valeurs plus faibles. Il est également observé une augmentation du T_{max} de PLA avec l'augmentation de la teneur en TEC, indiquant que le rôle de TEC dans la promotion de la résistance thermique du PLA [22].

La T_{max} du PLA plastifié avec TBAC est inférieure à la PLA pur. La présence de groupes hydroxyle terminaux dans les chaînes oligomères du PLA a été jugé essentielle pour la dégradation, l'ouverture de la scission de chaîne est de diminuer la stabilité thermique [23, 24]. L'intervalle de la température entre 284 et 335°C correspond à l'évaporation des composants des plastifiants, c'est le point d'ébullition de TEC et TBAC est de 127°C et 173°C respectivement, ils apparaissent clairement dans les DTG du PLA plastifié avec 30% de TEC ou TBAC.

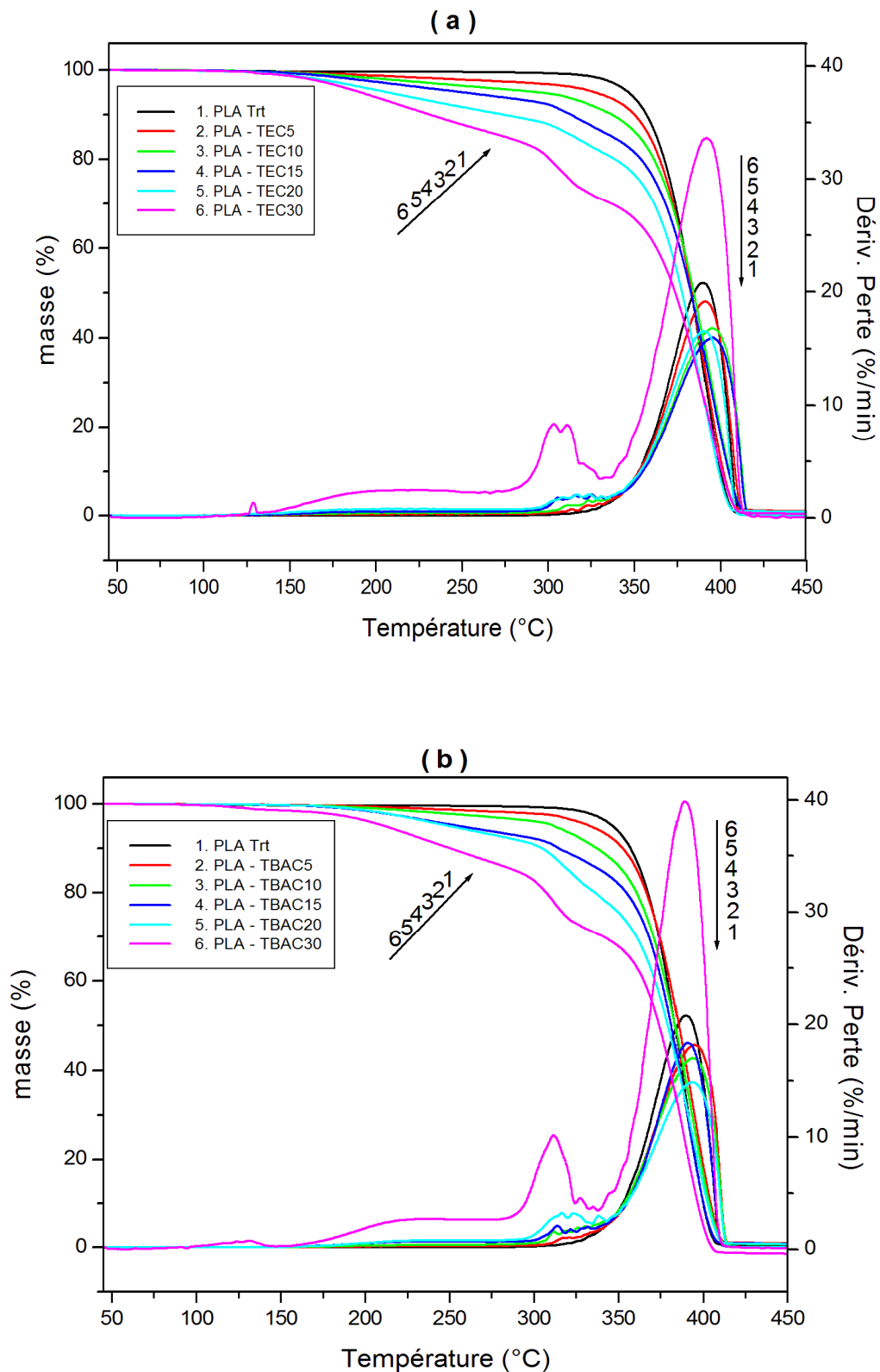


Figure IV-16. TG/DTG de PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.

Chapitre IV. Résultats et Discussions

Tableau IV-3. Les valeurs de L'ATG de PLA traité et PLA plastifié avec TEC et TBAC aux différentes concentrations.

Composition	T _i (°C)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{max} (°C)
PLA Traité	295	349	383	390
PLA-TEC5	247	331	383	391
PLA-TEC10	206	303	384	395
PLA-TEC15	172	259	383	395
PLA-TEC20	156	211	378	392
PLA-TEC30	141	193	374	391
PLA-TBAC5	270	335	385	395
PLA-TBAC10	214	313	383	393
PLA-TBAC15	175	260	381	391
PLA-TBAC20	162	254	379	394
PLA-TBAC30	146	214	374	390

IV-4. Perte de plastifiant par évaporation dans l'étuve

La figure IV-17 montre l'évolution de la perte de plastifiant dans l'étuve à 100°C et à 135°C pendant 800 minutes des films de PLA traité et de PLA plastifié avec les citrates (TEC et TBAC) aux différentes concentrations. La perte de plastifiant augmente avec le temps d'exposition et à 100°C est inférieure à 135°C. Zang et Sun ont également constaté que la température élevée favorise la migration des plastifiants [25]. Les esters citriques (TEC et TBAC) s'évaporent hors de PLA à température élevée. Perte de masse de plastifiant était directement proportionnelle à la température et la concentration du plastifiant dans le PLA plastifié. Des températures plus élevées facilitent la migration de plastifiant par rapport aux températures plus basses. Le taux de perte de masse à 135°C est la plus élevée à 400 min pour tous les échantillons. Après 800 min tous les esters de citrate migrent et tous les échantillons montrent peu de changement de couleur à 100°C et 135°C. Le changement de couleur peut être une preuve de l'augmentation de la cristallinité du PLA et / ou de la dégradation thermique. Les échantillons de PLA plastifié avec TEC et TBAC sont transparents et incolores, mais après exposition, ils deviennent opaques. Il peut être conclu que le changement de degré de cristallinité est la raison principale. Après 800 minutes à 135°C l'effet de la migration est plus visibles et les échantillons sont fissurés et brisés (surtout PLA plastifié). Le changement de la couleur de tous les échantillons est également plus prononcé.

Chapitre IV. Résultats et Discussions

En cas de perte de plastifiant la flexibilité est réduite, c'est à dire les échantillons deviennent plus rigides et cassantes.

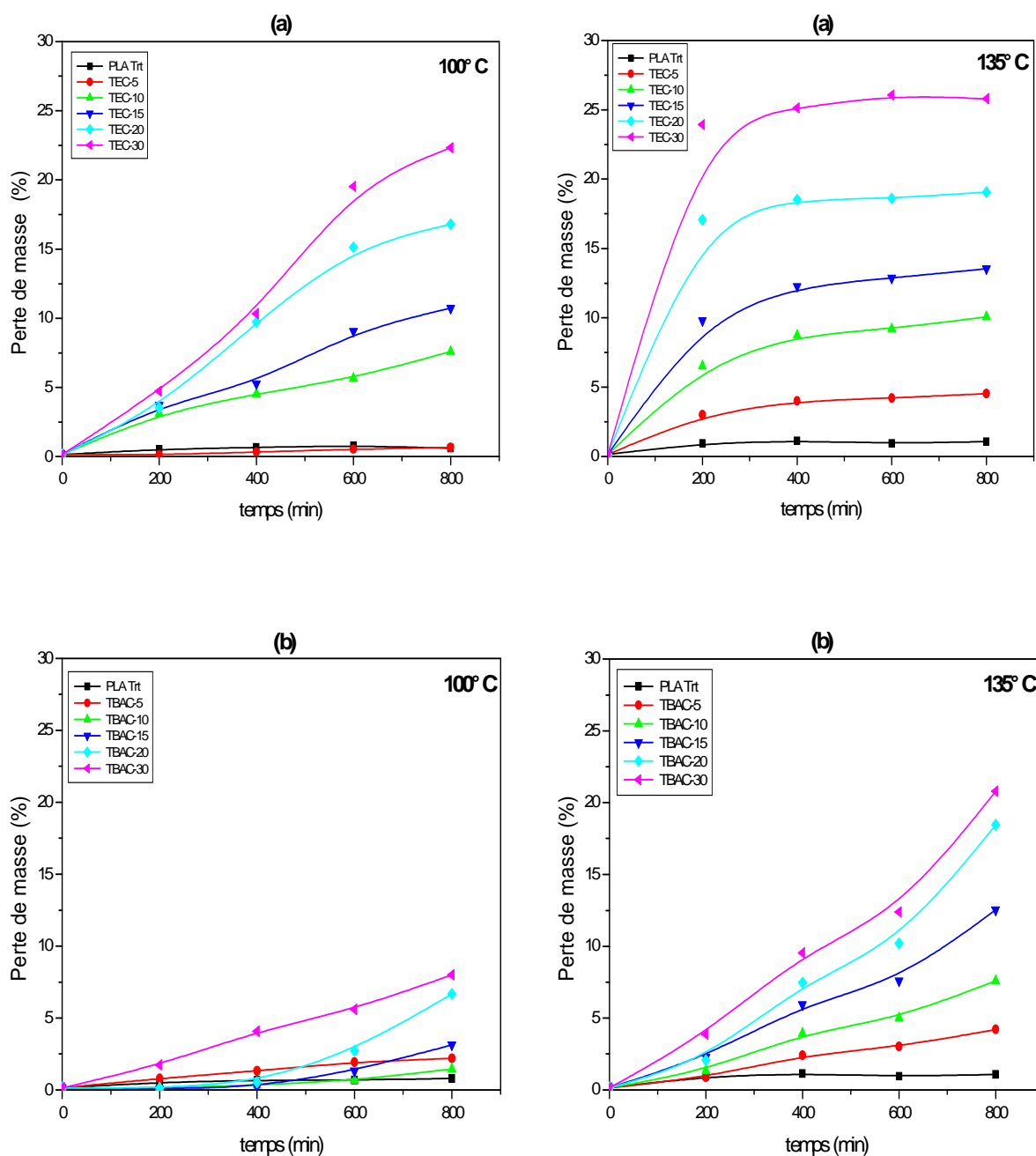


Figure IV- 17. Evolution de la perte de plastifiant dans l'étuve à 100°C et à 135°C pendant 800 minute du PLA traité et PLA plastifié avec; (a) – TEC, (b) – TBAC aux différentes concentrations.

IV-5. Caractérisation mécanique (Test de traction)

Sur la figure IV-18 l'échantillon du PLA traité exhibe une contrainte à la rupture d'environ 41 MPa. L'addition de 30% de citrate (TEC ou TBAC) provoque une diminution de la contrainte à la rupture pour le PLA/TEC et pour le PLA/TBAC à environ 8 MPa et 7 MPa respectivement.

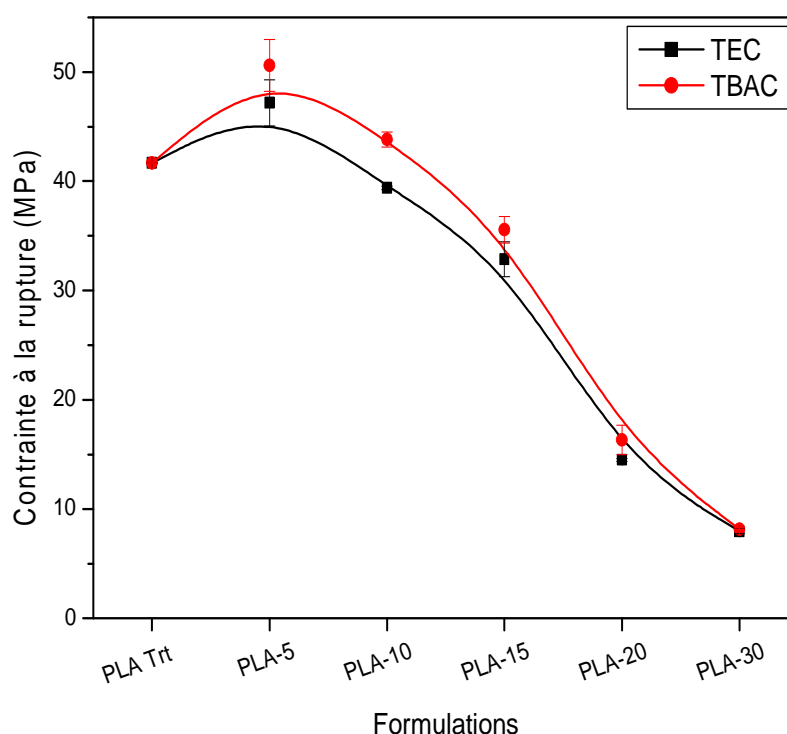


Figure IV-18. Contrainte à la rupture du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC.

La figure IV-19 montre la déformation à la rupture du PLA traité en fonction de la teneur de citrate (TEC ou TBAC) dans le mélange. PLA traité présente une déformation à la rupture d'une valeur de 5%. Cette valeur augmente avec l'addition de citrate. Notons qu'à partir de 15%, le plastifiant du type TBAC présente des valeurs supérieures par rapport au TEC. Ces résultats sont en relation avec T_g ou $Tan(\delta)$ tirée du DSC et DMA respectivement.

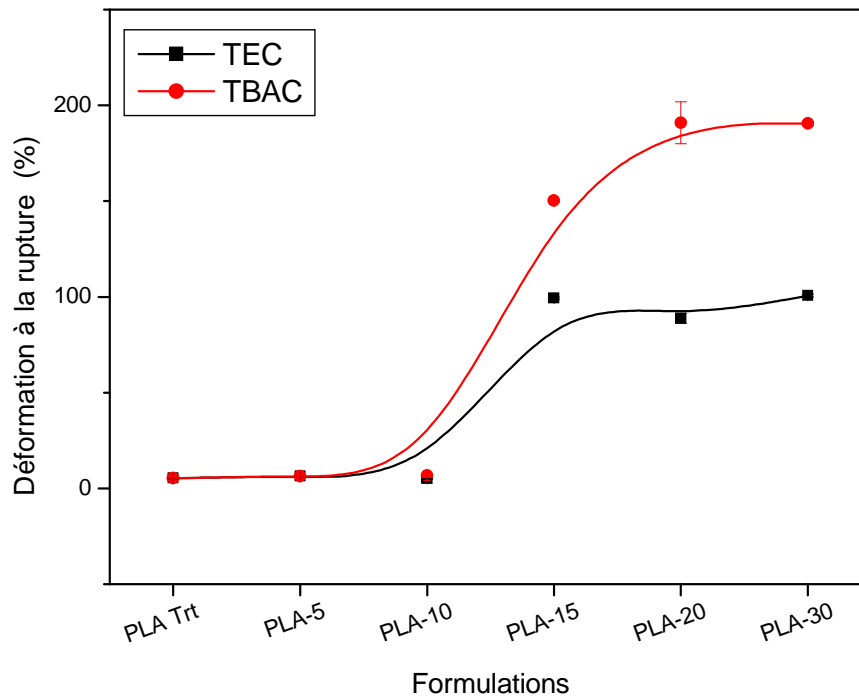


Figure IV-19. Déformation à la rupture du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC.

La mesure du module de Young (E) est la méthode commune pour déterminer la rigidité à 5 % d'allongement [26]. La figure IV-20 montre la courbe de variation du module de Young (E) du PLA traité et PLA plastifié avec TEC et TBAC. Le PLA traité présente une valeur de E de 1595 MPa. L'incorporation du plastifiant (TEC ou TBAC) provoque une diminution de E . Il est évident que l'augmentation de la teneur des citrates (TEC ou TBAC) de 5 à 30% conduit à une diminution de la valeur de E de 1267 à 30 MPa pour le TEC et de 1203 à 38 MPa pour le TBAC respectivement.

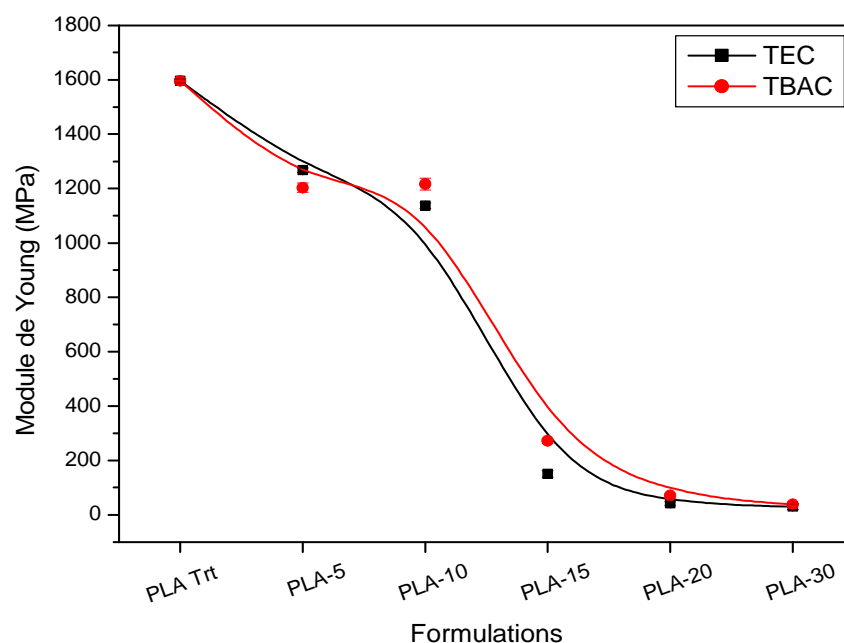


Figure IV-20. Module de Young (E) du PLA traité et plastifié par TEC et TBAC.

IV-6. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie de surface des éprouvettes fracturées et qualitativement visualisées par l'état de dispersion des citrates (TEC et TBAC) dans le PLA. La figure IV-21 affiche les micrographies de surface après fracture du PLA traité et plastifié avec TEC et TBAC. La surface de fracture du PLA est représentée dans la figure IV-21 (a), qui exhibe la surface de la rupture correspondant à la nature fragile (cassante) de PLA [27]. La présence de 10% de TBAC influence de manière significative les changements structurels morphologiques du mélange, comme le montre la figure IV-21 (b).

La figure IV-21 (c), (d) et (e) montre la surface du mélange de 15 et 20% des citrates (TEC et TBAC). Il y avait plus de fibrilles et de la rugosité de la surface par rapport à l'échantillon sans plastifiant. Cela a prouvé que les citrates ont été également dispersés dans la matrice PLA, qui a fait l'échantillon un peu plus ductile. Lorsque le contenu des citrates était supérieure à 20%, les petites cavités et des formes rondes blanches de TEC ou TBAC ont été observées dans la figure IV-21 (c) et (e). Les formes rondes blanches ont montré une large distribution à 20% en poids de la teneur en TEC ou TBAC. La répartition des formes rondes blanches augmente (comme représenté sur la figure IV-21 (e)) avec l'augmentation de la

Chapitre IV. Résultats et Discussions

teneur en TEC (30% en poids). En outre, l'échantillon contenant 30% en poids de la teneur en TEC a également montré une surface de fracture lisse indiquant que les surfaces sont distinguées d'une fracture ductile, et la présence d'une seule phase, ceci résulte des interactions entre la phase du PLA et celle du TEC. Ces résultats sont en accord avec celles de la DSC qui indiquent la présence d'une seule transition vitreuse, ces deux résultats confirment la miscibilité du PLA avec le TEC et TBAC.

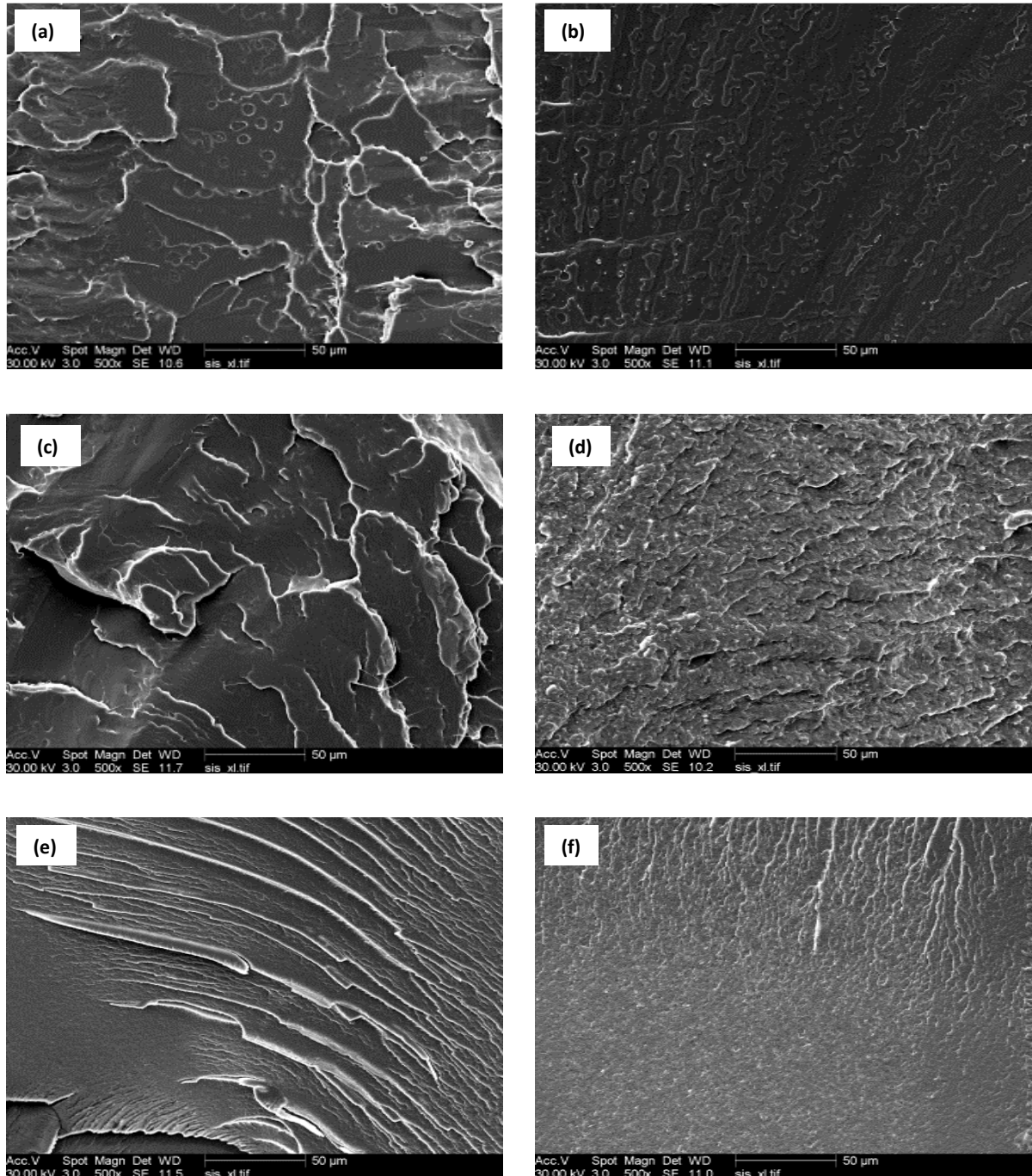


Figure IV-21. Micrographes MEB des films du : a)- PLA traité, b)- TBAC-10, c)- TBAC-20, d)- TBAC-30, e)- TEC-20, f)- TEC-30 (échelle 50µm).

Références bibliographiques

- [1] K. Sungsanit, N. Kao, S. N. Bhattacharya, S. Pivsaart. Physical and rheological properties of plasticized linear and branched PLA. *Rheology Journal*, 22, 187-195, **2010**.
- [2] F. Hassouna, J-M. Raquez, F. Addiego, P. Dubois, V. Toniazzo, D. Ruch, New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly (ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion, *European Polymer Journal*, 47, 2134-2144, **2011**.
- [3] L. David, R. Quinson, C. Gauthier, J. Perez, The role of anelasticity in high stress mechanical response and physical properties of glassy polymers, *Polymer Engineering and Science*, 37, 1633-1640, **1997**.
- [4] U. Siripatrawan, B. R. Harte. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, 24, 770-775, **2010**.
- [5] K. L. G. Ho, A. L. Pometto. Effects of electron beam irradiation and ultraviolet light (365 nm) on polylactic acid plastic films. *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 7, 93-100, **1999**.
- [6] M. A. Shirai, M. V. E. Grossmann, S. Mali, F. Yamashita, P. S. Garcia, C. M. O. Müller. Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers*, 92, 19-22, **2013**.
- [7] B. Kalb, A. J. Pennings, General crystallization behavior of poly (-lactic acid), *Polymer*, 21, 607-612, **1980**.
- [8] Z. Ren, L. Dong, Y. Yang, Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized Poly (lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1583-1590, **2006**.
- [9] M. Miyajima, A. Koshika, J. Okada, M. Ikeda, K. Nishimura, Effect of polymer crystallinity on papaverine release from poly (L-lactic acid) matrix, *Journal of Controlled Release*, 42, 207-215, **1997**.
- [10] C. Li, L. Cheng, Y. Zhang, S. Guo, W. Wu, Effects of implant diameter, drug loading and end-capping on praziquantel release from PCL implants, *International Journal of Pharmaceutics*, 386, 23-29, **2010**.
- [11] I. S. Ristic, L. Tanasic, L. B. Nikolic, S. M. Cakic, O. Z. Ilic, R. Z. Radicevic, J. K. Budinski-Simendic. The properties of poly (L-lactide) prepared by different synthesis procedure. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 419-430, **2011**.
- [12] M. K. M. Haafiz, A. Hassan, Z. Zakaria, I. M. Inuwa, M. S. Islam, M. Jawaid. Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 98, 139-145, **2013**.
- [13] V. H. Orozco, W. Brostow, W. Chonkaew, B. L. López. Preparation and characterization of poly (lactic acid)-g-maleic anhydride+starch blends. *Macromolecular Symposia*, 277, 69-80, **2009**.
- [14] J. Yeh, C. Tsou, Y. Li, H. Xiao, C. Wu, W. Chai, Y. C. Lai, C. K. Wang. Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly (lactic acid). *Journal of Polymer Research*, 19, 9766-9775, **2012**.
- [15] V. Katiyar, H. Nanavati. Ring-opening polymerization of L-lactide using N-heterocyclic molecules: mechanistic, kinetics and DFT studies. *Polymer Chemistry*, 1, 1491-1500, **2010**.

- [16] G. H. Yew, A. M. Yusof, Z. A. Ishak, U. S. Ishiaku. Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 488–500, **2005**.
- [17] V. S. G. Silverajah, N. A. Ibrahim, N. Zainuddin, W. M. Z. W. Yunus, H. A. Hassan. Influence of acrylic impact modifier on plasticized polylactide blown films. *Molecules*, 17, 11729–11747, **2012**.
- [18] L. V. Labrecque, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, S. P. McCarthy. Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1507–1513, **1997**.
- [19] V. Katiyar, H. Nanavati. Ring-opening polymerization of L-lactide using N-heterocyclic molecules: mechanistic, kinetics and DFT studies, *Polymer Chemistry*, 1, 1491-1500, **2010**.
- [20] Z. Kulinski, E. Piorkowska, Crystallization, structure and properties of plasticized Poly (L-lactide), *Polymer*, 46, 10290-10300, **2005**.
- [21] E. Piorkowska, E. Kulinski, A. Galeski, R. Masirek, Plasticization of semicrystalline poly (L-lactide) with poly (propylene glycol), *Polymer*, 47, 7178-7188, **2006**.
- [22] N. Burgos, D. Tolaguera, S. Fiori, A. Jiménez. Synthesis and characterization of lactic acid oligomers: Evaluation of performance as poly (Lactic Acid) plasticizers, *Journal of polymers and the environment*, **2013**.
- [23] Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai, T. Endo, Thermal degradation, *Polymer degradation and stability*, 84,143–149, **2004**.
- [24] L. Xu, K. Crawford, CB. Gorman, Effects of temperature and pH on the degradation of poly (lactic acid) brushes, *Macromolecules*, 44, 4777–4782, **2011**.
- [25] J. F. Zhang, X. Sun, Physical characterization of coupled poly (lactic acid)/starch/maleic anhydride blends plasticized by acetyl triethyl citrate, *Macromolecular Bioscience*, 4, 1053-1060, **2004**.
- [26] W. H. Hoidy, M. B. Ahmad, E. A. J. Al-Mulla, W. M. Z. Yunus, N. A. Ibrahim. Synthesis and characterization of organoclay from sodium montmorillonite and fatty hydroxamic acids, *American Journal of Applied Sciences*, 6, 1567-1572, **2009**.
- [27] M. Todo, T. Takayama. Improvement of mechanical properties of poly (L-lactic acid) by blending of lysine triisocyanate. *Journal of Materials Science*, 42, 4712–4715, **2007**.

Conclusion générale

Conclusion générale

La plastification du PLA par le triéthyle citrique (TEC) et le tributyle acétyle citrique (TBAC) a été obtenue par malaxage dans un mélangeur interne du type Plastographe-Brabender aux différents taux: 5, 10, 15, 20 et 30%.

Les valeurs de l'indice de fluidité (IF) pour tous les échantillons, sont plus élevées que celle du PLA traité. L'addition des plastifiants augmente la mobilité des chaînes de polymère qui implique une réduction de la viscosité et augmentation de l'indice de fluidité du PLA plastifié avec TEC et TBAC. Le plastifiant du type TEC présente des valeurs supérieures par rapport au TBAC.

L'évaluation de l'influence du type et du taux de plastifiant sur les propriétés viscoélastiques du PLA par analyse mécanique dynamique (DMA), indique que le module de conservation est de l'ordre de 3GPa pour le PLA traité, qui est tout à fait classique pour un polymère vitreux. Une diminution du module de conservation est observée pour les échantillons du PLA plastifié, indiquant ainsi la flexibilité et la mobilité de la phase amorphe du PLA provoquées par le TEC et le TBAC. Une chute du module se produit autour de 30-60°C, ce qui correspond à la relaxation principale α du matériau. Le module de perte (E'') en fonction de la température fournit des informations sur la dispersion et la distribution des plastifiants dans la phase amorphe du PLA.

La spectroscopie UV-Visible indique clairement que les deux plastifiants (TEC et TBAC) n'ont pas d'effet sur le changement de coloration des films.

Les valeurs d'opacité des films du PLA plastifié par TEC et TBAC sont légèrement inférieures à la valeur observée pour le film du PLA traité.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré l'apparition d'une diffraction forte à 16,7° assignée à la phase cristalline α , qui confirme que le PLA n'a pas de polymorphe de transition cristalline, ce qu'est compatible avec les résultats de l'infrarouge, et que les diffractions des pics correspondant au PLA plastifié sont légèrement décalées avec l'augmentation de la teneur en plastifiant, ce qui indique que l'incorporation de plastifiant accélère la cristallisation du PLA.

L'analyse par spectroscopie IRTF indique qu'il y a une certaine interaction moléculaires entre le PLA et le TEC, une liaison hydrogène intermoléculaire pourrait se former entre le TEC et les groupes hydroxyles terminaux de la chaîne principale du PLA.

Les propriétés thermiques du PLA plastifié ont montré que le TEC et le TBAC ont été efficaces pour abaisser la température de transition vitreuse (T_g), la température de

Conclusion générale

crystallisation à froid (T_{cc}) et la température de fusion (T_f) du PLA. Par ailleurs, sa cristallinité a augmenté avec l'augmentation du contenu de plastifiant. Le meilleur résultat est observé à 30% en TEC et TBAC respectivement, là où T_g est passée de 60,42°C à 10,29°C et à 12,21°C et un taux de cristallinité de 8,58% et de 9,07%.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que le TEC et le TBAC diminuent la stabilité thermique du PLA.

La perte de masse par évaporation a montré que la perte de plastifiant était directement proportionnelle à la température et la concentration du plastifiant dans le PLA plastifié. Les températures les plus élevées facilitent la migration de plastifiant par rapport aux basses températures.

Le test de traction a montré que les formulations du PLA plastifié avec TEC ou TBAC donnent des propriétés mécaniques meilleures par rapport au PLA traité du point de vue allongement à la rupture.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé la miscibilité des mélanges entre le PLA et les plastifiants pour la composition 30%, l'échantillon contenant 30% en TEC a également montré une surface de fracture lisse indiquant que les surfaces sont distinguées d'une fracture ductile, et la présence d'une seule phase, ceci résulte des interactions entre la phase du PLA et celle du TEC.

Perspectives

En perspective de ce travail, il conviendra d'aborder les points suivants :

Il sera nécessaire d'étudier d'autres propriétés des mélanges PLA/plastifiants élaborées destinées à l'emballage alimentaire, telles que la perméabilité à la vapeur d'eau et aux gaz, afin d'évaluer l'effet du taux et de la concentration du TEC et TBAC sur les propriétés barrière.

Annexe 1



NatureWorks® PLA Polymer 2002D

Extrusion/Thermoforming

NatureWorks® PLA polymer 2002D, a NatureWorks LLC product, is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment. See table at right for properties.

Applications

Potential applications for PLA polymer 2002D include:

- Dairy containers
- Food serviceware
- Transparent food containers
- Blister packaging
- Cold drink cups

Processing Information

PLA polymer 2002D is easily processed on conventional extrusion equipment. The material is stable in the molten state, provided that the drying procedures are followed. More detailed recommendations and processing requirements are found in the NatureWorks® PLA sheet extrusion processing guide, the purging technical data sheet, and the drying and crystallizing processing guide; all of which can be found at www.natureworkslc.com.

Machine Configuration

PLA polymer 2002D will process on conventional extrusion machinery with the following equipment: General purpose screw with L/D ratios from 24:1 to 32:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Smooth barrels are recommended.

Typical Material & Application Properties ⁽¹⁾		
Physical Properties	PLA Polymer 2002D	ASTM Method
Specific Gravity	1.24	D792
Melt Index, g/10 min (210°C/2.16kg)	5-7	D1238
Clarity	Transparent	
Mechanical Properties		
Tensile Strength @ Break, psi (MPa)	7,700 (53)	D882
Tensile Yield Strength, psi (MPa)	8,700 (60)	D882
Tensile Modulus, kpsi (GPa)	500 (3.5)	D882
Tensile Elongation, %	6.0	D882
Notched Izod Impact, ft-lb/in (J/m)	0.24 (12.81)	D256
Shrinkage is similar to PET ⁽²⁾		

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) Refer to NatureWorks® PLA Sheet Extrusion Processing Guide

Process Details

Startup and Shutdown

PLA polymer 2002D is not compatible with a wide variety of commodity resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce PLA polymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.
4. Once PLA polymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying may be required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions for crystallized granules are 2 hours at 195°F (90°C) or to a dew point of -40°F (-40°C), airflow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be

exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Pellets that have been exposed to the atmosphere for extended time periods will require additional drying time. Amorphous regrind must be crystallized prior to drying, to assure efficient and effective drying.

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾		
Melt Temperature	410°F	210°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temperature	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Adapter	390°F	200°C
Die	375°F	190°C
Screw Speed	20-100 rpm	

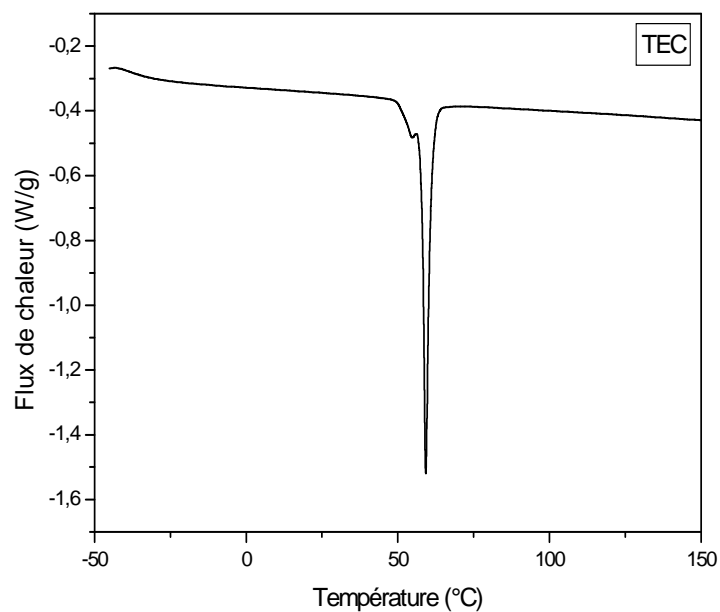
Annexe 2

Tableau. Les valeurs de l'indice de fluidité du PLA et du PLA plastifié.

Compositions	Indice de fluidité (g/10 min) $\pm \Delta$ IF	
	PLA/TEC	PLA/TBAC
PLA Granulé	5,45 \pm 0,014	5,45 \pm 0,014
PLA Traité	4,6 \pm 0,010	4,6 \pm 0,010
PLA-5	8,08 \pm 0,018	7,5 \pm 0,015
PLA-10	10,08 \pm 0,013	10,45 \pm 0,008
PLA-15	14,26 \pm 0,004	13,44 \pm 0,025
PLA-20	22,46 \pm 0,036	20,26 \pm 0,069
PLA-30	34,4 \pm 0,010	32,7 \pm 0,015

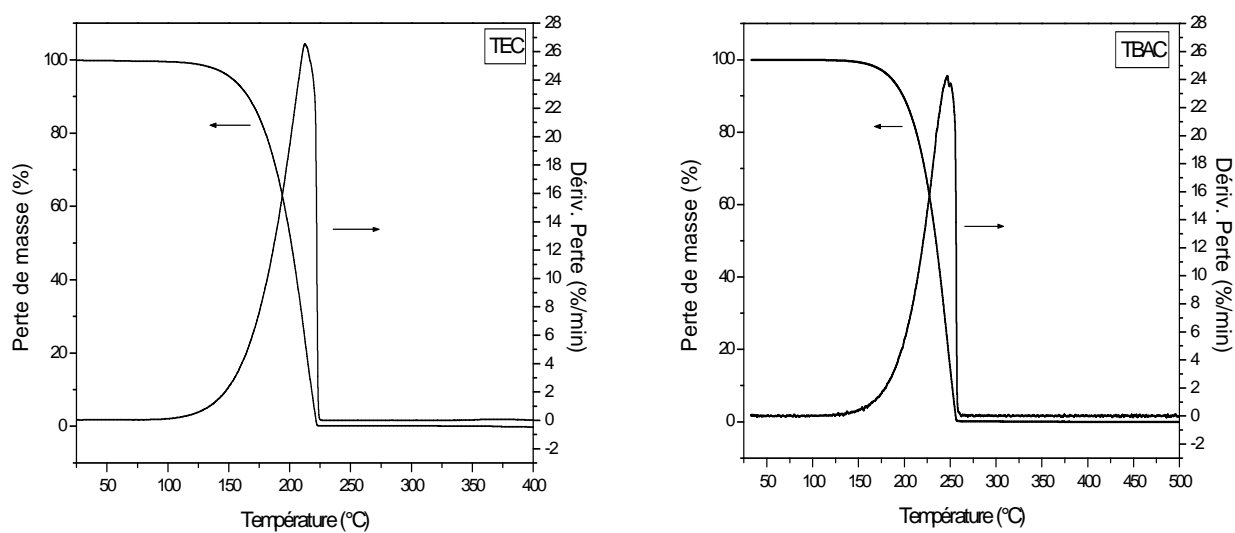
Annexe 3

Figure. Thermogramme de DSC du triéthyle citrate (TEC)



Annexe 4

Figure. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique (TG/DTG) du triéthyle citrique (TEC) et de tributyle acéthyle citrique (TBAC).



Résumé

Dans cette étude, la caractérisation de PLA plastifié avec TEC et TBAC à l'état fondu de mélange simple a été rapportée. La valeur de l'indice de fluidité (IF) a été observée pour tous les échantillons sont supérieures à celles de PLA traité. L'évaluation de l'influence de la nature et de contenu du plastifiant sur les propriétés viscoélastiques de PLA par le DMA indique une diminution du module de stockage pour le PLA plastifiée, indiquant la souplesse et la mobilité de la phase amorphe de PLA causée par TEC et TBAC. La spectroscopie UV-Visible montre que les deux plastifiants: TEC et TBAC n'ont pas d'effet sur le changement de coloration des films. Les valeurs d'opacité des films du PLA plastifié par TEC et TBAC sont légèrement inférieures à celles observées pour le film du PLA traité. La diffraction des rayons X montre l'apparition d'une forte diffraction à $16,7^\circ$ attribuée à la phase α cristalline, qui confirme que le PLA n'a pas de polymorphe de transition cristalline. Les spectres de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) indiquent qu'il ya des interactions moléculaires par des liaisons hydrogène intermoléculaires entre le PLA et l'ester citrique. Les propriétés thermiques du PLA plastifié ont montré que le TEC et le TBAC ont été efficaces pour abaisser la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation à froid (T_{cc}) et la température de fusion (T_f) du PLA. Par ailleurs, sa cristallinité a augmenté avec l'augmentation de la teneur en plastifiant. Les résultats de l'ATG montrent que le TEC et le TBAC ont diminué la stabilité thermique du PLA. La perte de plastifiant en fonction du temps de chauffage à 100°C est inférieure à celle à 135°C . La migration de TEC et TBAC provoque des fissures et change la coloration du matériau. L'essai de traction a montré que les formulations du PLA plastifiées avec les esters citriques (TEC et TBAC) donnent des propriétés mécaniques meilleures par rapport au PLA traité. L'observation par le MEB a confirmé qu'il y a une miscibilité entre le PLA et les plastifiants. Enfin, on peut dire que la masse moléculaire la plus élevée de citrate présente un effet plastifiant supérieur.

Mots clés : Polyacide lactique (PLA), Plastification, Triéthyle citrique (TEC), Tributyle acétyle citrique (TBAC).

Abstract

In this study, the characterization of plasticized PLA with TEC and ATBC by melt blending method was reported. The value of the melt flow index (MFI) observed for all samples are higher than those of neat PLA. The evaluation of the influence of the type and plasticizer content on the viscoelastic properties of PLA with DMA indicates a decrease in the storage modulus for plasticized PLA, indicating the flexibility and mobility of the amorphous phase of PLA caused by TEC and ATBC. UV-Visible spectroscopy shows that the two plasticizers: TEC and ATBC have no effect on the color change of the films. The opacity values of the PLA films plasticized with TEC and ATBC were slightly lower than the value of the treated PLA film. X-ray diffraction shows the appearance of a strong diffraction at 16.7° assigned to the crystalline phase α , which confirms that the PLA has no crystalline polymorph transition. FTIR spectra indicate that there are some molecular interactions by intermolecular hydrogen bonds between PLA and citrate ester. The thermal properties of plasticized PLA shows that TEC and ATBC are effective in lowering the glass transition temperature (T_g), the melting temperature (T_m) and the cold crystallization temperature (T_{cc}) of the PLA. In addition, its crystallinity increases with increasing content of plasticizer. The TGA results indicated that the TEC and ATBC promote a decrease in thermal stability of the PLA. The weight loss plasticizer with heating time and at 100°C is lesser than at 135°C . Leaching of TEC and ATBC results in cracks and changed color of material. The tensile test showed that the formulations of the plasticized PLA with citrate ester (TEC and ATBC) give better mechanical properties by providing treated PLA. The observation by SEM confirmed there is miscibility between the PLA and plasticizer. Finally it can be said that the higher molecular weight of citrate exhibited a greater plasticizing effect.

Keywords: Polylactic acid (PLA), plasticizing, Triethyl Citrate (TEC), Acetyl Tributyl Citrate (ATBC).

المخلص

في هذه الدراسة، خصائص ال PLA مع TEC و TBAC باستخدام طريقة لإذابة خليط بسيط. و قد لوحظ ان قيمة مؤشر الذوبان (IF) لجميع العينات هي اعلى مقارنة ب PLA المعالج. تقييم تأثير طبيعة و محتوى الملدنات على خصائص اللزوجة ل PLA ب DMA يشير الى وجود انخفاض في معامل التخزين ل PLA الملدن. مما يدل على المرونة و التنقل من مرحلة غير متبلور ل PLA الناجمة عن TEC و TBAC. و اظهرت الاشعة فوق البنفسجية ان اثنين من الملدنات: TEC و TBAC ليس لها اي تأثير على تغير لونها. قيم عتامة افلام ال PLA الملدن ب TEC و TBAC اصغر مقارنة ب افلام PLA المعالج. تبين الاشعة السينية ظهور حيود قوية في $16,7^\circ$ المنسوبة الى البلورة α , التي أكدت أن PLA ليس لديه الانتقال المفصصة البلورية. أطياف FTIR تشير الى ان هناك تفاعلات جزيئية التي تشكلها الروابط الهيدروجينية بين جزيئات ال PLA و استرات الستريك. أظهرت الخواص الحرارية ل PLA الملدن أن TEC و TBAC كانت فعالة في خفض درجة حرارة T_g و T_{cc} و T_f ل PLA. و بالإضافة إلى ذلك، ارتفع التبلور مع زيادة محتوى الملدنات. أظهرت نتائج ATG أن TEC و TBAC كانت فعالة في خفض الاستقرار الحراري ل PLA. فقدان الملدنات وفقا لوقت التسخين في 100°C اقل منها في 135°C . هجرة TEC و TBAC ينتج عنها تشققات و تغير لون هذه المادة. أظهر اختبار الشد ل PLA الملدن تعطي خصائص ميكانيكية أفضل من PLA. أكدت الملاحظة ب MEB ان هناك امتزاج بين PLA و المواد الملدنة. وأخيرا، يمكن القول أن الوزن الجزيئي لسترات لها تأثير كملدن جيد ل PLA.

كلمات المفاتيح: عديد حمض البنريك (PLA)، التلدين، ثلاثي إيثيل ستريك (TEC)، ثلاثي الإيسيتيل ستريك (TBAC).