

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SÉTIF-1
UFAS (ALGERIE)

MEMOIRE

Présenté à la Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Pour l'Obtention du Diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des Polymères

Par

Mme: ZOUAOUI Fairouz

THEME :

**ETUDE DU MELANGE POLYACIDE LACTIQUE / ETHYLENE
VINYLE ACETATE (PLA/EVA)**

Soutenu le : 23/04/2015 devant un Jury composé de:

Pr. A. MERZOUKI	Professeur à l'université de Sétif-1	Président
Pr. M. T. BENANIBA	Professeur à l'université de Sétif-1	Rapporteur
Pr. F. ROUABAH	Professeur à l'université de Sétif-1	Examineur
Pr. S. NEKKAA	Professeur à l'université de Sétif-1	Examinatrice

Sommaire	Page
Dédicace	i
Remerciement	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	viii
Glossaire	ix
 INTRODUCTION	 1
Chapitre I : GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES	
I. GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES	3
I.1. Définition des biopolymères	3
1- D'origine végétale	3
2- Biodégradables	3
3- Compostables	4
I.2. Classification des polymères biodégradables	4
A. Polymères naturels	5
1. Acétate de cellulose	5
2. Amidon	5
3. Chitosane	6
B. Polyesters	6
1. Polyesters aliphatiques	6
a) Poly (acide lactique)	7
b) Poly ϵ -caprolactone	7
c) Polyglycolide	8
d) Polyhydroxyalcanoate	8
I.3. Biodégradation	9
I.4. Avantages et inconvénients des biopolymères	9
1. Avantages	9
2. Inconvénients	9
I.5. Application des biopolymères	11
1. Emballages et sacs	11
2. Produits de restauration	11
3. Technologie et automobile	12
4. Domaine médical	12

5. Domaine de l'agriculture	12
-----------------------------	----

Chapitre II : POLYACIDE LACTIQUE

II. POLYACIDE LACTIQUE (PLA)	13
II.1. Historique	13
II.2. Définition	13
II.3. Processus de fabrication	13
II.4. Propriétés du PLA	15
II.5. Principales applications du PLA	16
II.6. Avantages et inconvénients du PLA	16
a. Avantages	16
b. Inconvénients	16
II.7. Plastification du PLA	17

Chapitre III : COPOLYMERE D'ETHYLENE ACETATE DE VINYLE

III. COPOLYMERE D'ETHYLENE ACETATE DE VINYLE (EVA)	18
III.1. Définition	18
III.2. Copolymérisation	18
III.3. Propriétés	20
III.4. Applications	20

Chapitre IV : TRAVAUX RECENTS

IV. TRAVAUX RECENTS	23
---------------------	----

Chapitre V : MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

V. MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	26
V.1. L'objectif	26
V.2. Matériaux utilisés	26
V.2.1. Polyacide lactique	26
V.2. 2. L'éthylène vinyle acétate	26
V.2. 3. Le polyéthylène basse densité	26
V.2.4. L'acétyl tributyle citrate (ATBC)	26
V.3. Mode Opératoire	27
V.3.1. La préparation des mélanges	27
V.3.2. Préparation des films	27
IV.4. Techniques de caractérisation	27
V.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	27

V.4.2. Diffraction des rayons X	27
V.4.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	27
V.4.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	28
V.4.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)	28

Chapitre VI : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

VI. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	31
VI.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	31
VI.2. Diffraction des rayons X	35
VI.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	38
VI.3.1. Analyse calorimétrique différentielle lors du quatrième cycle	38
VI.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	43
VI.4.1. Analyse thermogravimétrique dynamique	43
VI.4.2. Analyse thermogravimétrique isotherme	49
VI.5. Analyse dynamique mécanique (DMA)	51
CONCLUSION	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59

	Liste des Figures	Page
Figure I.1	Classification des biopolymères	4
Figure I.2	Structure de l'acétate de cellulose	5
Figure I.3	Structure de l'amylose	5
Figure I.4	Structure de l'amylopectine	5
Figure I.5	Structure de la chitine	6
Figure I.6	Structure de la chitosane	6
Figure I.7	Structure du polyacide lactique	7
Figure I.8	Structure du Poly ϵ -caprolactone	7
Figure I.9	Structure du polyglycolide	8
Figure I.10	Structure de l'acide glycolide	8
Figure I.11	Structure de polyhydroxyalcanoate	9
Figure II.1	Processus de fabrication du PLA	13
Figure II.2	Polymérisation de l'acide lactique	14
Figure II.3	Structure de D-Lactide (2 acides D-lactiques), L-Lactide (2 acides L-lactiques) et Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique)	15
Figure II.4	Plastification d'un polymère	17
Figure III.1	Structure de l'éthylène acétate de vinyle.	19
Figure III.2	Copolymérisation d'éthylène et d'acétate de vinyle	19
Figure V.1	Organigramme du travail expérimental	29
Figure VI.1	Spectres IR-TF des différentes formulations : 1- PLA-EVA10, 2- PLA-EVA25, 3- PLA-EVA50, 4- PLA-EVA75, 5- PLA-EVA90	31
Figure VI.2	Spectres IR-TF des différentes formulations : 1- PLA-ATBC, 2- PLA-EVA10-ATBC, 3- PLA-EVA25-ATBC, 4- PLA-EVA50-ATBC	32
Figure VI.3	Spectres IR-TF des différentes formulations : 1- EVANT, 2- PEBDNT, 3- PLAT, 4- PLA-PEBD50	33
Figure VI.4	Diffractogrammes des rayons X des formulations : (a). PLA-EVA10, PLA-EVA25, PLA-EVA50, PLA-EVA75, PLA-EVA90, (b). PLA-ATBC, PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC, PLA-EVA50-ATBC	35
Figure VI.5	Diffractogrammes des rayons X des formulations : PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50	37
Figure VI.6	Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations lors du quatrième cycle: (a). PLA-EVA10, PLA-EVA25, PLA-EVA50, PLA-EVA75, PLA-EVA90,	38

(b). PLA-ATBC, PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC, PLA-EVA50-ATBC.

Figure VI.7	Variation de la Tg des mélanges PLA-EVA en fonction du taux de l'EVA	41
Figure VI.8	Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations d'EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD 50 lors du quatrième cycle	42
Figure VI.9	Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique des formulations à base de PLA-EVA à différentes concentrations	43
Figure VI.10	Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique des formulations à base de PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations	45
Figure VI.11	Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique des formulations EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD50	47
Figure VI.12	Thermogravimétrie isotherme des formulations à base de PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations	49
Figure VI.13	Thermogravimétrie isotherme des formulations : EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD 50	50
Figure VI.14	Evolution des propriétés viscoélastique en fonction de la température pour les formulations PLA-EVA : (a). module de stockage, (b). module de perte	51
Figure VI.15	Evolution des propriétés viscoélastique en fonction de la température pour les formulations PLA-EVA-ATBC : (a). module de stockage, (b). module de perte	53
Figure VI.16	Evolution de la Tan δ en fonction de la température pour les formulations PLA-EVA et PLA-EVA –ATBC	54
Figure VI.17	Evolution des propriétés viscoélastique en fonction de la température pour les formulations PLAT, EVANT, PEBDNT, et PLA-PEBD50 : (a). module de stockage, (b). module de perte	56
Figure VI.18	Evolution de la Tan δ en fonction de la température pour les formulations EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50	57

	Liste des Tableaux	Page
Tableaux I.1	Comparaison entre le cout des polymères conventionnels et les biopolymères	11
Tableaux V.1	Composition des mélanges préparés	30
Tableau VI.1	Le taux de cristallinité calculés par la loi de Bragg des différentes formulations	37
Tableaux VI.2	Les propriétés thermiques mesurées et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA lors du quatrième cycle	39
Tableaux VI.3	Les propriétés thermiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA-ATBC lors du quatrième cycle	39
Tableaux VI.4	Les propriétés physiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations : PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50 lors du quatrième cycle	42
Tableaux VI.5	Les différentes températures mesurées lors de la dégradation des formulations PLA-EVA	44
Tableaux VI.6	Différentes températures mesurées lors de la dégradation des formulations PLA-EVA-ATBC	46
Tableaux VI.7	Différentes températures mesurées lors de la dégradation des formulations : PLAT, EVANT, PEBDNT, PLA-PEBD50	48
Tableau VI.8	Valeurs des températures de transition vitreuses des formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC déterminées à partir du maximum de E''.	52
Tableau VI.9	Valeurs des températures de transition vitreuses des formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC déterminées à partir du maximum de Tan δ .	55
Tableau VI.10	Valeurs des températures de transition vitreuses des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50 déterminées à partir du maximum de E''.	57

Dédicace

- *A la mémoire de mon très cher père*
- *A ma très chère mère*
- *A mon mari, mon beau père et ma belle mère*
- *A toute ma famille et ma belle famille*
- *A toutes mes amies*
- *A mes collègues*

Fairouz.

Remerciement :

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasique (LMPPM²); Département de génie des procédés ; Faculté de Technologie; Université Sétif-1

Sous la direction de

Pr. M.T. BENANIBA; que je le remercie beaucoup de m'avoir encadré, je le remercie pour ces conseils judicieux, ses réponses à mes questions et sa gentillesse durant la réalisation de notre travail.

Je viens exprimer mes sincères reconnaissances à Mr. le président de jury :

Pr. A. MERZOUKI de m'honorer par sa présidence de mon jury de thèse pour examiner ce modeste travail.

Je remercie également monsieur et madame Les membres de jury ;

Pr. F. ROUABAH et Pr. S. NEKKAA d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

S'il reste une personne qui mérite d'être salué ; ce n'est que mon mari Mr. Y. NOUAR pour son encouragement, son écoute, ses conseils et le soutien qui m'a apporté en toute circonstance.

Fairouz.

Introduction

INTRODUCTION

Avec l'extraordinaire développement des biopolymères, les polyesters biodégradables tels le polyacide lactique (PLA) ; se sont imposés comme des matériaux révolutionnaires dans l'industrie textile et de l'industrie habillement. Pour cela les matériaux polymériques biodégradables et compostables ont une grande importance dans la recherche des matériaux plastiques [1,2].

Le PLA est le plus prometteur de tous. C'est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [1]. Parmi ces principales applications les biomédicales, puis emballages et films [3].

Cependant, l'utilisation du PLA est limitée à cause de sa fragilité mécanique. Il est rigide et cassant à la température ambiante parce que sa température de transition vitreuse (T_g) est proche de 50°C, ce qui limite ses performances mécaniques [2].

Des efforts considérables sont faits pour améliorer la flexibilité du PLA à travers la réduction des déchirures et fissurations des films qui sont produit par les différentes contraintes durant la fabrication ou l'utilisation. Ces efforts sont faits par la modification du PLA avec un plastifiant biocompatible ou par mélangeage du PLA avec d'autres polymères plus souples [2]. Plusieurs composés ont été identifiés comme plastifiants possibles pour PLA, par exemple, les copolymères polaires [4]. Les copolymères polaires présentent généralement une cristallinité inférieure et la limite d'élasticité. Ils sont utilisés pour des applications nécessitant de la souplesse, la ténacité, la résistance à la fissuration sous contrainte et de l'adhérence des revêtements. Un copolymère de polyéthylène (PE) est celui contenant de l'acétate de vinyle (VA) connu sous le nom d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) [5].

L'EVA présente un caractère plus élastomère que le (PE). En effet, l'introduction du motif acétate diminue la cristallinité, donc la rigidité. Cela permet plus de flexibilité et une meilleure tenue aux chocs, même à basse température [5,6].

L'EVA a été choisi parce qu'il est peu coûteux et a cause de ses propriétés intéressantes :

- Sa bonne adhésion ;
- Sa capacité à suivre les déformations du caoutchouc ;
- Sa résistance à la photo-oxydation ;
- Sa protection apportée aux caoutchoucs contre la photo-oxydation ;
- Et sa réversibilité chimique et mécanique [7].

Les copolymères EVA ont trouvés de nombreuses applications dans les bâches, les fils et câbles revêtement, tuyaux flexibles, les semelles de chaussures et l'emballage alimentaire. Ils représentent également un bon partenaire pour les mélanges de polymères comme un modificateur de choc [5].

Dans ce travail, des mélanges à base de PLA, EVA et ATBC ont été préparés avec des différents taux, puis ils ont été caractérisés par différentes techniques, structurale par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour confirmer la formation des groupements fonctionnels désirés et diffraction des rayons X (DRX) pour suivre les changements de la structure ; le comportement thermique des matériaux a été étudié par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG) et l'étude de l'effet de la plastification du PLA par l'EVA sur le comportement mécanique a été réalisé par analyse mécanique dynamique (DMA).

Le mémoire est rédigé en quatre chapitres ;

Dans le premier chapitre on va donner une généralité sur les biopolymères, la classification des polymères biodégradables, leurs avantages et inconvénients ainsi que quelques applications.

Le deuxième chapitre explique en détails le polyacide lactique (PLA), ces propriétés, sa plastification et les principales applications du PLA.

Dans le troisième chapitre, on explique en détails le copolymère d'éthylène acétate de vinyle (EVA), sa copolymérisation, les différentes propriétés d'EVA et ainsi que quelques applications.

Le quatrième chapitre contient quelques résumés des travaux récemment étudiés sur les biopolymères et surtout la plastification du PLA.

La partie expérimentale présente l'ensemble de notre travail qui a été réalisé au niveau du laboratoire LMPMP, elle se subdivise en deux chapitres (V et VI).

Le cinquième chapitre décrit l'objectif de ce travail, les matériaux utilisés et les différentes techniques utilisées lors de la caractérisation.

Le sixième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion appropriée.

Chapitre I

Généralités sur les biopolymères

II. GÉNÉRALITÉS SUR LES BIOPOLYMÈRES

Un biopolymère est un matériau formé de polymères qui peut être digéré par des microorganismes par l'action d'enzymes. Il peut être obtenu à partir de la pétrochimie, et de ressources renouvelables.

Certains plastiques biodégradables sont qualifiés de bioplastiques car ils sont composés de biopolymères. Ceux-ci proviennent directement de matières premières renouvelables et sont totalement biodégradables.

Il existe aussi maintenant des plastiques oxo-dégradables, ceux-ci ne sont pas biodégradables mais plutôt dégradables. Pour que le plastique soit considéré comme biodégradable, il faut qu'il respecte plusieurs normes tel que la norme NF 13 432, un matériau dit « biodégradable » doit être assimilable à au moins 90 % par les micro-organismes en un temps donné, le résultat ultime de cette assimilation étant la production de CO₂ et d'eau [8].

I.1. Définition des biopolymères

Les bioplastiques sont des plastiques d'origine végétale et 100 % biodégradables.

1. D'origine végétale

Les bioplastiques sont des matériaux biosourcés. Ils sont fabriqués, en partie ou en totalité, à partir de matières végétales telles que le blé, le maïs ou la pomme de terre. Ils contiennent au minimum 40 % de matière d'origine végétale. Ils présentent l'avantage d'être issus de matières premières qui se renouvellent chaque année au rythme des récoltes, contrairement aux réserves de pétrole qui diminuent au fur et à mesure de leur exploitation [9].

2. Biodégradables

Les bioplastiques ont la propriété d'être biodégradables, c'est-à-dire que des micro-organismes peuvent les décomposer naturellement en matière organique, dans des conditions de température, d'humidité et d'oxygénation adéquates. Sans micro-organismes, un bioplastique ne sera donc pas dégradé ; un matériau biodégradable n'est donc pas un matériau à durée de vie limitée [9].

3. Compostables

Etant biodégradables, les bioplastiques sont aussi compostables. Le compostage est la mise en œuvre optimisée et contrôlée du processus naturel de biodégradation.

Certaines sociétés de collecte ont choisi le compostage industriel comme solution de traitement des déchets organiques. Dans les installations de compostage industriel, la quantité d'air, le taux d'humidité et la température peuvent être contrôlés ; la durée de compostage peut alors être inférieure à un mois. Un produit biodégradable a vocation à être composté en fin de vie, même s'il peut également être incinéré ou recyclé [9].

I.2. Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables: la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [10].

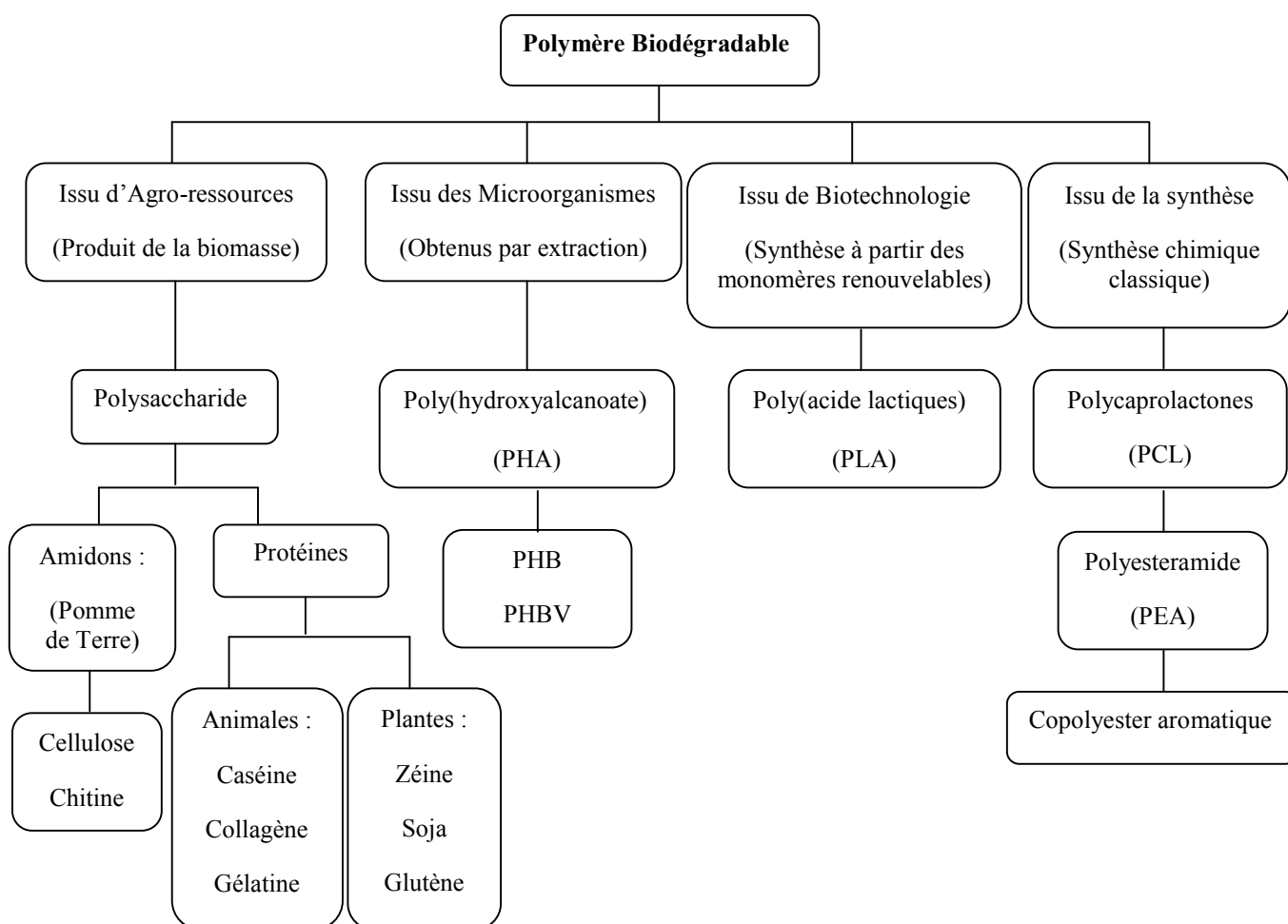


Figure I.1. Classification des biopolymères.

A. Polymères naturels

On peut également les qualifier de biopolymères car ils sont directement issus de ressources renouvelables. Il existe plusieurs sortes de biopolymères comme les polysaccharides, les protéines, les triglycérides... [8].

1. Acétate de cellulose

Ce polymère est obtenu à partir de cellulose qui réagit avec de l'anhydride acétique. C'est une réaction d'acylation [8].

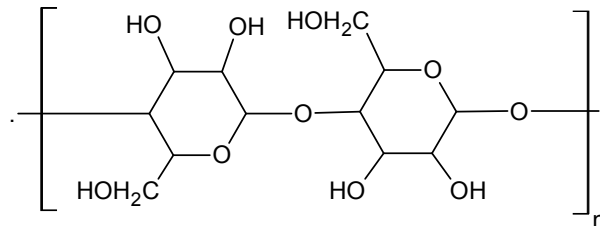


Figure I.2. Structure de l'acétate de cellulose.

2. Amidon

Il est constitué de deux types de molécules : l'amylose et l'amylopectine

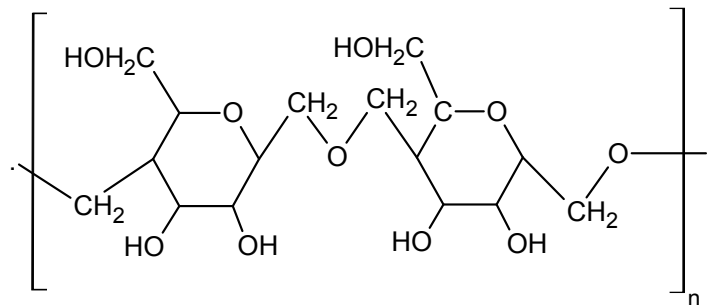


Figure I.3. Structure de l'amylose.

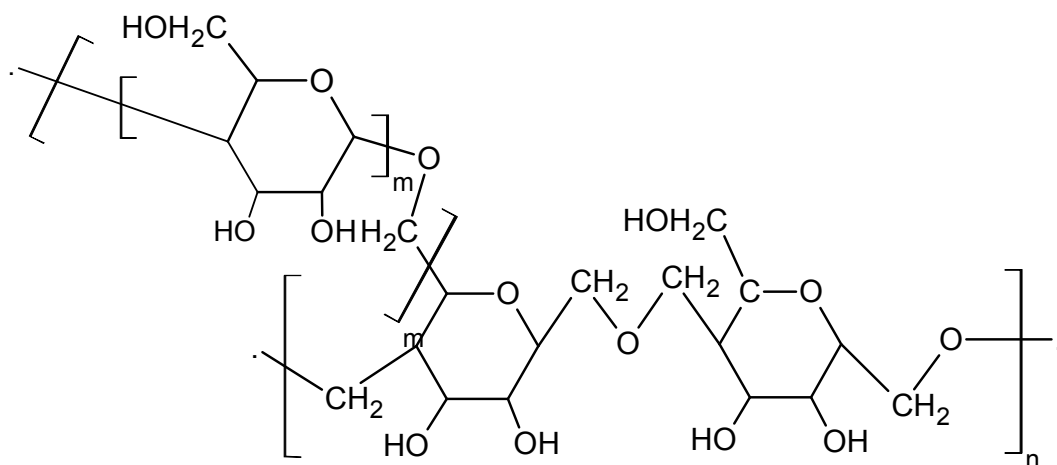


Figure I.4. Structure de l'amylopectine.

L'amidon peut être utilisé sous différentes formes : la forme native, la forme déstructurée et la forme plastifié. Il sera mélangé à d'autres polymères. La forme déstructurée est mélangée à des polymères synthétiques hydrophiles comme le polyacide lactique (PLA), polycaprolactone (PCL) ou des polymères hydrophobes [8].

3. Chitosane

La chitosane est obtenu à partir de la chitine dont on va substituer les groupements acétyles en utilisant de l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré et cela à une température supérieure à 100 °C [8].

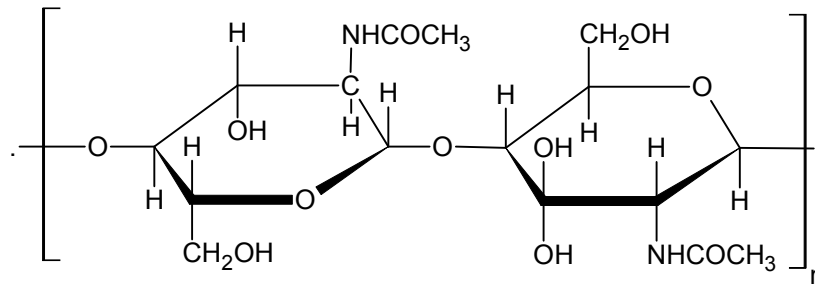


Figure I.5. Structure de la chitine.

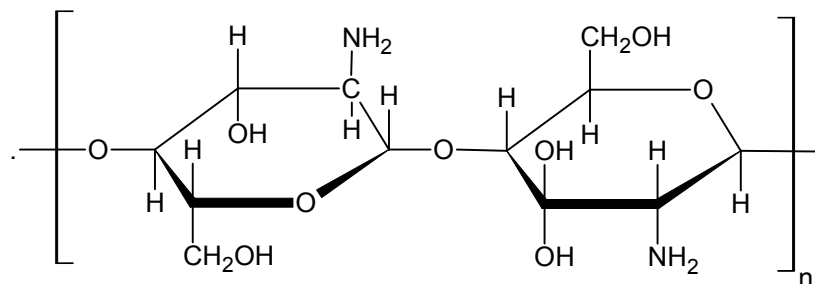


Figure I.6. Structure de la chitosane.

B. Polyesters

Des polymères qui sont qualifiés de biodégradables. Ils se dégradent souvent par hydrolyse chimique ou enzymatique [8].

1. Polyesters aliphatiques

Les polyesters aliphatiques sont généralement sensibles à l'hydrolyse et sont biodégradables. Ils sont formés par la réaction de polycondensation d'un glycol aliphatique avec un acide dicarboxylique aliphatique. Parmi les polyesters aliphatiques il existe une famille de polymères, le poly (hydroxy-acide) tels que le polyacide glycolique (PGA), le polyacide lactique (PLA), et de certains de leurs copolymères, qui ont été utilisés dans un certain nombre d'applications cliniques; sutures, des plaques et des accessoires pour les appareils de fixation de fracture pour la transplantation cellulaire [11].

a) Poly (acide lactique)

L'un des polymères les plus étudiés est le poly(acide lactique) (PLA). Il est obtenu par polymérisation de l'acide lactique, lui-même obtenu par fermentation du glucose. Sa structure est décrite dans la figure suivante [12].

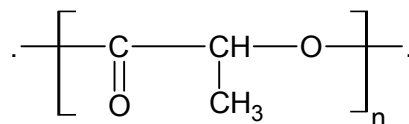


Figure I.7. Structure du poly(acide lactique).

Le PLA est assez rigide et possède des propriétés mécaniques comparables à celles du Polystyrène. Il peut être facilement mise en forme, mais l'utilisation d'un plastifiant est nécessaire pour lui donner un allongement à la rupture plus important. Les principaux plastifiants sont la triacétine, l'éther cétylique et les esters de citrate. L'introduction de 20% de plastifiant permet d'augmenter l'allongement à la rupture de 10% pour le PLA pur à 200% pour le PLA plastifié.

Le PLA n'est pas biodégradé enzymatiquement, mais l'hydrolyse rapide du groupement ester permet une dégradation et une assimilation efficace. Le principal avantage du PLA est son faible prix (2-3 €/kg) [12].

b) Poly ϵ -caprolactone (PCL)

Ce polymère est semi-cristallin, environ 61% de cristallinité. Il est par polymérisation d'ouverture de cycle du ϵ -caprolactone. Il est assez hydrophobe et a une température de fusion comprise entre 60 et 80°C. Sa température de transition vitreuse est d'environ de -60°C. A température ambiante, il se trouve sous forme caoutchoutique. Il se dégrade comme le PLA par hydrolyse des liaisons esters en presque deux ans [8].

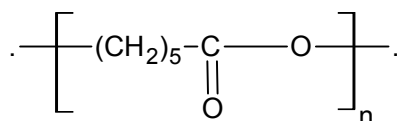


Figure I.8. Structure du Poly ϵ -caprolactone.

c) Polyglycolide (PGA)

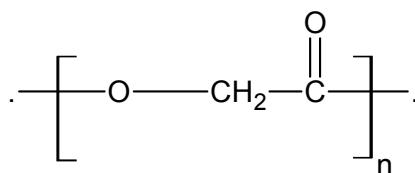


Figure I.9. Structure du polyglycolide.

Le polyglycolide (PGA), de formule chimique $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2)_n$ est le plus simple polymère linéaire. Il est synthétisé par polymérisation à haute température par ouverture de cycle de l'acide glycolide.

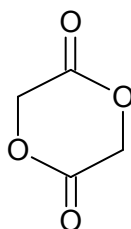


Figure I.10. Structure de l'acide glycolide.

Sa cristallinité se situe entre 45 et 55%. Il a une température de fusion entre 225 et 230°C et une température de transition vitreuse entre 35 et 40°C. Il présente une grande particularité, il n'est pas soluble dans l'eau, ni dans la plupart des solvants organiques, d'ailleurs comme l'acétone, le dichlorométhane. Mais par contre il l'est dans les solvants halogénés. Ils sont surtout utilisés dans les sutures car ils se biodégradent très rapidement dans le corps, cela prend environ 4 à 6 mois pour être bio-assimilés [8].

d) Polyhydroxyalcanoate (PHA)

C'est un polymère qui provient de la fermentation bactérienne de sucres que les bactéries produisent naturellement en cas de stress ou de manque de nutriments et qu'ils accumulent dans leurs réserves. Il pourrait être qualifié de biopolymère. C'est également un thermoplastique dont la température de fusion se situe entre 40 et 180°C. Il est insoluble dans l'eau et possède une cristallinité d'environ 70%. Le PHA est assez résistant thermiquement, il peut supporter des températures de plus de 100°C. Il se dégrade par compostage.

Il existe plusieurs sortes de PHA comme le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV), le polyhydroxyoctanoate (PHO) ect....

Il est utilisé dans le secteur pharmaceutique et biomédical ainsi que dans les emballages cosmétiques [8].

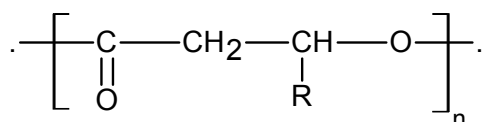


Figure I.11. Structure de polyhydroxyalcanoate.

I.3. Biodégradation

La biodégradation est la décomposition de matières organiques par des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues. La biodégradabilité est la qualité d'une substance biodégradable. Elle s'apprécie en tenant compte à la fois du degré de décomposition d'une substance et du temps nécessaire pour obtenir cette décomposition. Une substance est dite biodégradable si, sous l'action d'organismes vivants extérieurs à sa substance, elle peut se décomposer en éléments divers dépourvus d'effets dommageables sur le milieu naturel [13].

Un matériau est biodégradable s'il peut être converti en dioxyde de carbone ou en méthane, en eau et en biomasse sous l'effet des micro-organismes qui utilisent le matériau comme nutriment. Dans un milieu anaérobie, c'est-à-dire sans oxygène, la biodégradation est plus lente car l'oxygène est nécessaire aux micro-organismes aérobies mais il existe toute une population de micro-organismes qui sont actifs en milieu anaérobie [13].

I.4. Avantages et inconvénients des biopolymères

Les biopolymères ont leurs avantages et inconvénients. Des inconvénients point de vue coût, écologique, énergétique.

1. Avantages :

Comme son nom l'indique, le polymère est biodégradable et donc il peut se dégrader très vite et ne s'accumule donc pas dans la nature. Ce qui ainsi ne pose pas de problème pour la gestion de ces déchets. De plus, quelques plastiques proviennent de matières premières, de ressources fossiles ce qui aide à la diminution d'utilisation de ressources fossiles. En outre, ils sont très utiles pour les utilisations de plastiques de courte durée [8].

2. Inconvénients :

Ce plastique, bien qu'on le qualifie de biodégradable, ne l'est pas totalement. En effet, il faut que toutes les conditions soient réunies pour faciliter la dégradation comme par exemple le PLA qui n'est pas dégradé en-dessous de 60°C. Sinon, il ne fait que se fragmenter.

- Certains sont issus de ressources renouvelables tels que l'amidon des végétaux comme la maïs. Pour les cultiver, cela demande beaucoup d'eau et d'espace. Cela entraîne ainsi de nombreux coûts pour l'eau et déforestation pour faire place aux cultures, il faut environ 0,17 hectares (ha) de betterave pour une tonne de PLA. On utilise même de l'amidon provenant de plantes transgéniques [8].

- De plus, certains sont encore obtenus à partir de ressources fossiles, ce qui ne contribue pas du tout à la diminution de l'utilisation de pétrole.

- Par ailleurs, Les plastiques issus de ressources renouvelables lorsqu'ils sont dégradés sont minéralisés pour donner du CO₂ qu'ils ont empruntés à l'environnement. Par contre, les autres comme le PHA, PBAT produisent eux-mêmes du CO₂ ou CH₄ lorsqu'ils se dégradent. Cela entraîne une augmentation de gaz à effet de serre dans l'air et donc une contribution au réchauffement climatique [8].
- Les polymères qui ne sont pas issus de ressources renouvelables peuvent quelque fois des polluants toxiques lors de leur combustion.
- D'un autre point de vue, ils présentent des propriétés nettement moins intéressantes que les polymères conventionnels tant du point de vue poids, élasticité que résistance.
- Point de vue recyclage cela peut poser problème pour les plastiques à durée de vie plus longue. Car ces plastiques ne sont pas forcément traitables comme les plastiques normaux. Bien sûr on peut le composter mais là encore, on ne sait pas vraiment identifier si le plastique sera traitable ou pas. Une seule erreur de tri pourrait détériorer la qualité du compost [8].
- En outre, même si il est dit « biodégradable, on ne peut le jeter n'importe où. Car comme on le qualifie de biodégradable, le consommateur va penser la même chose et va se débarrasser de ses déchets plastiques n'importe où. Ce serait alors une vraie pollution visuelle.
- Par ailleurs, ils consommeraient beaucoup d'énergie pour sa fabrication. Car comme il a une durée de vie courte, il faut en fabriquer plus ce qui demande énormément d'énergie.
- Et point de vue prix, il n'est pas très avantageux. Ces polymères biodégradables coûtent relativement chers, beaucoup plus que les polymères conventionnels [8].

Tableau I.1 Comparaison entre le cout des polymères conventionnels et les biopolymères [8].

Polymères conventionnels	Prix (€/Kg)	Biopolymères	Prix (€/Kg)
Polyéthylène haute densité (PEHD)	0 ,95	A base d'amidon	1,5 - 3,5
Polyéthylène basse densité (PEBD)	1,21	Cellulose et dérivés	4,0 - 6,0
Polypropylène (PP)	0,92	Polyacide lactique (PLA)	1,5 – 2,0
Polystyrène (PS)	1,10	Polyhydroxyalcanoate (PHA)	1,5 – 2,0
Poly chlorure de vinyle (PVC)	0,92	Polybutadiène styrène (PBS)	2,2 – 4,0
Polyéthylène téréphtalate (PET)	1,23	Poly ε-caprolactone (PCL)	2,9 – 5,0

I.5. Application des biopolymères

L'utilisation de plastiques biodégradables est encore en pleine expansion et s'intègre maintenant dans de nombreux domaines [8].

1. Emballages et sacs

Maintenant, on utilise souvent le plastique biodégradable pour des emballages que ce soit industriel ou alimentaire. Dans le domaine alimentaire, on retrouve souvent des pots de yaourt en PLA, des barquettes pour les fruits et légumes composés de cellulose ou amidon. On emploie également des sacs de collecte et réutilisables maintenant en polymère biodégradable [8].

2. Produits de restauration

On retrouve aussi des couverts en plastique biodégradable et même des verres, assiettes. Ceci est très efficace pour des chaînes de restauration rapide, des pique-niques. Parmi ces plastiques utilisés, on retrouve le polyhydroxyalcanoate (PHA), le poly (acide lactique) (PLA) [8].

3. Technologie et automobile

Les plastiques biodégradables sont même utilisés pour la conception d'ordinateur portable comme c'est le cas pour le PLA. Dans le domaine automobile, on peut utiliser de l'amidon comme additif pour la fabrication de pneus et le PLA pour la conception de portières de voitures et de tableaux de bord [8].

4. Domaine médical

Le polymère a surtout une importance dans le domaine médical pour les sutures, les fixations orthopédiques, dans des applications chirurgicales, osseuses, cardiovasculaires. Parmi les biodégradables utilisés, on retrouve surtout le polyhydroxyalcanoate (PHA), le polyglycolide (PGA) [8].

5. Domaine de l'agriculture

On utilise souvent de l'amidon dans les films de paillage agricole. Et bien sur, l'emploi dans les secteurs, d'horticulture, d'agriculture et de foresterie. Dans le domaine de l'agriculture, Ces plastiques ont un très gros avantage du point de vue agronomique car on les utilise pour de courte durée. Et lorsque les films de paillage sont brûlés ils ne produisent pas de gaz toxiques. On peut également trouver des pots de repiquage des plantes en plastiques biodégradables [8].

Chapitre II

Polyacide lactique

III. POLYACIDE LACTIQUE (PLA)

II.1. Historique

Il a été synthétisé pour la première fois en 1932 par Carothers, pour la société Dupont. Initialement destiné à des fins biomédicales compte tenu de son prix exorbitant, il a été employé sous forme de fil de suture, d'implants, ou encore pour diffuser le principe actif d'un médicament. 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 « ingeofiber » [1].

II.2. Définition

Le polyacide lactique abrégé en PLA est un polymère entièrement biodégradable utilisé dans l'emballage alimentaire (œufs, eau minérale, fruits et légumes, ...), pour remplacer les sacs et cabas en plastiques, ou dans la fabrication de très nombreux objets injectés, extrudés ou thermoformés. Il est utilisé également en chirurgie où les sutures sont réalisées avec des polymères biodégradables qui sont décomposés par réaction avec l'eau ou sous l'action d'enzymes [13].

II.3. Processus de fabrication

Le PLA est un polyester thermoplastique compostable dérivé de l'acide lactique. Dans le processus de fabrication, on extrait tout d'abord l'amidon à partir, généralement de maïs. Le traitement par hydrolyse de l'amidon produit des sucres (glucose, dextrose...) qui sont ensuite traités par fermentation pour convertir ceux-ci en acide lactique. Le processus de polymérisation s'effectue ensuite par polycondensation de l'acide lactique ou plus généralement par ouverture du cycle lactide [13].

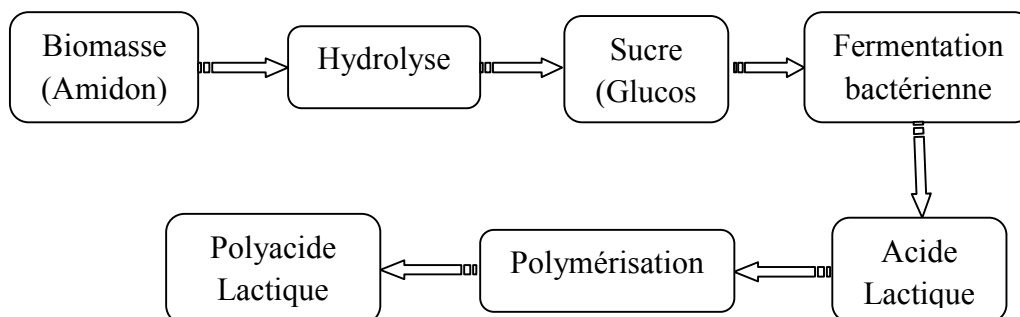


Figure II.1. Processus de fabrication du PLA.

Ce procédé conduit à des polymères avec des masses molaires relativement basses. Afin de produire un polyacide lactique avec des masses molaires plus élevées, le polyacide lactique

produit par condensation de l'acide lactique est dépolymérisé, produisant du lactide, qui est à son tour polymérisé par ouverture de cycle [13].

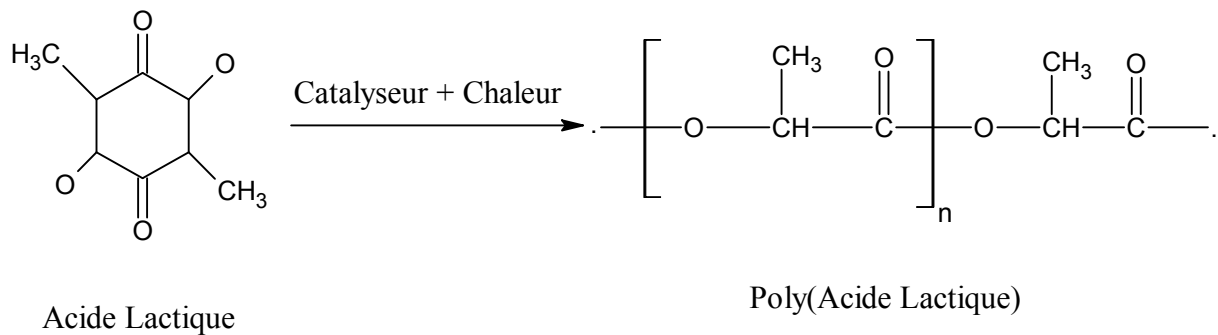


Figure II.2. Polymérisation de l'acide lactique.

Ce mécanisme permet de produire un PLA de masse moléculaire contrôlée. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour, la température ainsi que le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des isomères D- et L- dans le polymère final [14].

Au niveau industriel, la conversion de l'acide lactique en PLA de masse moléculaire élevée peut se réaliser suivant deux voies différentes. Une difficulté intrinsèque du procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation dans la polycondensation directe de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation [14].

NatureWorks, filiale de Cargill et principal producteur de PLA au niveau mondial, utilise un procédé sans solvant et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymère. La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide. Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse:

Oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA [14].

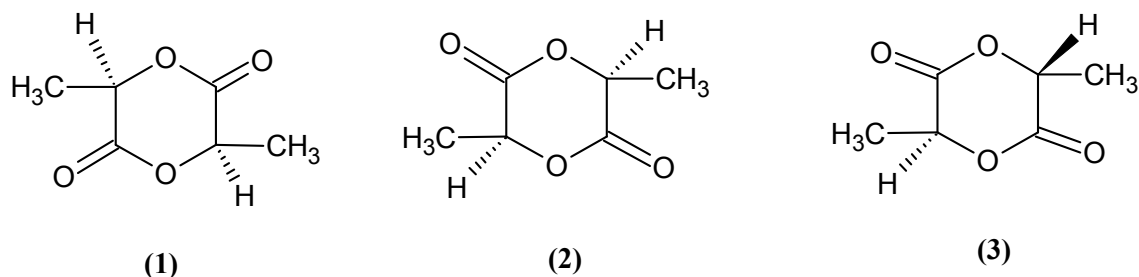


Figure II.3. Structure de : (1) D-Lactide (2 acide D-lactique) ;
 (2) L-Lactide (2 acide L-lactique) ;
 (3) Méso-Lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique).

Le PLLA (poly-L-lactide) est semi-cristallin, environ 37% de cristallinité. Il possède une température de transition vitreuse comprise entre 50 et 80°C et une température de fusion entre 173 et 178°C [8].

Le PDLA (poly-D-lactide), lui, présente une haute cristallinité mais une faible température de fusion. Sa température de transition vitreuse se situe entre 73 et 80°C. Le PDLA a l'avantage d'être transparent. Mais, il se dégrade moins vite que le PLLA à cause de sa haute cristallinité.

On peut également avoir un copolyester, le PDLA (poly-DL-lactide) qui possède une structure amorphe et une température de fusion entre 55 et 60°C [8].

Dans une seconde étape, un PLA de haute masse moléculaire est obtenu à partir du lactide par polymérisation à ouverture de cycle, avec généralement de l'Octoate d'étain comme amorceur [14].

La société « Mitsui Toatsu » emploie un procédé avec solvant pour obtenir un PLA de masse moléculaire élevée par condensation directe en utilisant une distillation pour éliminer l'eau de condensation de manière continue. Le produit peut être utilisé pour des applications diverses [14].

II.4. Propriétés du PLA

- Polymère linéaire mais élasticité faible (problème à la mise en œuvre), certaines sociétés ont introduit une faible quantité d'huile végétale insaturée pour introduire des chaînes latérales lors de la polymérisation [3].
- Polymère biodégradable, compostable adapté à la fabrication d'objets à usage unique [3].
- Gamme très large de PLA allant de produits amorphes ($T_g \sim 60^\circ\text{C}$) à des semi-cristallins et même très cristallins (vitesse de cristallisation très lente) avec $T_f \sim 130$ à 180°C [3, 15].
- Les propriétés de base sont proches de celles du PS ou du PET (peut se substituer pour certaines applications au PET) [3, 15].
- Bonnes propriétés mécaniques (module), et très bonne résistance à l'élongation [3, 15].

- Résistance aux produits gras [3].
- Transparence [15].
- Le poly(acide D,L-lactique) est soluble dans de nombreux solvants [15].
- Possibilité de plastification avec le triacétyl n-butylcitrate [15].
- Le polylactide est plus hydrophobe que le polyglycolide en raison du groupe méthyle et se dégrade plus lentement par hydrolyse [3].
- Perméabilité aux gaz et à l'humidité similaire aux polyoléfines [15].

II.5. Principales applications du PLA

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales comme les fils de suture, les broches orthopédiques ou la galénique. Ce secteur d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produits, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les recouvrements de sol ou l'électronique [14].

Le PLA est utilisé dans le domaine médical (utilisé également en chirurgie pour les sutures biodégradables). Mais il sert aussi dans le secteur automobile pour remplacer les portières de voitures [16,8]. Il est utilisé aussi dans l'alimentation pour l'emballage, pour les sacs et cabas en plastiques, les gobelets jetables [16]. Matériau utilisé par certaines imprimantes 3D [13].

II.6. Avantages et inconvénients du PLA

a. Avantages

- Le plus économique.
- Biodégradabilité.
- Transparence.
- Facilité de mise en œuvre (thermoformage, injection moulage et soufflage) [17].

b. Inconvénients

- Faible résistance thermique.
- Peu de souplesse.
- Faibles propriétés barrières [17].

II.7. Plastification du PLA

La plastification est une méthode couramment utilisée pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des mélanges de polymères. Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes d'action des plastifiants. La théorie du volume libre postule que, même à 0K, le volume d'un cristal réel inclut des « trous » qui permettent des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur ses différentes sources : 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 chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et de relativement faible masse molaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

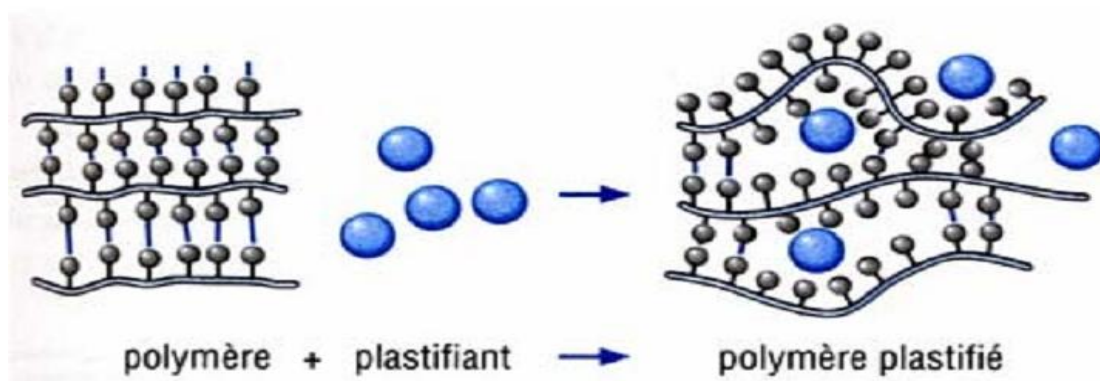


Figure II.4. Plastification d'un polymère.

Pour qu'il y ait une bonne affinité entre polymère et plastifiant, il faut que le plastifiant soit polaire, que sa température de transition vitreuse soit inférieure à celle du polymère et que sa température d'ébullition soit supérieure à celle de mise en œuvre du polymère. Dans le cas du PLA, l'efficacité des plastifiants sur les matrices polymériques va varier selon sa configuration chimique (PDLA ou PLLA copolymère). Le lactide lui-même est un des meilleurs agents plastifiants du PLA car le lactide et le PLA possèdent des structures chimiques très proches. Il entraîne une diminution importante de la température de transition vitreuse du PLA. Par contre, le lactide pose un inconvénient majeur du fait de sa migration rapide ce qui conduit à un polymère très cassant avec une surface collante et visqueuse [18].

Chapitre III

Polyéthylène Vinyle Acétate

III. COPOLYMERE D'ETHYLENE ACETATE DE VINYLE (EVA)

III.1. Définition

L'EVA est un copolymère de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VA), la quantité d'éthylène variant entre 60 et 90%. Pour les applications alimentaires, la quantité d'acétate de vinyle varie de 5 à 20%. L'acétate de vinyle est une molécule polaire et l'inclusion de ces monomères polaires dans la chaîne principale d'éthylène abaisse la cristallinité, améliore la flexibilité et résulte en de meilleures propriétés barrière à l'eau du film. Lorsque la teneur en acétate de vinyle augmente, la cristallinité du film diminue mais sa densité augmente [19].

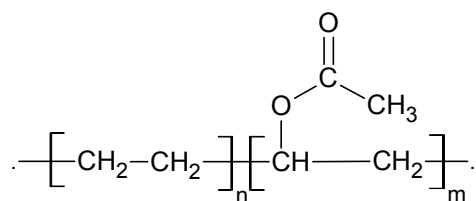


Figure III.1. Structure de l'éthylène acétate de vinyle.

III.2. Copolymérisation

L'EVA est produit par copolymérisation d'éthylène et d'acétate de vinyle (VA). Avec l'augmentation de la proportion de comonomère polaire VA, les produits passent de PE modifié à des produits analogues à du caoutchouc. L'EVA est principalement reconnue pour sa flexibilité et sa ténacité (même à basses températures), les caractéristiques d'adhérence et de résistance à la fissuration sous contrainte. Par rapport au PEBD, l'EVA est plus polaire et moins cristallin en raison de groupes acétate [20].

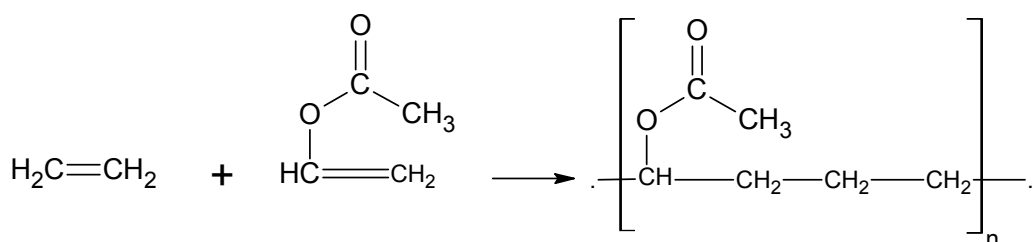


Figure III.2. Copolymérisation d'éthylène et d'acétate de vinyle.

L'incorporation de comonomère acétate de vinyle dans le squelette du polymère de l'éthylène réduit encore la cristallinité du polymère. Chaque groupe latéral de l'acétate empêche quatre atomes de carbone de chaque côté de celui-ci de pénétrer dans les cristaux de polyéthylène. Ainsi, lorsque la teneur en acétate de vinyle est augmentée jusqu'à 45% en poids (environ 26 % en moles) la cristallinité diminue à zéro. Les groupes d'acétate de vinyle ont donc un effet plastifiant sur le polymère, car ils réduisent le taux de cristallinité. Cet effet est amélioré car ils

augmentent également la distance entre les chaînes de polymère. Le changement de cristallinité affecte directement de nombreuses propriétés physiques. Le point de fusion, la limite d'élasticité à la traction, la dureté et la rigidité sont réduits. Les copolymères EVA avec une teneur faible en acétate de vinyle (10-30 %) sont en polyéthylène thermoplastique mais similaire à semi-cristallin. Comme la teneur en acétate de vinyle augmente les polymères deviennent plus flexibles, plus douce et extensible. Ils ont des propriétés mécaniques similaires au caoutchouc naturel et de développer de fortes contraintes à des allongements longues. Copolymères avec 50-70 % d'acétate de vinyle sont des caoutchoucs amorphes avec un allongement élevé mais une faible résistance à la traction. Dans ces compositions, la rigidité des copolymères EVA atteint un large minimum. Les températures de transition vitreuse des copolymères augmentent progressivement jusqu'à environ -40°C à 50 % d'acétate de vinyle [21].

Avec l'augmentation de teneur en VA, le copolymère EVA devient plus doux en raison de la cristallinité diminué. Jusqu'à une teneur en VA de 10 % en poids, la densité diminue et la structure cristalline n'est pas détruite. Alors que des densités plus élevées signifient généralement une plus grande rigidité et une température de transition vitreuse plus élevée, l'inverse est vrai dans le cas des copolymères EVA [20].

La transparence augmente avec l'augmentation de teneur en VA, le produit devient en caoutchouc élastique et la résistance à la traction passe par un maximum. Les produits avec jusqu'à 10 % en poids VA sont plus transparent, flexible et plus souple que le PEBD. Ils sont particulièrement utiles pour l'isolation du câble. Entre 15 et 30 % en poids de VA les produits sont comparables au PVC plastifié. Ils sont très souples et flexibles [19]. Composés avec 30 à 40 % en poids VA sont doux et élastique. La force d'adhérence et les propriétés souhaitables pour des revêtements et des adhésifs. Entre 40 et 50 % en poids des propriétés similaires au caoutchouc VA prédominant et que ces produits peuvent être réticulés comme isolation des câbles par le peroxyde ou rayonnement. Les copolymères avec 70 à 95 % en poids de VA sont utilisés pour la fabrication de peintures en émulsion, des adhésifs et des revêtements de film [20].

L'EVA est résistant aux acides minéraux dilués, les substances alcalines, les alcools, les huiles et les graisses, détergents, mais pas à des acides minéraux concentrés, les cétones et les hydrocarbures aromatiques ou chlorés. L'augmentation de la teneur en VA diminue l'indice de fluidité. Il est significativement plus élevé que pour les copolymères EVA pour le PEBD comparable [20].

III.3. Propriétés

- Il s'agit d'un polymère souple, flexible, clair et brillant.
- Il présente de bonnes propriétés barrière, est résistant aux basses températures,

- Résistant au « stress-cracking » (capacité d'un matériau à se fissurer suite à diverses contraintes mécaniques ou physiques),
- Résistant aux radiations UV.
- Grace à son excellente capacité d'adhésion et sa facilité de mise en œuvre, l'EVA est souvent utilisé au cours du procédé d'extrusion couchage et comme couche co-extrudée thermoscellable.
- Comme l'EVA possède une température de fusion basse, il doit être façonné à des températures relativement basses (150-205°C) et est principalement utilisé dans les emballages tels que les sacs de glaçons les films d'emballages étirables pour la viande [19].

III.4. Applications

- Pour une faible teneur en VA, l'incorporation de VA dans le squelette du polyéthylène augmente la polarité et la clarté des films de polymère, tout en réduisant la cristallinité.

Les copolymères contenant 2-5 % VA se comportent de façon similaire à PE, mais qui ont une meilleure clarté, une résistance aux chocs, une meilleure flexibilité à basse température et les températures de scellement à la chaleur inférieure [22]. Donc, ils sont largement utilisés dans les applications thermoplastiques et les copolymères adhésifs thermofusibles, des films et des gants chirurgicaux, etc. contenant 2-18 % VA sont des matériaux bien connus dans l'industrie du film [21].

Les copolymères contenant 7,5-12 % VA ont encore plus de flexibilité, la résistance à la perforation et la force de l'impact exceptionnel. Ils sont utilisés dans des applications de films de haute performance.

Les copolymères contenant 15-18% VA sont maintenant disponibles et certains sont presque caoutchouteux dans la nature.

Les copolymères contenant jusqu'à 20% en poids de VA sont utilisés dans diverses applications d'extrusion et de moulage [22].

- Pour l'EVA contenant une teneur moyenne en VA peut être utilisé pour la libération du médicament liée aux applications spécifiques en raison de sa bonne stabilité chimique, la biocompatibilité, et l'inertie.

- Pour l'EVA contenant une haute teneur en VA est utilisé dans la peinture, l'adhésif, et les applications de revêtement que l'incorporation d'éthylène diminue la fragilité, la rigidité, la dureté et de poly (acétate de vinyle) [21].

Les copolymères EVA sont structurés de façon aléatoire des polymères qui offrent une excellente résistance à l'ozone, la résistance aux intempéries et les propriétés mécaniques d'excellence. L'EVA est l'un des polymères largement utilisés pour isoler le câble. Il est aussi

fréquemment utilisé comme plastifiant de longue durée de vie pour améliorer les propriétés mécaniques et de traitement de PVC. L'EVA est disponible en un élastomère thermoplastique du plastique, du caoutchouc et en fonction de l'acétate de vinyle VA de contenu dans le copolymère. EVA contenant 28% de VA est un élastomère thermoplastique, et de 50% de VA est un caoutchouc [22].

Chapitre IV

Travaux récents

IV. TRAVAUX RECENTS

K. M. CHOI et col [2] ont cherché d'améliorer la souplesse du PLA par greffage du polyéthylène glycole (PEG) à faible poids moléculaire. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a montré que la température de transition vitreuse (T_g) du PLA-PEG a diminué de plus de 20°C comparé à celle du PLA, et exhibe un domaine de T_g large compris entre 15 et 56°C selon le taux du PEG, la température de fusion est aussi faiblement diminuée de 169,6°C pour le PLA à 163,1°C pour PLA-PEG40. Le module de Young du PLA est abaissé par 66% de 1,2GPa à 0,4 GPa, tant que l'allongement à la rupture du PLA a augmentée par 380% de 4,7% à 17,9%. Ces résultats expliquent que le PEG greffé a affecté les propriétés mécaniques du PLA. Il a aussi facilité la dégradation hydrolytique surtout à des taux de PEG supérieurs à 20%.

E. FORTUNATI et col [23] ont étudié l'effet de l'incorporation d'éthylène vinyle acétate-coglycidyle méthacrylate (EVA-GMA) dans le PLA. Les résultats indiquent une bonne compatibilité des deux polymères dans les mélanges contenant plus de 30 % (en poids) du copolymère, par contre, une phase de séparation est observée à des taux élevés d'EVA-GMA. Le test de dégradation a montré que l'addition de l'EVA-GMA au PLA a un effet positif sur la vitesse de biodégradabilité, par exemple le PLA/EVA-GMA (70/30) exhibe une vitesse de dégradation plus rapide est commence à se dégrader après 28 jours comparé à celle du PLA pur qui se dégrade après deux mois. Ce travail a démontré la possibilité de moduler les propriétés rhéologiques et thermique du PLA modifié avec le copolymère EVA-GMA.

H. M. SAID et col [24] ont appliqué une irradiation gamma sur les mélanges poly(L- acide lactique)/éthylène vinyle acétate (PLLA/EVA) à différent taux, en étudiant l'influence de cette irradiation sur la cristallisation ainsi que les propriétés thermiques et mécaniques. Les résultats ont montrés que la dégradation hydrolytique peut être contrôlée par exposition de mélanges aux radiations gamma. La contrainte et le module d'élasticité des mélanges PLLA/EVA augmentent proportionnellement avec le taux de PLLA et la dose d'irradiation. L'étude de la cristallisation a montré qu'il y a un changement du taux de cristallinité de la phase PLLA ce qui indique que le PLLA et L'EVA sont immiscibles pour les compositions étudiés, et il y a aussi une diminution du taux de cristallinité en augmentant le taux d'EVA. L'effet de la dose d'irradiation sur la stabilité thermique a été trouvé dépendant des compositions PLLA/EVA. Les thermogrammes ATG ont démontrés que la perte de masse augmente avec la réduction du taux de PLLA, et les mélanges irradiés sont thermiquement moins stables que les mélanges non irradiés.

M. A. ABDELWAHEB et col [25] ont proposés d'améliorer les propriétés mécaniques du PLA et PHB qui sont des polyesters biodégradables et sont fragiles à la température ambiante. Les mélanges PLA 75% et PHB 25% avec le bioplastifiant commercialisé sous le nom (Lapol 108) avec des différentes concentrations ont été caractérisés par (ATG), (DSC), (DRX) et (SEM). Les

résultats ont montré qu'il y a une bonne distribution de la majorité des composants et une absence de la phase de séparation. Les courbes DSC du PLA/PHB avec le plastifiant présentent une seule T_g ce qui indique que les composants sont miscibles ainsi la diminution de la T_g avec l'augmentation du taux du plastifiant, elles montrent aussi une bonne corrélation avec l'équation de FOX. Par contre la température de fusion (T_f) des mélanges PLA/PHB ne change pas avec l'augmentation du plastifiant et la stabilité thermique du PLA et PHB n'a pas été affectée. L'allongement à la rupture du mélange PLA/PHB est amélioré avec l'addition du plastifiant et le module d'élasticité a diminué par rapport à ceux du PLA et PHB purs. La microscopie électronique à balayage (SEM) montre que PLA/ PHB plastifié exhibe une distribution homogène du Lapol 108 dans la matrice polymérique. Les spectres de diffraction des rayons x (DRX) ont montré que le Lapol 108 a affecté l'espace interfoliaire du mélange et la cristallinité a faiblement augmenté avec l'augmentation du plastifiant. Le PHB pur montre une biodégradation par contre les échantillons qui contiennent le PLA n'ont pas été dégradés beaucoup durant la période expérimentale.

P. MA et col [26] dans leur travail ont essayé de mélanger le PLA avec l'EVA. Ils ont choisis le pourcentage PLA/EVA (80/20) avec des teneurs différentes en vinyle acétate, puis ils ont fixé le grade EVA50 avec des différents pourcentages du PLA et EVA. La compatibilité du PLA/EVA est contrôlée avec le taux du vinyle acétate (VA) et l'éthylène dans le copolymère. Les résultats montrent que la compatibilité est améliorée avec l'augmentation de la teneur en VA. Le PLA est miscible avec le polyvinyle acétate (PVA) mais non miscible avec le PE (les segments de VA dans l'EVA ont une bonne affinité avec la matrice PLA). La résistance au choc du PLA/EVA (80/20) a augmenté quand la teneur en VA supérieure à 50% puis elle diminue. La résistance au choc augmente proportionnellement avec des taux de l'EVA supérieurs à 30%, cette résistance atteint un maximum à une teneur en VA proche de 50%. Les propriétés mécaniques du PLA/EVA (80/20) sont affectées par la teneur en VA et elle influe sur la morphologie et l'adhésion interfaciale (les propriétés interfaciales sont améliorées en augmentant la teneur en VA).

A. J. ZATTERA et col [27] ont fait des études sur les résidus des chaussures, et que la majorité de ces résidus se composent de l'EVA qui a un large domaine d'application spécialement dans la production des semelles. L'objectif de leur travail est de caractériser ces résidus et l'analyse du coût de production pour rendre le recyclage possible. Selon les analyses SEM, les résidus de l'EVA présentent une structure microcellulaire qui va se détruire après le broyage, la poudre EVA se compose de deux phases : une phase greffée (75%) et l'autre soluble (25%). L'ATG montre que la teneur en VA dans les résidus est de 20% et il est admis que l'EVA contient 25%

de VA avant le greffage. D'après les tests mécaniques, ils ont trouvés que la structure greffée des résidus est plus rigide que celle de l'EVA vierge.

N. BURGOS et col [28] ont préparé des mélanges à base de PLA et un plastifiant à base d'oligomère de l'acide lactique (OLA) aux différentes concentrations entre 15% et 25% pour améliorer la ductilité du PLA. Le plastifiant cause la diminution de la Tg et une amélioration considérable dans les propriétés mécaniques. Une seule Tg qui apparait et l'absence de phase de séparation, les films préparés ont été exposé durant 3 mois sous des conditions ambiantes. Les propriétés thermiques, mécaniques et structurales ont été étudiées pour évaluer la stabilité du mélange PLA/OLA en fonction du temps. Les mélanges avec 20% et 25% d'OLA restent stables est compatible avec le PLA.

S. N. ABDULMANAN et col [29] ont essayé d'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges PLA-EVA (avec 18% en VA), ils ont montré que les propriétés mécaniques du PLA présentent une amélioration par rapport à celles du PLA pure avec l'incorporation de l'EVA, et que le module de flexion augmente avec l'augmentation du taux de l'EVA au moment ou les contraintes en traction et flexion augmentent aussi avec l'augmentation de l'EVA et sa valeur optimale à 90PLA/EVA10.

Chapitre V

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

V. MATERIAUX UTILISES ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

V.1. L'objectif

L'objectif de notre travail en premier lieu est l'élaboration et la caractérisation des mélanges à base de PLA-EVA. En deuxième lieu, la plastification des mélanges PLA-EVA par ATBC avec un taux de 25 % par rapport au PLA et d'étudier l'effet de cette plastification sur les différentes propriétés des mélanges PLA-EVA.

V.2. Matériaux utilisés

V.2.1. Polyacide lactique (PLA)

Le polyacide lactique (PLA) utilisé lors de cette étude est un produit commercialisé sous la marque « NatureWorks PLA Polymer 2002D », sous forme de granulés transparentes. Son indice de fluidité est de 5-7 g/10 min à (210°C/2,16 Kg). Sa température de fusion est 210°C et de densité 1,24 g/cm³.

V.2. 2. L'éthylène vinyle acétate (EVA)

Le copolymère d'éthylène vinyle acétate (EVA) commercialisé sous la marque « EVATANE 40-55 », sous forme de granulés transparentes utilisé au cours de cette étude. Son indice de fluidité est de 48-62 g/10 min à (190°C/2,16 Kg) produit avec un taux élevé de vinyle acétate (38-41 % en masse), sa température de fusion de 63°C et de densité 0,96 g/cm³.

V.2. 3. Le polyéthylène basse densité (PEBD)

Le polyéthylène basse densité (PEBD) utilisé est un produit commercialisé sous la marque PE-LD REPSOL 2107F, sous forme de granulés translucides. Son indice de fluidité est de 0,7 g/10 min à (190°C/2,16 Kg) et de densité 0,921 g/cm³.

V.2.4. L'acétyl tributyle citrate (ATBC)

L'acétyl tributyle citrate (ATBC) est un produit commercialisé sous la marque Sigma Aldrich, France, sa température d'évaporation de 170°C et de densité 1,050 g/cm³.

V.3. Mode Opérateur

V.3.1. La préparation des mélanges

Les mélanges PLA/EVA/ATBC ont été préparés à l'aide d'un plastographe de marque Brabender GmbH, au niveau du laboratoire LMPMP, avec une vitesse de rotation de 40 tr/min à la température 190°C et de temps de mélangeage de 7 min. Les mélanges obtenus ont été découpés en petits morceaux, puis ont subi un broyage à l'aide d'un broyeur.

V.3.2. Préparation des films

Les films des différents mélanges ont été obtenus à l'aide d'une presse hydraulique de marque " Polylab ", à une température de 190°C, un temps de préchauffage 3 min, un temps de dégazage 1 min et un temps de compression 2 min.

V.4. Techniques de caractérisation

V.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'appareil utilisé est un spectromètre "FTIR spectrometer Spectrum Two" de marque "Perkin Elmer". Pour appliquer cette technique dans le domaine spectral étudié (4000 - 500 cm^{-1}), les échantillons à analyser sont préparés sous forme de films très fins.

V.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'évolution de la structure cristalline (taux de cristallinité) des différents échantillons est étudiée par diffraction des rayons X. La diffraction a été réalisée par un diffractomètre de type Bruker D8 Advance. Un pas de 0,05° et une vitesse de balayage est de 0,08 s/pas, sous une tension de 30 kV et un courant de 25 mA. L'angle de diffraction (2θ) est pris entre 6° et 70°. Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$).

V.4.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

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, ...).

Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur un calorimètre de marque TA instruments. Les échantillons ont été étudiés sur une plage de température comprise entre 25 et 220°C selon les cycles : pour le premier cycle (un équilibrage à 25°C suivi d'un isotherme de 1 minute), le deuxième cycle (un chauffage jusqu'à 220°C puis un isotherme de 3 minutes), le troisième cycle (un refroidissement jusqu'à -50°C suivi d'un isotherme de 3 minutes), le quatrième cycle (un chauffage jusqu'à 220°C puis un isotherme de 3 minutes), et en fin un refroidissement jusqu'à 25°C.

Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été fixées à 20°C/min pour le premier, le deuxième et le troisième cycle, et 10°C/min pour le quatrième cycle.

V.4.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux.

L'appareillage utilisé est de marque TA instruments. Pour la thermogravimétrie dynamique les essais ont été réalisés entre 20 et 520°C à la vitesse de 10°C/min sur les mélanges des différentes formulations préparées et pour la thermogravimétrie isotherme ils ont été réalisés à une température constante $T=200^{\circ}\text{C}$.

V.4.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)

La spectrométrie mécanique permet d'obtenir les propriétés mécaniques aux petites déformations dans le domaine linéaire. L'analyse mécanique dynamique a été réalisée à l'aide d'un appareil de marque RSA olympics. Des échantillons de forme de feuilles rectangulaires sont découpés dans des films très fins. La longueur utile des éprouvettes est de 40 mm pour une largeur de 20 mm. Les essais ont été effectués à une fréquence de 1 Hz, dans le domaine de température de (-70°C) jusqu'à (90°C), à un incrément de température à 1°C sous azote.

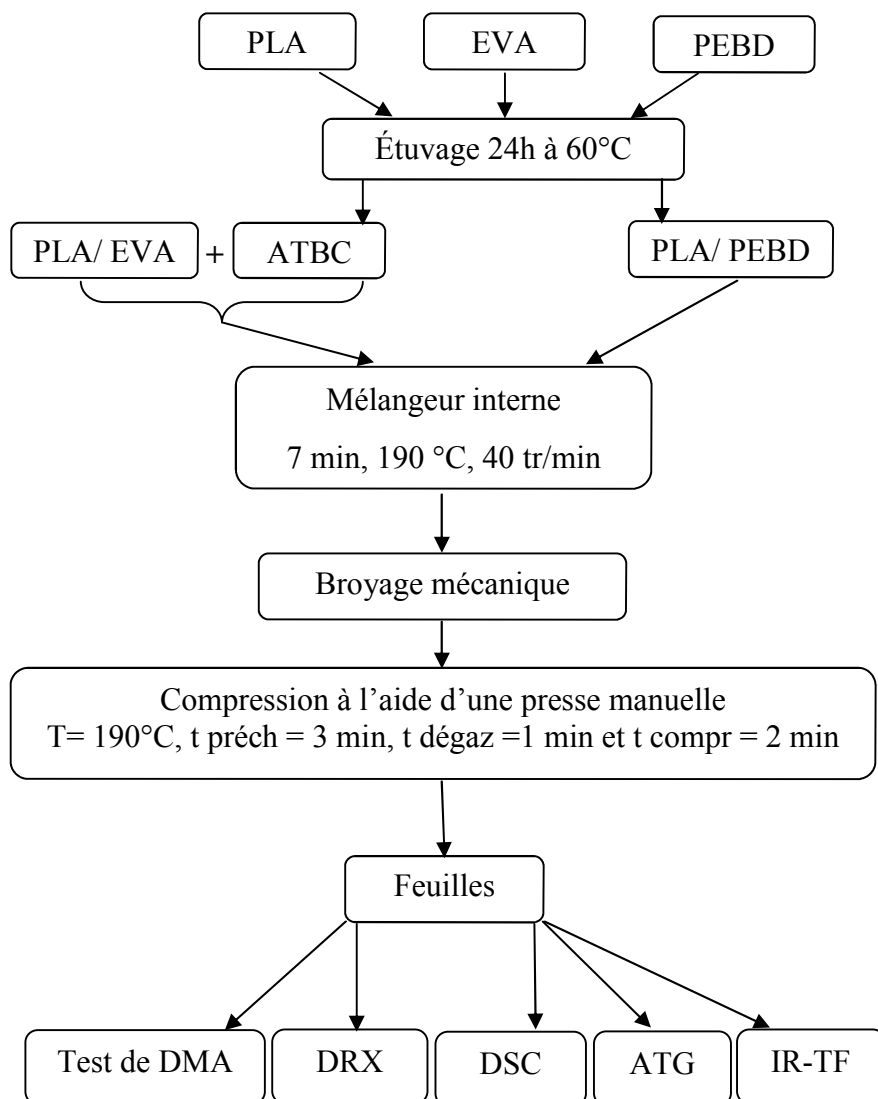


Figure V.1. Organigramme du travail expérimental.

Les formulations réalisées sont données dans le tableau suivant :

Tableaux V.1 Composition des mélanges

Formulation	PLA%	EVA%	PEBD%	ATBC%
PLAT	100	-	-	-
EVANT	-	100	-	-
PEBDNT	-	-	100	-
PLA-PEBD50	50	-	50	-
PLA-EVA10	90	10	-	-
PLA-EVA25	75	25	-	-
PLA-EVA50	50	50	-	-
PLA-EVA75	25	75	-	-
PLA-EVA90	10	90	-	-
PLA-ATBC	75	-	-	25
PLA-EVA10-ATBC	65	10	-	25
PLA-EVA25-ATBC	50	25	-	25
PLA-EVA50-ATBC	25	50	-	25

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

VI.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

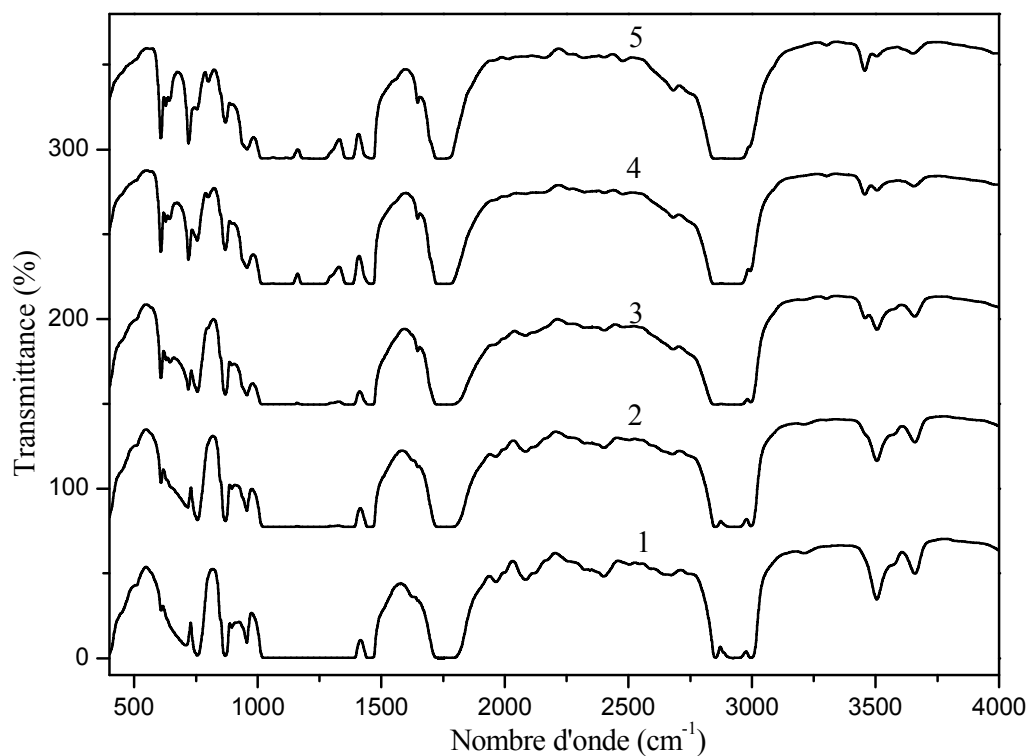


Figure VI.1. Spectres IR-TF des différentes formulations : 1- PLA-EVA10, 2- PLA-EVA25, 3- PLA-EVA50, 4- PLA-EVA75, 5- PLA-EVA90.

D'après la figure VI.1 on peut caractériser les formulations par :

- Vibration d'élongation de la liaison C-H_{aliphatique} ($3000-2800\text{ cm}^{-1}$) avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration d'élongation de la liaison C=O ($1750-1720\text{ cm}^{-1}$) avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration d'élongation de la liaison C-C_{aliphatique} ($1250-1000\text{ cm}^{-1}$) avec une moyenne intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration de déformation du groupement -CH du (-CH₃) dans la zone $1500-1400\text{ cm}^{-1}$ avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration d'élongation de la liaison C-O_{ester} ($1205-1183\text{ cm}^{-1}$) deux bandes (moyenne/forte) pour le PLA et l'EVA.
- Vibration de déformation de la liaison C-H_{aliphatique} ($750-600\text{ cm}^{-1}$) deux bandes (moyenne/forte) pour le PLA et l'EVA.
- Vibration de déformation du groupement -CH du (-CH₂) dans la zone 720 cm^{-1} avec une intensité moyenne qui correspond à l'EVA.

On constate aussi qu'il y a une diminution dans l'intensité du pic vers 3500 cm^{-1} , une augmentation dans l'intensité du pic vers 600 cm^{-1} et l'apparition d'un pic vers (1384 cm^{-1}) avec l'augmentation du taux de l'EVA.

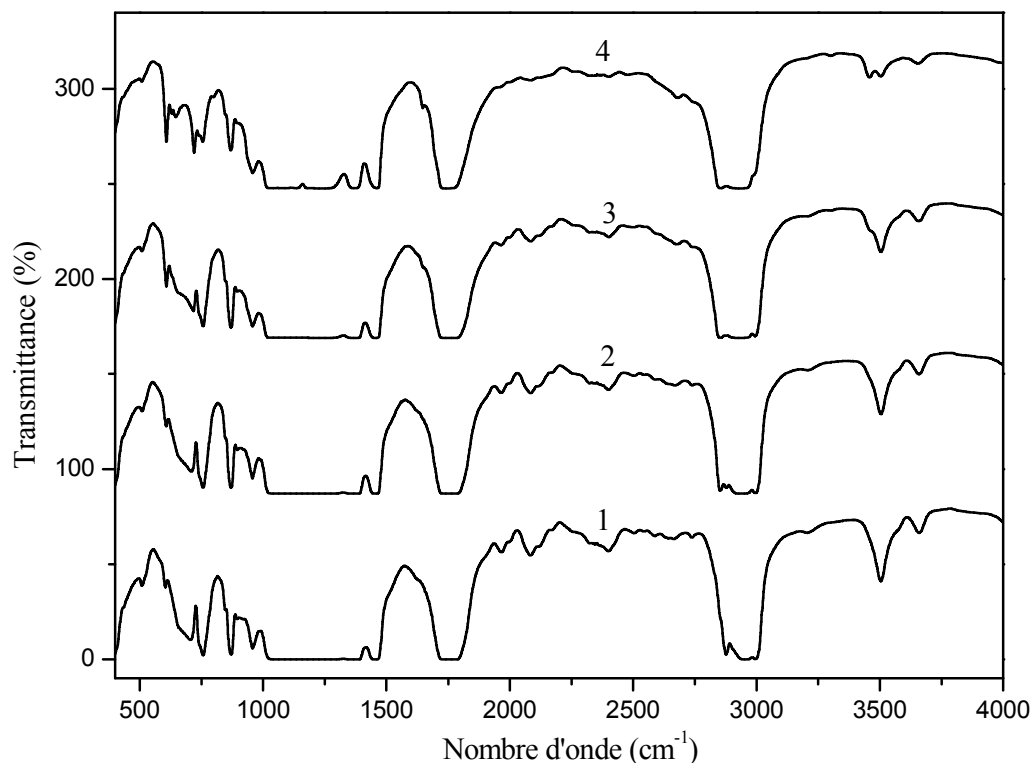


Figure VI.2. Spectres IR-TF des différentes formulations : 1- PLA-ATBC, 2- PLA-EVA10-ATBC, 3- PLA-EVA25-ATBC, 4- PLA-EVA50-ATBC.

D'après la figure VI.2 on peut constater ce qui suit :

- Vibration d'élongation de la liaison C-H aliphatique ($3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$) avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Apparition d'une bande d'absorption à 1750 cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle (-C=O) de l'ATBC et le PLA.
- Vibration de déformation du groupement -CH du (-CH_3) dans la zone $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration de déformation du groupement -CH du (-CH_2) dans la zone ($750\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) deux bandes (forte / moyenne) correspondre à l'EVA et ATBC.

On constate que l'ajout de l'ATBC ne provoque aucun changement dans la structure des mélanges (pas de nouveaux pics ou changement dans l'intensité des pics existants).

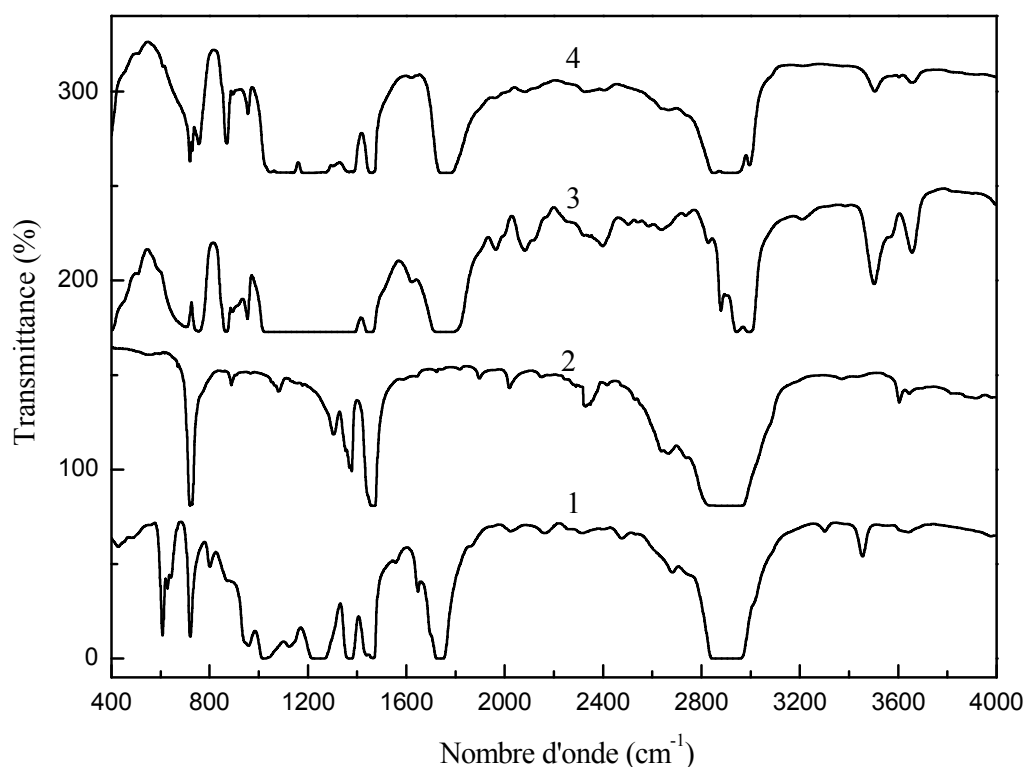


Figure VI.3. Spectres IR-TF des différentes formulations : 1- EVANT, 2- PEBDNT, 3- PLAT, 4- PLA-PEBD50.

La figure VI.3 représente les formulations de base à savoir l'EVANT, PEBDNT, PLAT et PLA-PEBD50. A partir de cette figure nous constatons ce qui suit :

- Vibration d'élongation de la liaison C-H_{aliphatique} (3000-2800 cm⁻¹) avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration d'élongation de la liaison C=O (1750-1720 cm⁻¹) avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.
- Vibration d'élongation de la liaison C-C_{aliphatique} (1250-1000 cm⁻¹) avec une moyenne/faible intensité pour l'EVA et le PEBD.
- Vibration d'élongation de la liaison C-O_{ester} (1205- 1183 cm⁻¹) deux bandes (moyenne/forte) pour l'EVA.
- Vibration de déformation de la liaison C-H_{aliphatique} (750-600 cm⁻¹) deux bandes (moyenne/forte) pour le PLA, l'EVA et le PEBD.
- Vibration de déformation du groupement -CH du (-CH₃) dans la zone 1500-1400 cm⁻¹ avec une forte intensité pour le PLA et l'EVA.

- Vibration de déformation du groupement -CH du (-CH_2) dans la zone 720 cm^{-1} avec une intensité moyenne correspondant à l'EVA.
- Apparition des bandes caractéristique du groupement -CH du (-CH_2) dans la zone $3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ avec une forte intensité pour le PEBD.
- Un pic à 1384 cm^{-1} pour l'EVA, correspondant au groupement -CH- de la chaîne latérale, ce résultat est similaire à celle décrite dans la littérature [30].

Pour le PLA-PEBD50 on observe que l'intensité du pic vers 3600 cm^{-1} a diminué par rapport à celle de PLAT. Ceci est dû à la diminution du taux de PLA dans le mélange.

En comparant l'EVANT avec le PEBDNT, on remarque l'apparition d'une vibration de déformation de la liaison C-O-C vers 1020 cm^{-1} attribué au vinyle acétate, ce résultat est confirmé par des travaux récents [23].

Après la comparaison entre les spectres des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT, PLA-PEBD50 et les spectres obtenus pour les mélanges, illustrés par les figures V.1 et V.2, on constate la présence des mêmes pics caractéristiques d'intensités presque similaires, ces résultats montrent qu'il n'y a pas de changement notable dans la structure chimique de nos mélanges.

VI.2. Diffraction des rayons X

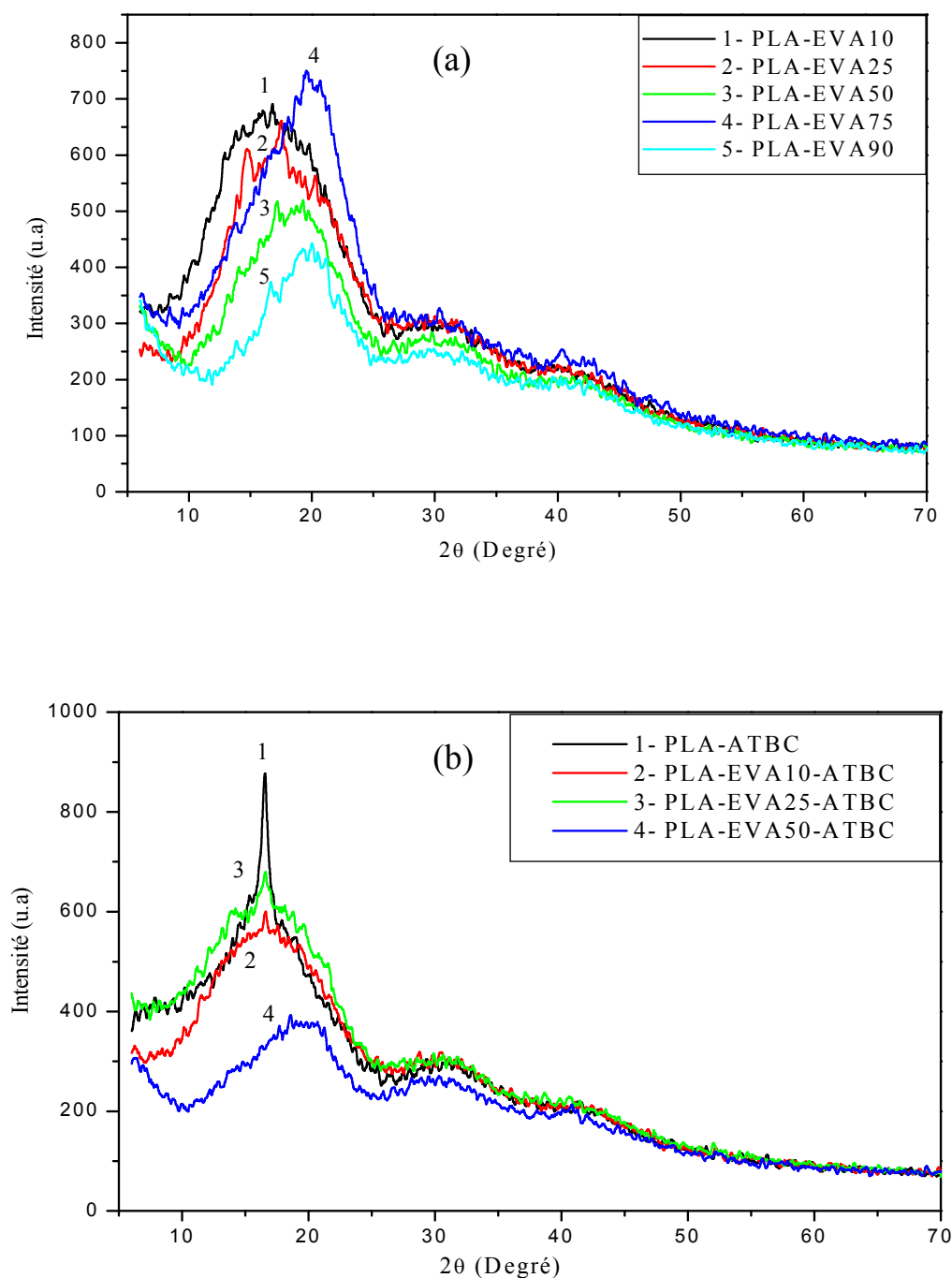


Figure VI.4. Diffractogrammes des rayons X des formulations :

- (a). PLA-EVA10, PLA-EVA25, PLA-EVA50, PLA-EVA75, PLA-EVA90,
(b). PLA-ATBC, PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC, PLA-EVA50-ATBC.

Des analyses DRX ont été effectuées sur les différentes formulations PLA-EVA, PLA-EVA-ATBC ainsi que les formulations (PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50), afin d'évaluer l'influence de la plastification sur leurs cristallinités. Les diffractogrammes correspondants sont présentés sur les figures ci dessus :

La figure VI.4.(a) présente le diffractogramme des formulations PLA-EVA à différentes concentrations, Le PLA-EVA10 présente un pic à $2\theta=16,87^\circ$ similaire à celui du PLAT, avec un déplacement du pic caractéristique vers les grands angles $2\theta=20^\circ$ avec l'augmentation du taux de l'EVA, ce qui indique que la structure cristalline de la matrice a changée ou déstructurée, il y a aussi une diminution dans l'intensité du pic de diffractions avec l'augmentation du taux de l'EVA, peut être une indication de l'augmentation du désordre dans les chaînes du PLA (diminution du taux de cristallinité). Tant que le PLA est plus cristallin que l'EVA, la diminution du pourcentage du PLA dans les mélanges réduit le taux de cristallinité. Sauf pour PLA-EVA75 où il y a une augmentation de cette intensité [31].

D'après la figure VI.4.(b), on observe que par l'incorporation de l'ATBC, l'intensité des pics caractéristiques des mélanges PLA-EVA-ATBC est plus faible par rapport à celles des formulations PLA-EVA avec un déplacement des pics caractéristiques vers les grandes angles. Ceci montre la diminution de la cristallinité des mélanges, ainsi pour la formulation PLA-ATBC ou il y a une diminution dans l'intensité du pic et un déplacement vers les grands angles par rapport à celle du PLA. Ce phénomène indique que la cristallinité du PLA est affectée par l'addition de l'ATBC [10, 25].

Pour déterminer le taux de cristallinité d'un matériau semi-cristallin, il faut alors déterminer l'aire des pics correspondant à la phase cristallisée et celle correspondant à la phase amorphe. Il n'est alors pas nécessaire de connaître les phases 100% cristallisée ou 100% amorphe.

Le taux de cristallinité est alors déterminé par l'équation suivante :

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \dots \dots \dots (1)$$

A_c est l'aire des pics caractéristiques de la phase cristalline.

A_a est l'aire qui caractérise la phase amorphe.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1. Le taux de cristallinité calculés par la loi de Bragg des différentes formulations.

Formulation	Xc (%)	Formulation	Xc (%)	Formulation	Xc (%)
PLA-EVA10	78,18	PLA-ATBC	56,25	PLAT	68.66
PLA-EVA25	77,05	PLA-EVA10-ATBC	68,72	EVANT	18,55
PLA-EVA50	75,75	PLA-EVA25-ATBC	74,88	PEBDNT	79,96
PLA-EVA75	79,96	PLA-EVA50-ATBC	64,46	PLA-PEBD50	74,85
PLA-EVA90	67,81	-	-	-	-

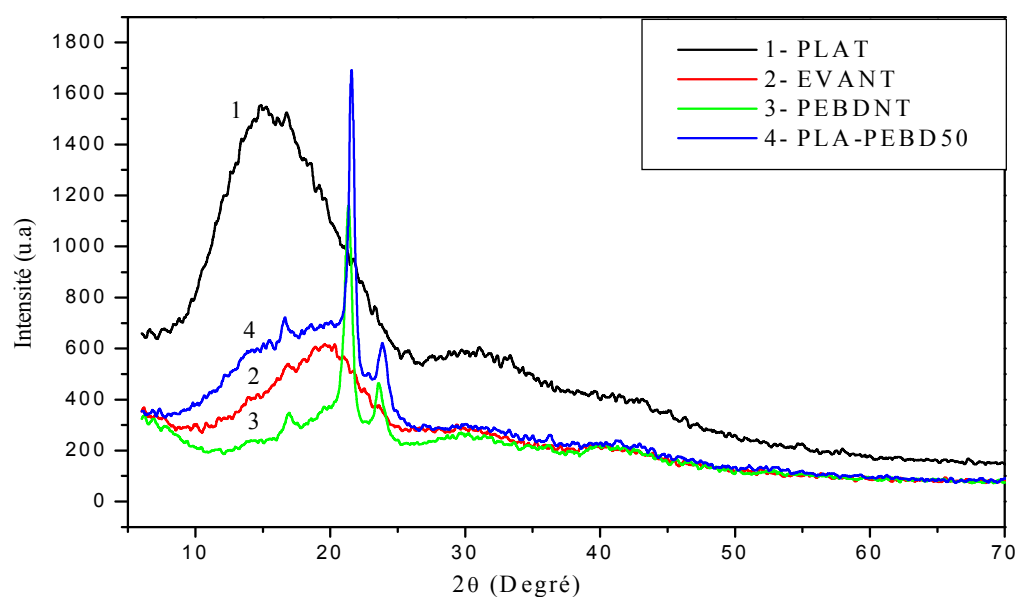


Figure VI.5. Diffractogrammes des rayons X des formulations : PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50

La figure VI.5 présente le diffractogramme des rayons X des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50, on constate que l'EVANT présente une structure amorphe vue la faible intensité de son pic par rapport à celle du PLAT qui présente une structure plus cristalline que l'EVANT et le PEBDNT qui présente une structure semi cristalline, donc l'augmentation de la teneur en vinyle acétate dans l'EVA diminue la cristallinité. Pour le PLA-PEBD50, il y a une diminution de la cristallinité par rapport à celle du PEBDNT, ceci est dû à la diminution de la teneur de PEBDNT dans le mélange.

VI.3. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

VI.3.1. Analyse calorimétrique différentielle lors du quatrième cycle

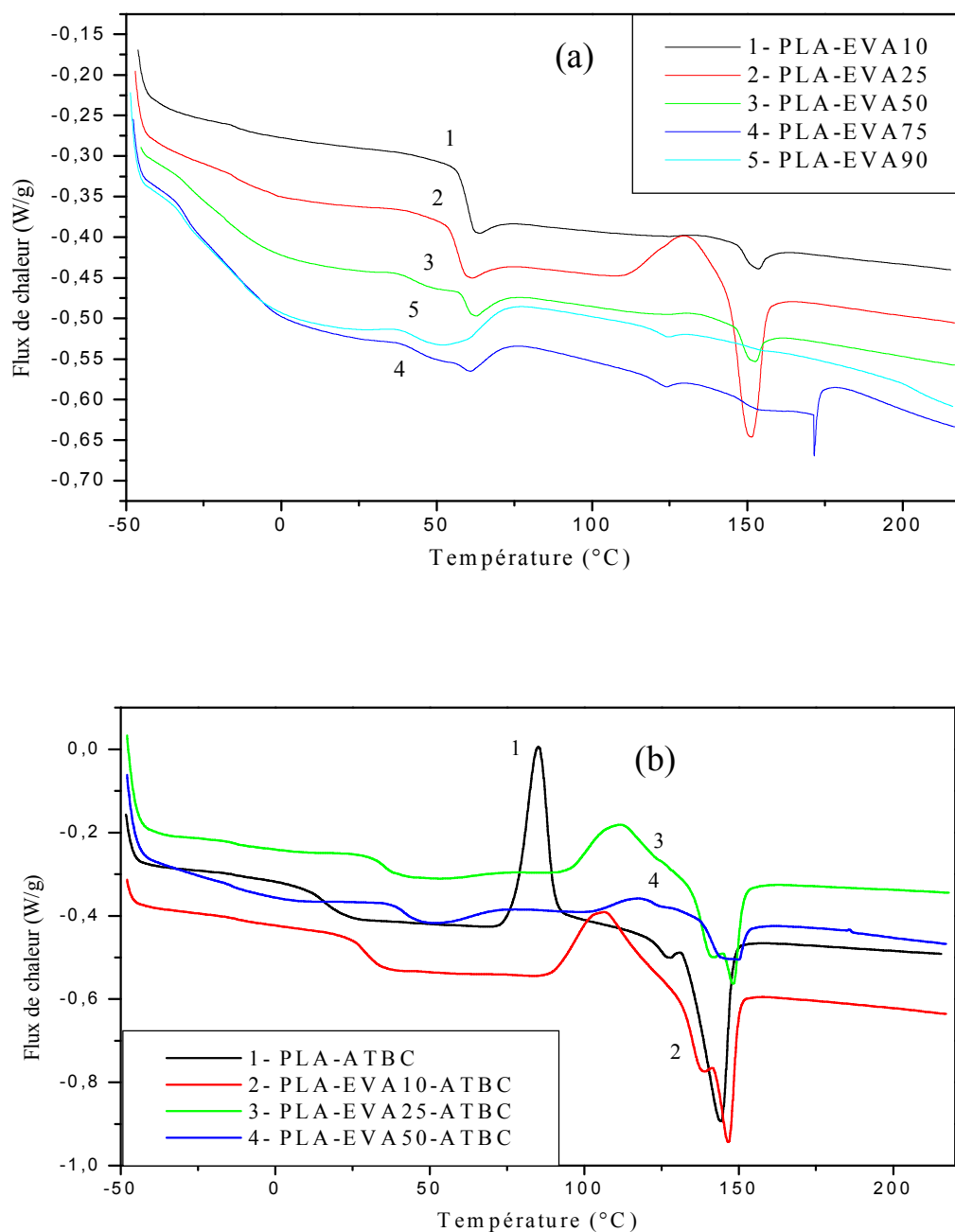


Figure VI.6. Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations lors du quatrième cycle: (a). PLA-EVA10, PLA-EVA25, PLA-EVA50, PLA-EVA75, PLA-EVA90, (b). PLA-ATBC, PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC, PLA-EVA50-ATBC.

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation du taux de l'EVA ou l'ajout de l'ATBC sur les propriétés thermiques du PLA, des analyses DSC ont été effectuées sur les formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC.

La figure VI.6.(a) et le tableau VI.2 résument les propriétés thermiques des mélanges PLA-EVA durant le quatrième cycle (un chauffage de -50°C jusqu'à 220°C) dont on se base pour éliminer l'effet de l'histoire thermique, indiquent qu'il y a deux pics endothermiques au niveau des températures de fusion T_{f1} proche de celle de l'EVA et T_{f2} proche de celle du PLA avec une diminution de ces températures et des températures de transition vitreuse T_{g1} et T_{g2} qui sont proche de celles de l'EVA et du PLA respectivement avec l'augmentation du taux de l'EVA, ceci est due au rôle plastifiant de l'EVA sur les chaînes du PLA [32]. et le taux de cristallinité qui est déterminé par l'équation :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{93} \times 100 \dots \dots \dots (2).$$

ΔH_{cf} : enthalpie de cristallisation à froid.

ΔH_f : enthalpie de fusion.

93 : ΔH_f du PLA pure.

$\emptyset$: le taux de l'EVA.

Tableau VI.2. Les propriétés thermiques mesurées et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA lors du 4^{ème} cycle. .

Formulation	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_{dc} (°C)	T_{cf} (°C)	ΔH_{cf} (J/g)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PLA- EVA10	-15,46	60,6	125,01	131,66	0,50	63,55	153,58	0,90	4,30
PLA- EVA25	-13,52	57,41	112,18	130,35	6,18	60,85	151,16	8,82	11,35
PLA- EVA50	-16,82	42,22	123,39	132,38	0,51	62,74	151,43	1,18	1,44
PLA- EVA75	-30,17	42,80	-	-	-	60,85	-	-	-
PLA- EVA90	-31,91	42,48	-	-	-	53,31	-	-	-

D'après la figure VI.6.(b) et le tableau VI.3 qui représentent les propriétés thermiques des mélanges PLA-EVA-ATBC durant le quatrième cycle, on trouve que pour PLA-ATBC le thermogramme présente un pic endothermique au niveau de la température de fusion avec une diminution de cette température par rapport à celle du PLAT.

Pour les formulations PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC et PLA-EVA50-ATBC, les thermogrammes présentent des pics endothermiques au niveau de la température de fusion avec une diminution de ces températures par rapport aux celles du PLA-EVA10, PLA-EVA25 et PLA-EVA50 respectivement.

Les formulations PLA-EVA-ATBC présentent également une diminution de la température de cristallisation et une diminution du taux de cristallinité pour les formulations PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC et PLA-EVA50-ATBC ces résultats montrent que le plastifiant

ATBC permet d'augmenter la mobilité des chaînes des mélanges ce qui entraîne une diminution de la température de transition vitreuse et de la cristallisation des mélanges. Par contre si on compare avec les formulations PLA-EVA il y a une augmentation du taux de cristallinité, il y a aussi des températures de transition vitreuse plus faibles que celles des formulations PLA-EVA. La diminution de la T_g montre que le polymère est bien plastifié.

Tableau VI.3. Les propriétés thermiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA-ATBC lors du 4^{ème} cycle.

Formulation	T_g (°C)	T_{dc} (°C)	T_{Cf} (°C)	ΔH_{Cf} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PLA-ATBC	15,90	72,73	84,99	20,16	146,5	18,30	8,00
PLA- EVA10-ATBC	28,24	62,73	86,09	12,72	149,6	6,62	18,74
PLA- EVA25- ATBC	35,08	85,86	101,81	10,08	150,1	2,92	15,39
PLA- EVA50- ATBC	41,63	15,49	24,30	1,86	149,6	5,31	4.94

Il est généralement admis que si les thermogrammes DSC présentent de deuxième température de transition vitreuse, on peut déduire que les deux polymères sont immiscibles. Mais on peut vérifier par l'application de la loi de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} \dots \dots \dots (3)$$

T_g : Température de transition vitreuse du mélange.

T_{g1} : Température de transition vitreuse du PLA.

T_{g2} : Température de transition vitreuse de l'EVA.

X_1 : fraction massique du PLA.

X_2 : fraction massique de l'EVA.

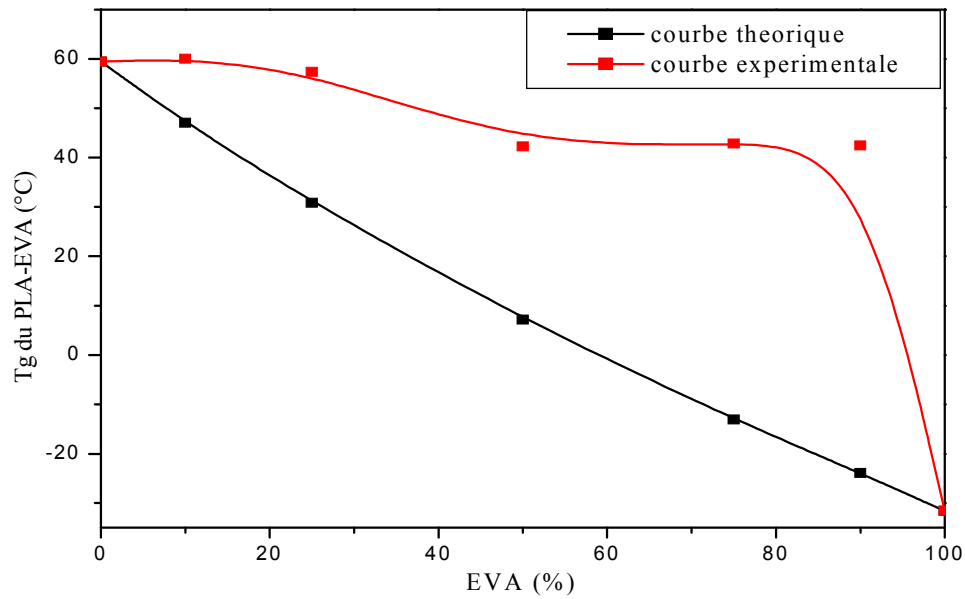


Figure VI.7. Variation de la Tg des mélanges PLA-EVA en fonction du taux de l'EVA.

La figure VI.7 représente clairement le désaccord entre les valeurs expérimentales de Tg des mélanges PLA-EVA et les valeurs théoriques, mais on remarque que le PLA n'est pas vraiment affecté par l'ajout de l'EVA pour les formulations PLA-EVA10 et PLA-EVA25, à partir de 50% d'EVA on remarque la diminution de Tg, ce qui implique qu'il y a une certaine miscibilité partielle des deux polymères.

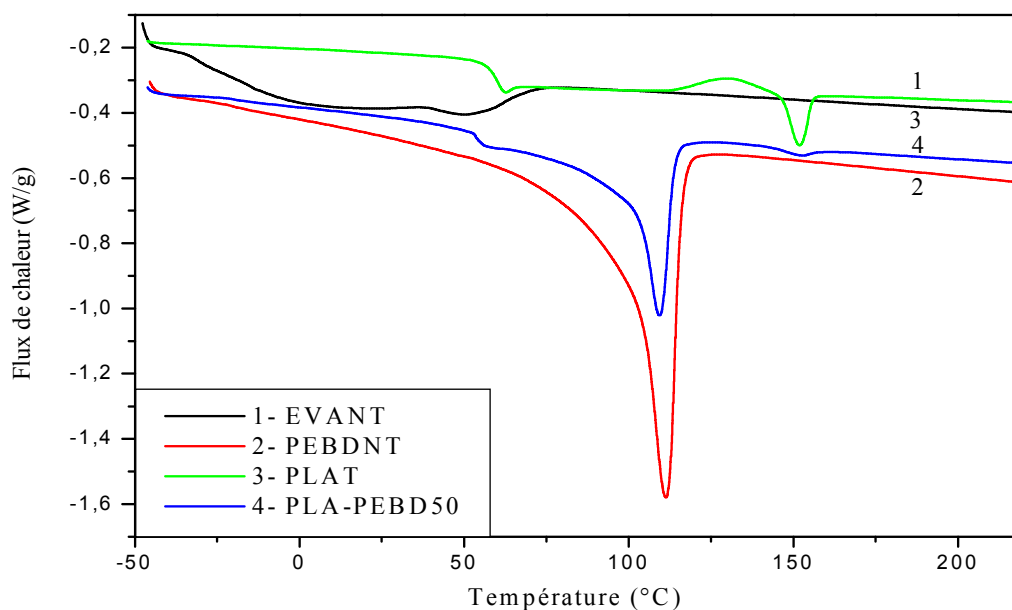


Figure VI.8. Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD50 lors du quatrième cycle.

La figure VI.8 montre les thermogrammes DSC des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50 lors du quatrième cycle.

L'analyse de ces spectres révèle deux importantes transformations: la transition vitreuse matérialisée par un petit saut sur le spectre, apparaît vers 61,10°C et la fusion qui se distingue par un pic endothermique à 151,93°C pour le PLAT. Pour le PEBDNT, $T_f=111,1^\circ\text{C}$. Pour le PLA-PEBD50, $T_g= 53,36^\circ\text{C}$, et la fusion qui se distingue par deux pics endothermiques à 109,2°C et à 150,1°C. Pour l'EVANT, la température de transition vitreuse $T_g = -31,59^\circ\text{C}$ et la fusion se distingue par un pic endothermique à 51.34°C.

Tableau VI.4. Les propriétés physiques et le taux de cristallinité mesurés des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50 lors du quatrième cycle.

Formulation	T_g (°C)	T_{dc} (°C)	T_{Cf} (°C)	ΔH_{Cf} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
EVANT	-31.59	-	-	-	51,34	4,85	5,21
PLAT	61,10	113,52	130,91	5,39	151,93	5,04	38,28
PEBDNT	-	-	-	-	111,1	39,77	42,76
PLA-PEBD50	53,36	-	-	-	109,2-150,1	17,69	38.04

VI.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

VI.4.1. Analyse thermogravimétrique dynamique

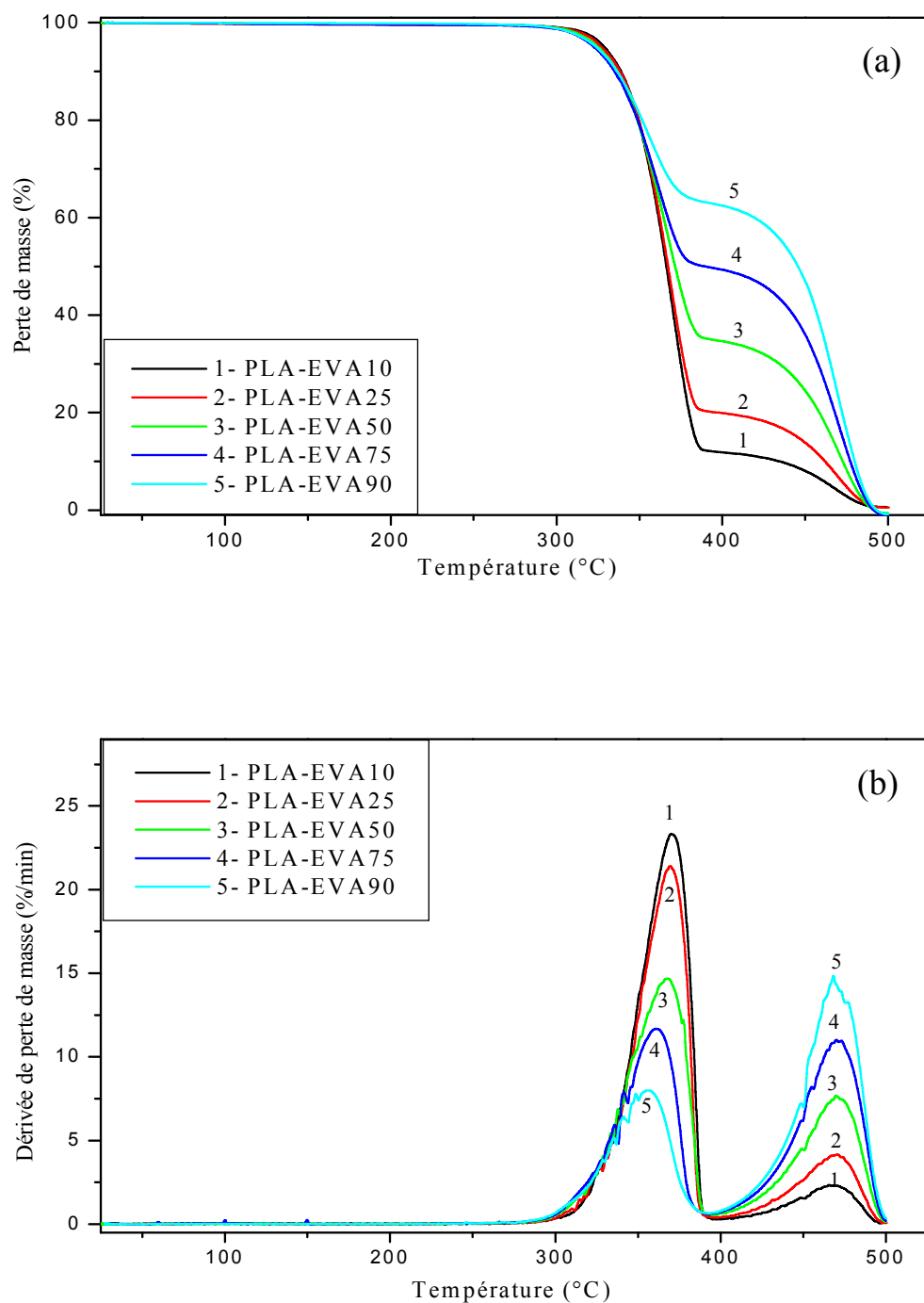


Figure VI.9. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique des formulations à base de PLA-EVA à différentes concentrations.

La figure VI.9 représente les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique des formulations à base de PLA-EVA à différentes concentrations. La température correspondant au début de décomposition d'un polymère ($T_{\text{début}}$) est essentielle pour évaluer sa stabilité

thermique, elle est résumée dans le tableau VI.5. On observe que toutes les formulations se dégradent en deux étapes, ce qui indique la présence de deux composants dans chaque formulation.

La première étape est due au PLA et à la présence du vinyle acétate dans le copolymère ; et la deuxième due au reste de la chaîne hydrocarbonée de l'EVA. Les formulations PLA-EVA ont un comportement intermédiaire entre EVA et PLA, la première température de début de décomposition (345°C) proche à celle du PLA et la deuxième (448,3°C) proche à celle de l'EVA, avec une diminution de cette température en augmentant du taux de l'EVA ce qui confirme que l'EVA est moins stable thermiquement que PLA.

D'après la figure VI.9(b) et le tableau VI.5, on remarque que l'augmentant du taux de l'EVA provoque une diminution de la température de la perte maximale de la masse ainsi pour le résidu, ce qui confirme aussi que l'EVA est moins stable thermiquement que PLA [33].

Tableau VI.5. Les différentes températures mesurées lors de la dégradation des formulations PLA-EVA.

Formulation	T _{début} (°C)	T 5% (°C)	T50% (°C)	T max (°C)	Résidu (%)
PLA-EVA10	345	328,7	366,2	370,9	0,61
	448,3			468,1	
PLA-EVA25	343,9	325,8	367,2	369,6	0,52
	443,7			470,6	
PLA-EVA50	337,5	324,9	371,4	368,4	0
	442,3			470,6	
PLA-EVA75	333,2	322,7	388,3	361,9	0
	441			470,6	
PLA-EVA90	326,7	324	445,4	356,9	0
	429,4			468,1	

T 5% : Température de la perte de 5% de masse.

T 50% : Température de la perte de 50% de masse.

T max : Température de la perte maximale de la masse.

Résidu (%) : Masse restante à T=500°C.

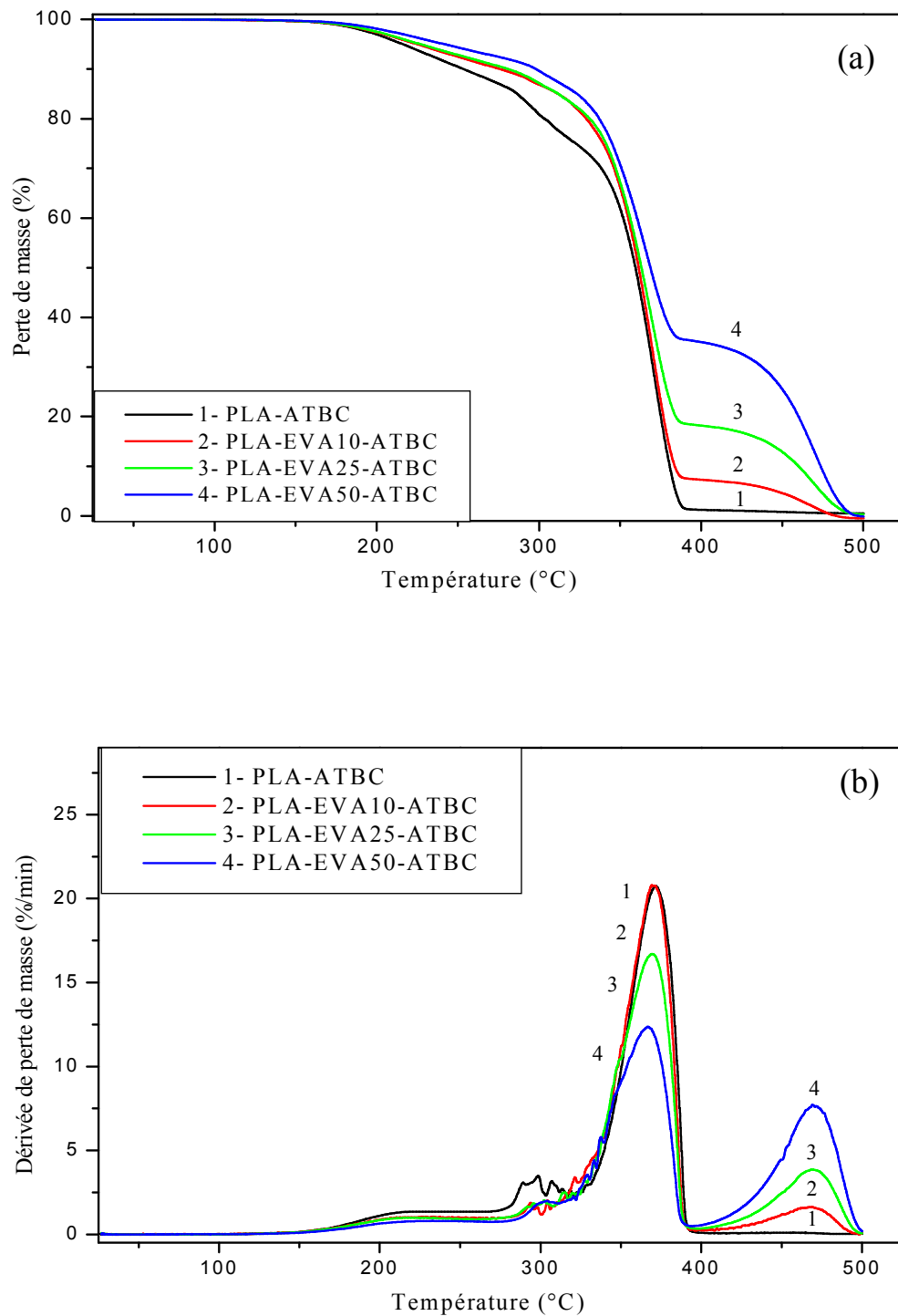


Figure VI.10. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique des formulations à base de PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations.

La figure VI.10 représente les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique des formulations à base de PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations.

D'après la figure VI.10.(a) et le tableau VI.6 qui résume les différentes températures mesurées, on trouve que l'ajout de l'ATBC aux mélanges PLA-EVA conduit à des températures de début de dégradation thermique plus faibles, ce phénomène est attribué à la faible stabilité thermique de l'ATBC (300°C) [25]. $T_{\text{début}}$ est diminué par l'addition de l'ATBC, et par comparaison avec les formulations PLA-EVA, on trouve que les températures correspondant à 5% et à 50% de perte de masse désignés par T5% et T50% sont diminuées ainsi que le résidu [31].

D'après la figure VI.10.(b) on remarque que l'ajout de l'ATBC provoque une diminution de la température de la perte maximale de la masse ainsi pour le résidu. Donc, l'addition de l'ATBC rend le PLA moins stable thermiquement.

Tableau VI.6 Différentes températures mesurées lors de la dégradation des formulations PLA-EVA-ATBC.

Formulation	$T_{\text{début}}$ (°C)	T 5% (°C)	T50% (°C)	T max (°C)	Résidu (%)
PLA-ATBC	336,6	216,2	359.5	370,9	0,52
PLA-EVA10-ATBC	337,7	224,8	361.4	370,9	0
	452,6			468,1	
PLA-EVA25- ATBC	333,9	225,1	361.4	369,6	0,35
	452,3			469,3	
PLA-EVA50- ATBC	328,4	241,5	368.6	367,1	0
	443,9			469,3	

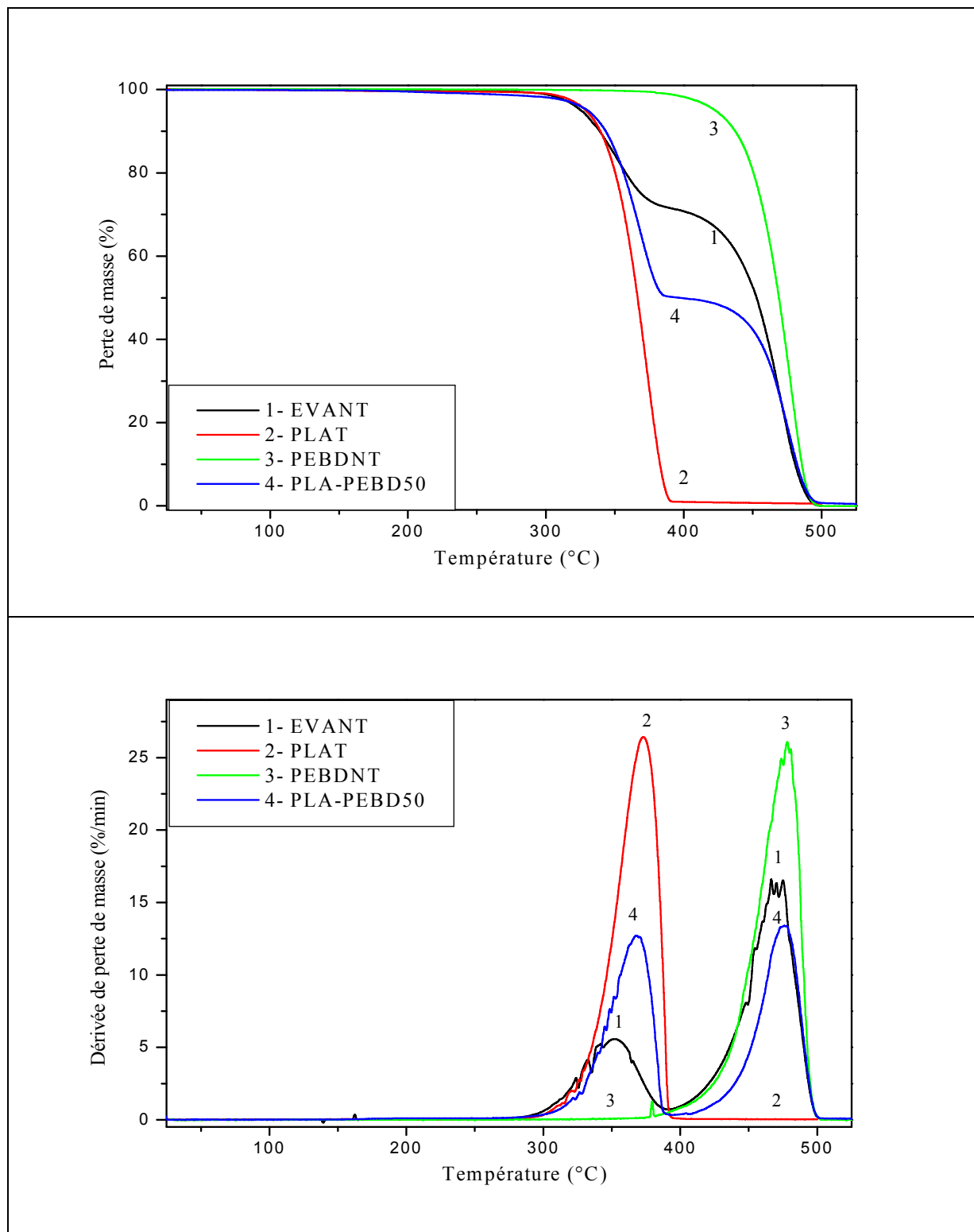


Figure VI.11. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique des formulations EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD50.

D'après la figure VI.11 qui représente les courbes de l'analyse thermogravimétrique, on observe que le PLAT et le PEBDNT se dégradent en une seule étape par contre l'EVA et le PLA-PEBD50 se dégradent en deux étapes. Le tableau VI.7 récapitule les résultats obtenus de l'analyse thermogravimétrique.

Le PLAT commence à se dégrader à une température de 347,6°C avec T_{max}=373,4°C. Le PEBDNT présente une température de début 449,9°C avec T_{max}=478,3°C. L'EVANT se dégrade en deux étapes la première commence à 321,7°C (T_{max} =352,9°C) et la deuxième à 431,8°C (T_{max}=465,6°C), le premier produit dégagé à une température de 321,7°C est l'acide acétique et le reste de la chaîne hydrocarbonée se décompose à haute température (431,8°C). La perte de masse à 321,7°C est due à la présence du vinyle acétate dans le copolymère. Ces résultats sont comparables avec celles décrites dans plusieurs littératures, qui montrent que l'EVANT se décompose selon deux étapes : à 350°C et à 430°C en dégageant l'acide acétique [34, 35]. Ce polymère a une stabilité thermique plus faible que celle du PLAT, parce que son pic de dégradation est environ 320°C et il se décompose complètement (0% résidu) à 500°C, par comparaison avec le PEBDNT, on trouve que le vinyle acétate diminue la stabilité thermique du polymère.

Le PLA-PEBD50 se dégrade en deux étapes la première commence à 341,5°C et une T_{max}=368,4°C qui est due à la présence du PLA ; et la deuxième à 453,4°C et une T_{max}=475,8°C due à la présence du PEBD dans le mélange, si on compare avec la formulation PLA-EVA50 on remarque la diminution de T_{début}, T5%, T50% et le résidu ce qui confirme que le vinyle acétate diminue la stabilité thermique du mélange.

Tableau VI.7 Différentes températures mesurées lors de la dégradation des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50.

Formulation	T _{début} (°C)	T 5% (°C)	T50% (°C)	T max (°C)	Résidu (%)
PLAT	347,6	328,8	366,4	373,4	0,52
EVANT	321,7	325,4	452,7	352,9	0
	431,8			465,6	
PEBDNT	449,9	423,0	468,9	478,3	0
PLA- PEBD50	341,5	330,3	396,7	368,4	0,66
	453,4			475,8	

VI.4.2. Analyse thermogravimétrique isotherme

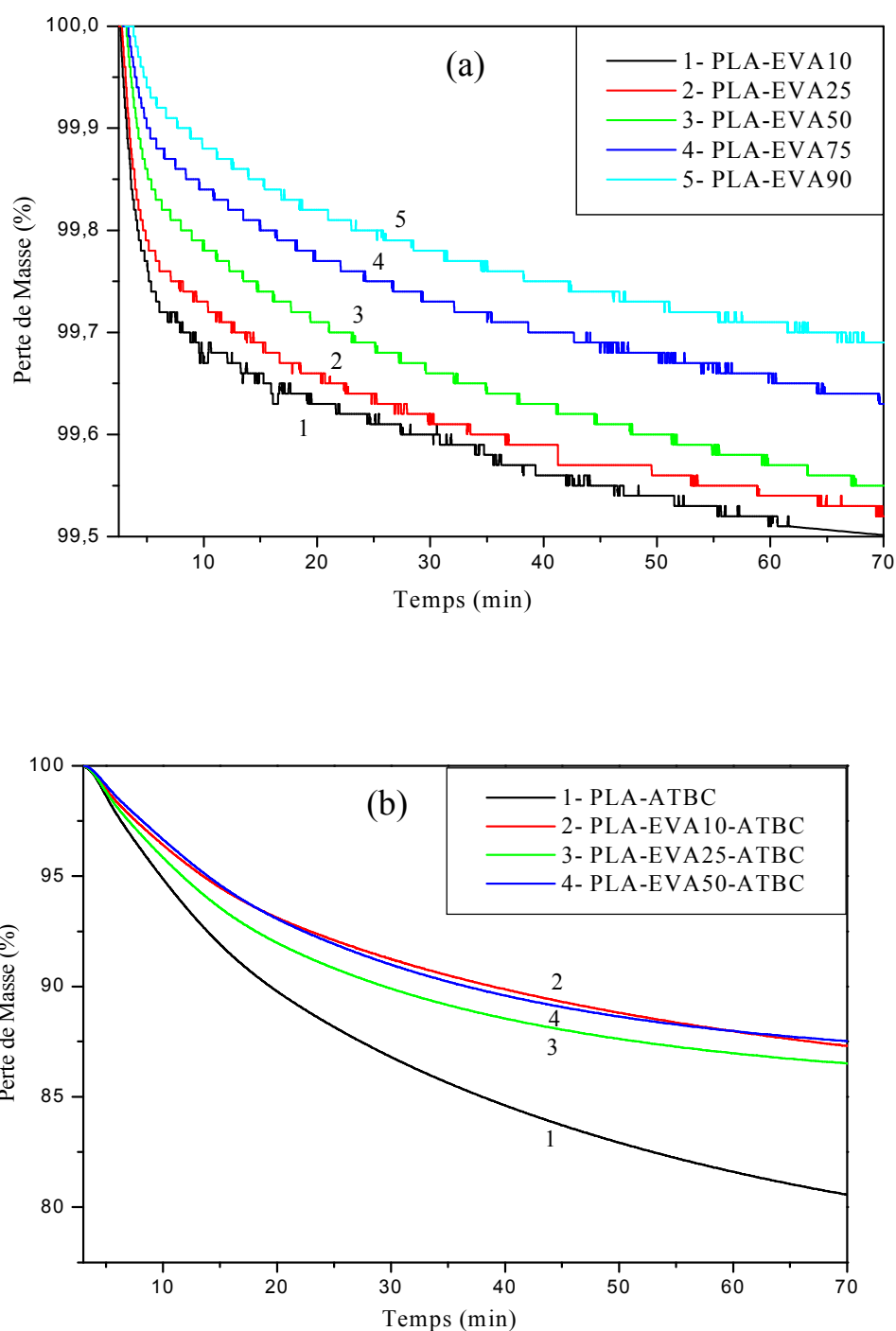


Figure VI.12. Thermogravimétrie isotherme des formulations à base de PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations.

D'après la figure VI.12(a) qui représente les thermogrammes isothermes des formulations PLA-EVA, on peut constater qu'à une température constante $T=200^{\circ}\text{C}$ la vitesse de perte de masse diminue avec l'augmentation du taux de l'EVA. Par contre, à partir de la figure VI.12(b) on remarque que l'ajout de l'ATBC augmente la vitesse de la dégradation.

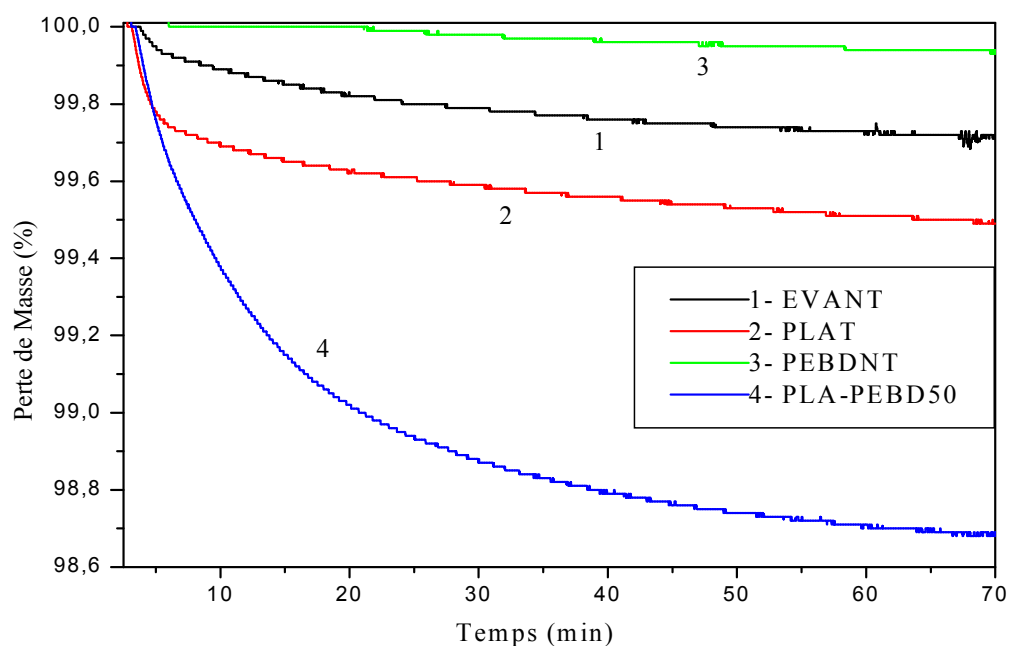


Figure VI.13. Thermogravimétrie isotherme des formulations : EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD 50.

D'après la figure VI.13 qui représente les thermogrammes isothermes des formulations EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD50, on peut constater que à une température constante le PEBDNT est plus stable thermiquement que l'EVANT, ainsi pour le PLA-PEBD50 la vitesse de dégradation augmente par rapport a celle du PLA. Si on compare le PLA-PEBD50 avec PLA-EVA50, on remarque que la perte de masse diminue ce qui confirme que le VA augmente la stabilité thermique du PLA.

VI.5. Analyse dynamique mécanique (DMA)

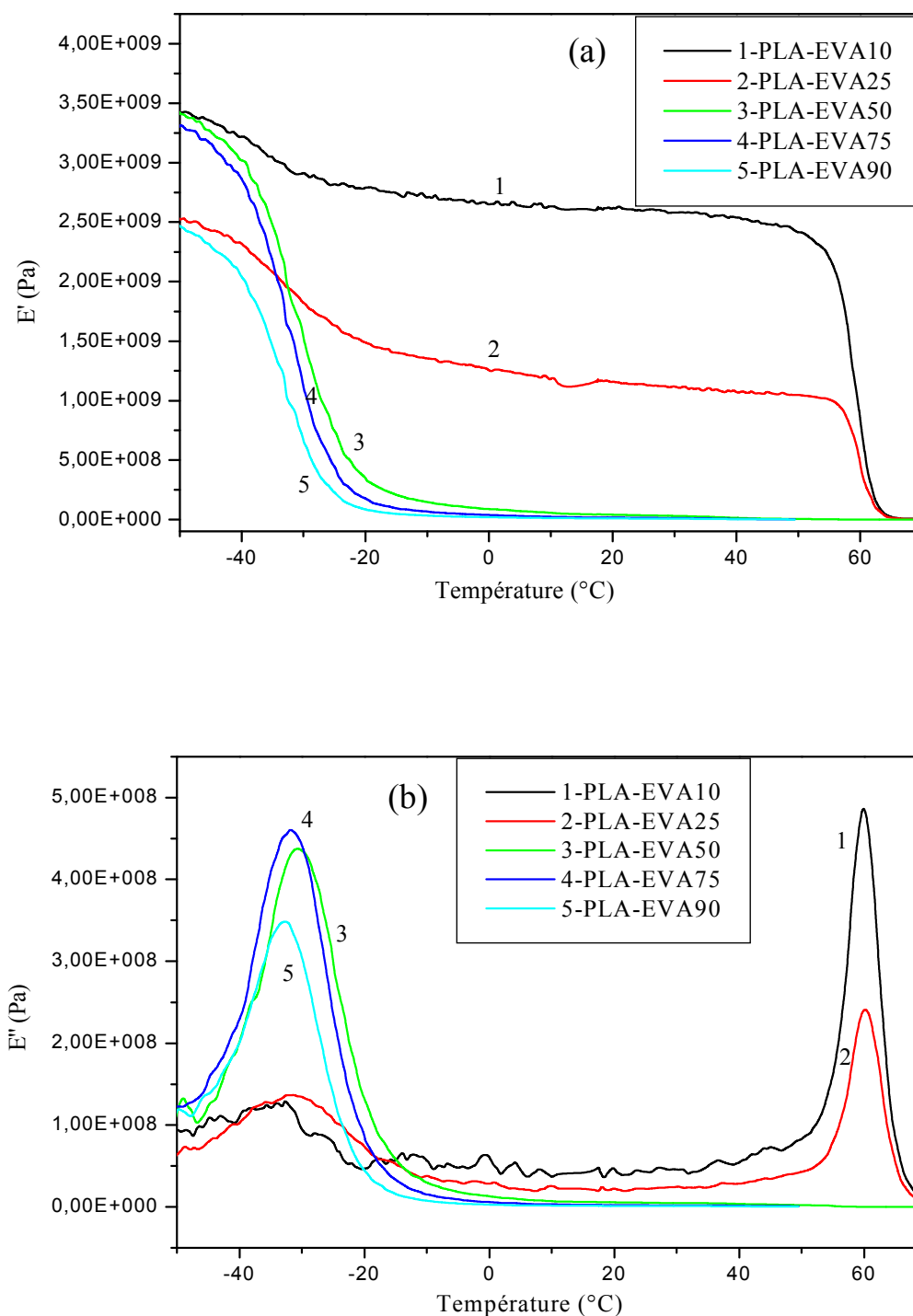


Figure VI.14. Evolution des propriétés viscoélastique en fonction de la température pour les formulations PLA-EVA : (a). module de stockage, (b). module de perte.

Les figures VI.14 et VI.15 présentent la variation du module de stockage E' et du module de perte E'' , des formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC respectivement.

D'après la figure V.14(a) et la figure V.14(b), on remarque que le module de stockage E' des mélanges PLA-EVA diminue brusquement avec l'augmentation du taux de l'EVA en passant par les deux régions de transition vitreuse (T_g de l'EVA et T_g du PLA) est accompagné par l'apparition du maximum de E'' pour les deux formulations PLA-EVA10 et PLA-EVA25, mais à partir de la formulation PLA-EVA50 la diminution du E' correspond à un seul pic E'' qui représente la T_g de l'EVA avec un certain déplacement vers les plus hautes températures. Ce qui indique qu'il y a une miscibilité partielle des deux polymères.

Le maximum de E'' correspond à l'activation de la mobilité moléculaire au passage de la transition vitreuse. On remarque aussi qu'il y a une diminution dans l'aire avec l'augmentation du taux de l'EVA ce qui indique la diminution du taux de cristallinité avec l'augmentation du taux de l'EVA.

Tableau VI.8 Valeurs des températures de transition vitreuses des formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC déterminées à partir du maximum de E'' .

Formulation	Tg (°C)		Formulation	Tg (°C)
PLA-EVA10	-32,47	60,06	PLA-ATBC	1,04
PLA-EVA25	-31,23	60,36	PLA-EVA10-ATBC	31,71
PLA-EVA50	-30,32		PLA-EVA25-ATBC	37,37
PLA-EVA75	-31,93		PLA-EVA50-ATBC	-40,89
PLA-EVA90	-32,88		--	--

D'après la figure VI.15(a) et la figure VI.15(b), on constate que la présence de l'ATBC confère plus de diminution au module de stockage E' et à l'aire ce qui indique la diminution du taux de cristallinité, elle conduit aussi à un décalage des pics vers des températures inférieures avec une augmentation du E'' pour les formulations PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC et PLA-EVA50-ATBC par rapport à celles du PLA-EVA10, PLA-EVA25 et PLA-EVA50, ce qui implique que l'ATBC contribue à la miscibilité des deux polymères. Pour PLA-ATBC la diminution du T_g est considérable par rapport à celle du PLAT, Cette observation indique que la mobilité des chaînes est affectée de manière significative par la présence de l'ATBC, donc la plastification du PLA est améliorée par l'ATBC [2].

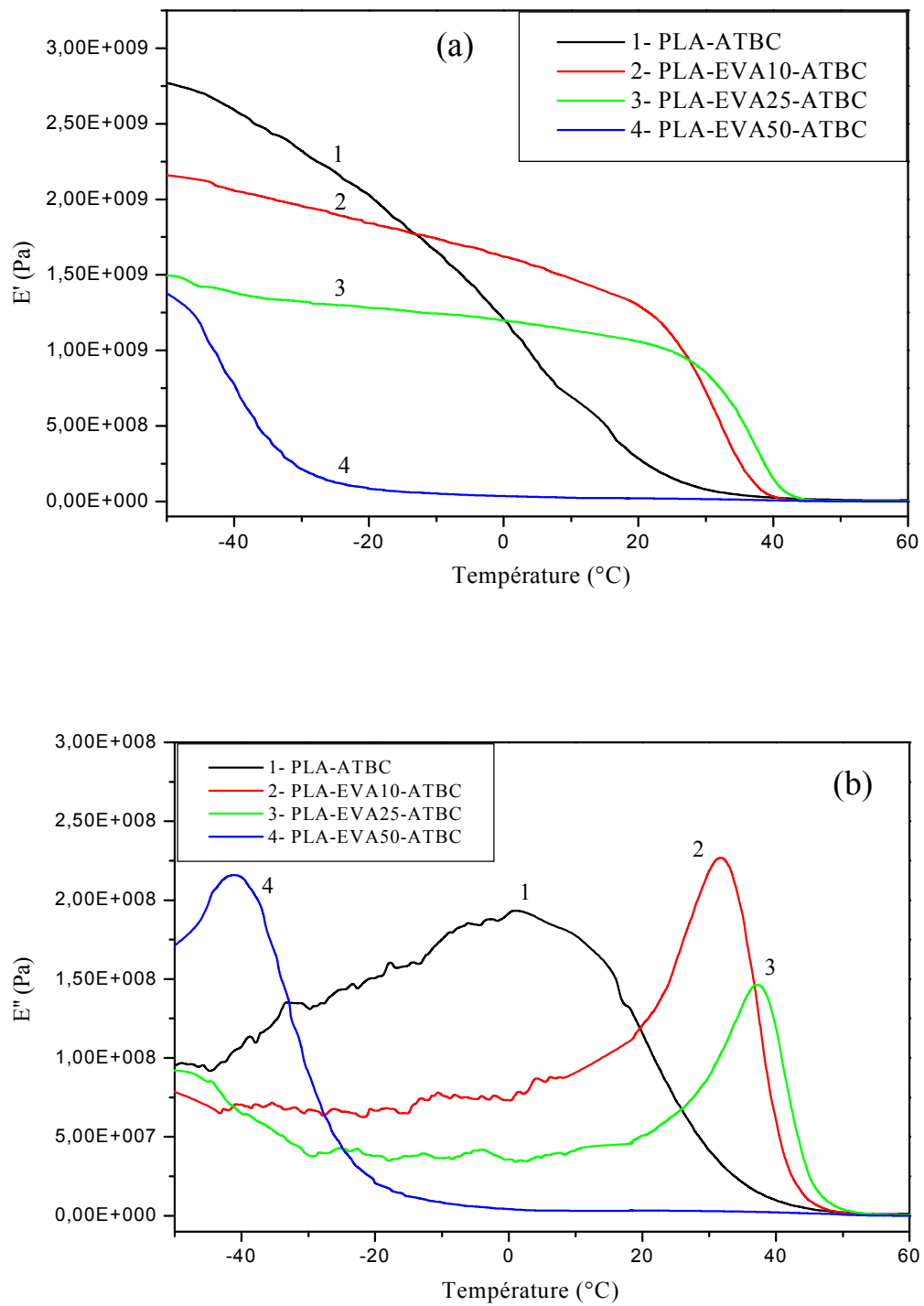


Figure VI.15. Evolution des propriétés viscoélastique en fonction de la température pour les formulations PLA-EVA-ATBC : (a). module de stockage, (b). module de perte.

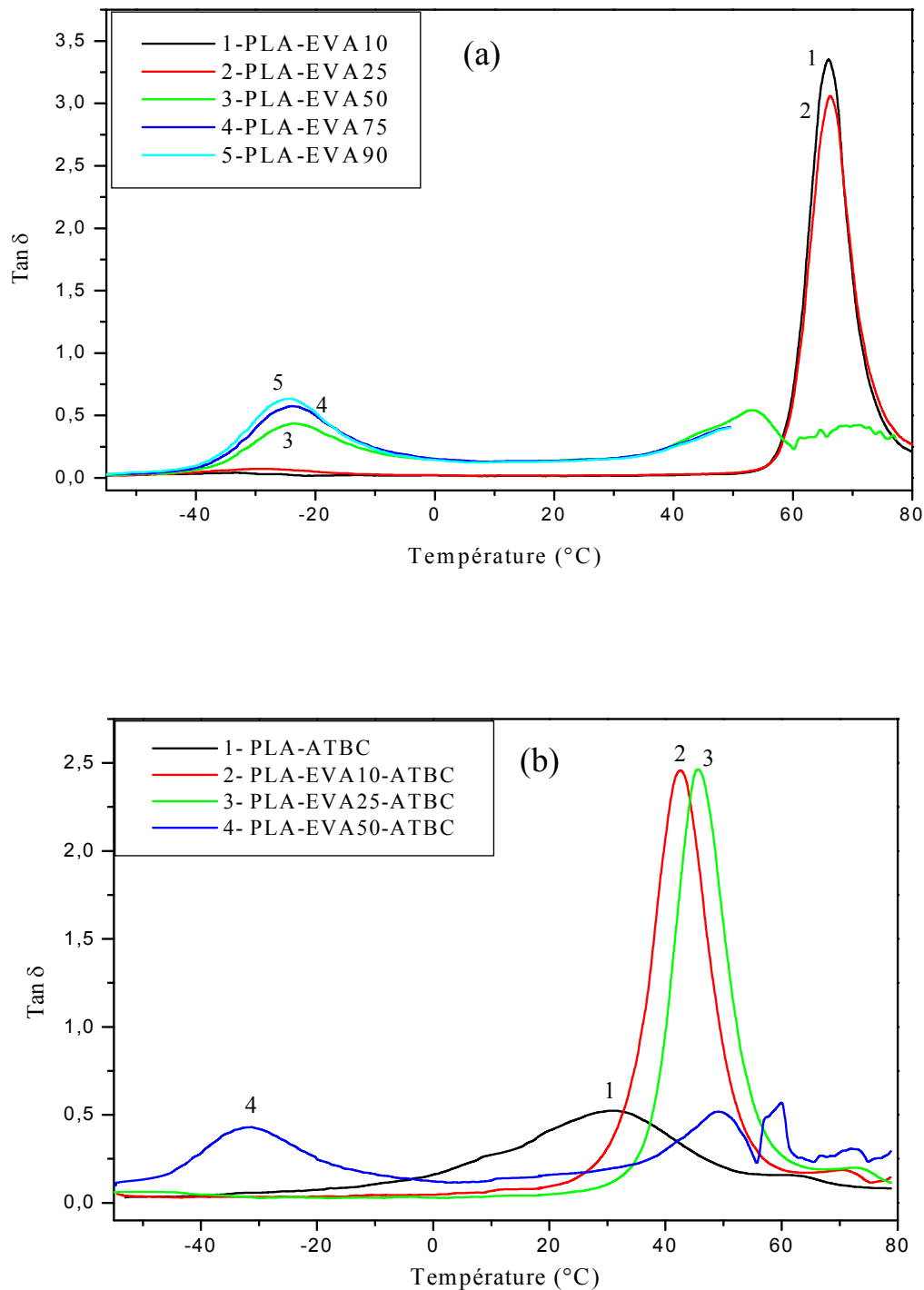


Figure VI.16. Evolution de la $\tan \delta$ en fonction de la température pour les formulations PLA-EVA et PLA-EVA -ATBC.

La figure VI.16 présente la variation du facteur de perte ($\tan \delta$), des formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC en fonction de la température qui montrent deux pic de $\tan \delta$ dont on peut déduire la valeur de T_g , l'un localisés proche de T_g du PLA avec une grande

intensité et l'autre proche de T_g de l'EVA avec une faible intensité pour les formulations PLA-EVA10 et PLA-EVA25. Pour les autres formulations il ya un seul pic l'un localisés proche de T_g de l'EVA avec un décalage vers les plus hautes températures par rapport à celles du PLAT et EVANT, donc, on peut déduire que PLA et EVA sont partiellement miscibles.

Il est possible aussi de remarquer à partir de la figure VI.16 (a) que la présence de l'ATBC engendre une translation de T_g vers les plus basses températures et une diminution de l'intensité des pics ($\tan \delta$) pour PLA-EVA10-ATBC, PLA-EVA25-ATBC, PLA-EVA50-ATBC et PLA-ATBC par rapport aux celles du PLA-EVA10, PLA-EVA25, PLA-EVA50 et PLAT. Ceci peut être expliqué que les segments de chaines deviennent plus mobiles en présence de l'ATBC.

Tableau VI.9 Valeurs des températures de transition vitreuses des formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC déterminées à partir du maximum de $\tan \delta$.

Formulation	T_g (°C)	Formulation	T_g (°C)
PLA-EVA10	66,05	PLA-ATBC	31,12
PLA-EVA25	66,39	PLA-EVA10-ATBC	42,52
PLA-EVA50	-23,78	PLA-EVA25-ATBC	45,62
PLA-EVA75	-24,12	PLA-EVA50-ATBC	-31,74
PLA-EVA90	-24,46	--	--

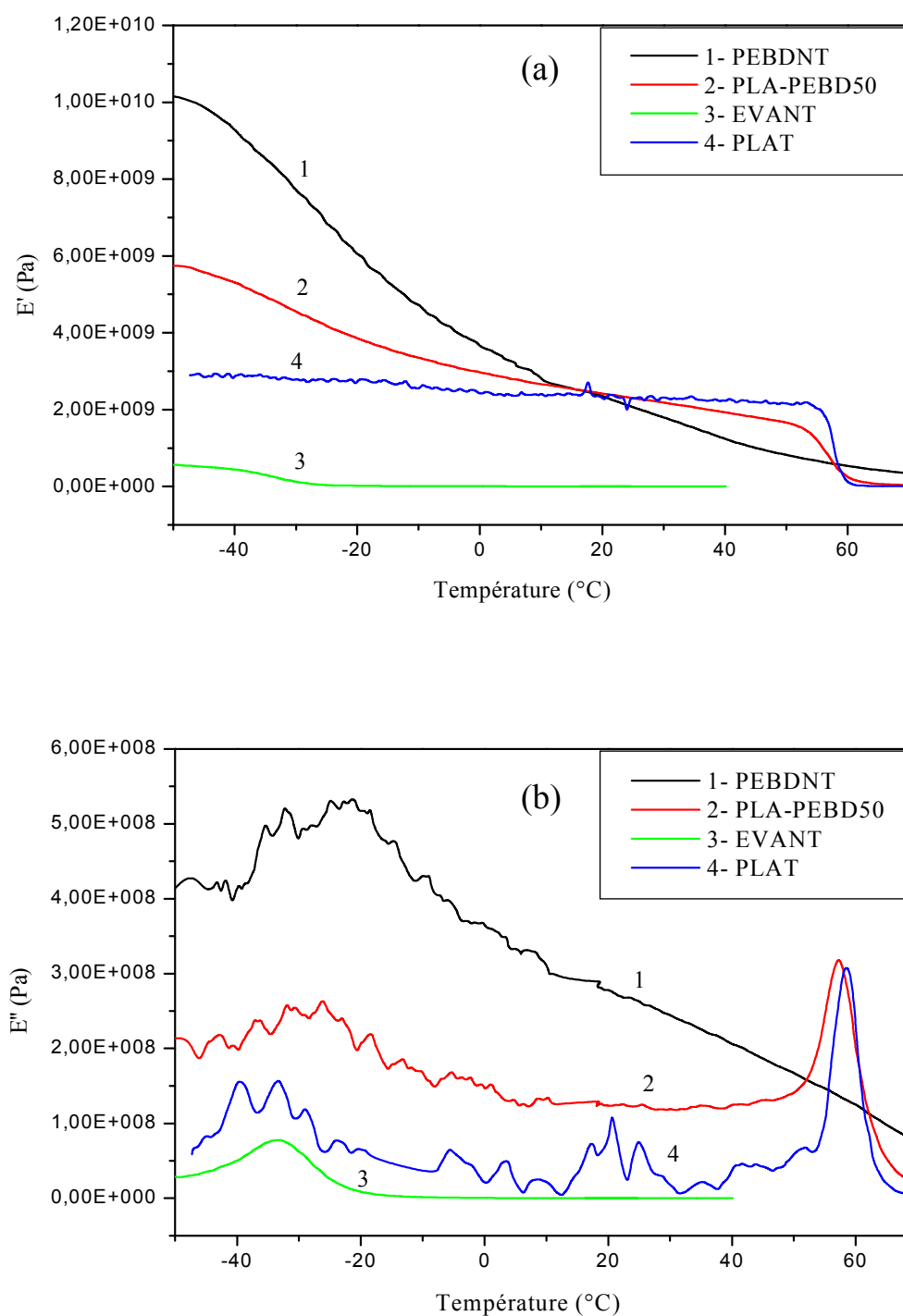


Figure VI.17. Evolution des propriétés viscoélastique en fonction de la température pour les formulations PLAT, EVANT, PEBDNT, et PLA-PEBD50 : (a). module de stockage, (b). module de perte.

La figure VI.17 présente la variation du module de stockage E' et du module de perte E'' , des films de PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50.

D'après l'air qui présente le taux de cristallinité on peut déduire que le PEBDNT est le plus cristallin, puis il y a une diminution de cette cristallinité dans le mélange PLA-PEBD50 due à la

diminution de la teneur en PEBDNT dans le mélange et le PLAT qui présente une surface supérieure à celle de l'EVA qui présente une structure amorphe.

Tableau VI.10 Valeurs des températures de transition vitreuses des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50 déterminées à partir du maximum de E''.

Formulation	PEBDNT	PLA-PEBD50	EVANT	PLAT
Tg (°C)	--	57,29	-33,26	58,52

Pour le PLAT, l'EVANT et le PLA-PEBD50, Le module E' diminue brusquement en passant par la région de transition vitreuse est accompagné par l'apparition du maximum du E'' qui correspond à l'activation de la mobilité moléculaire au passage de la transition vitreuse.

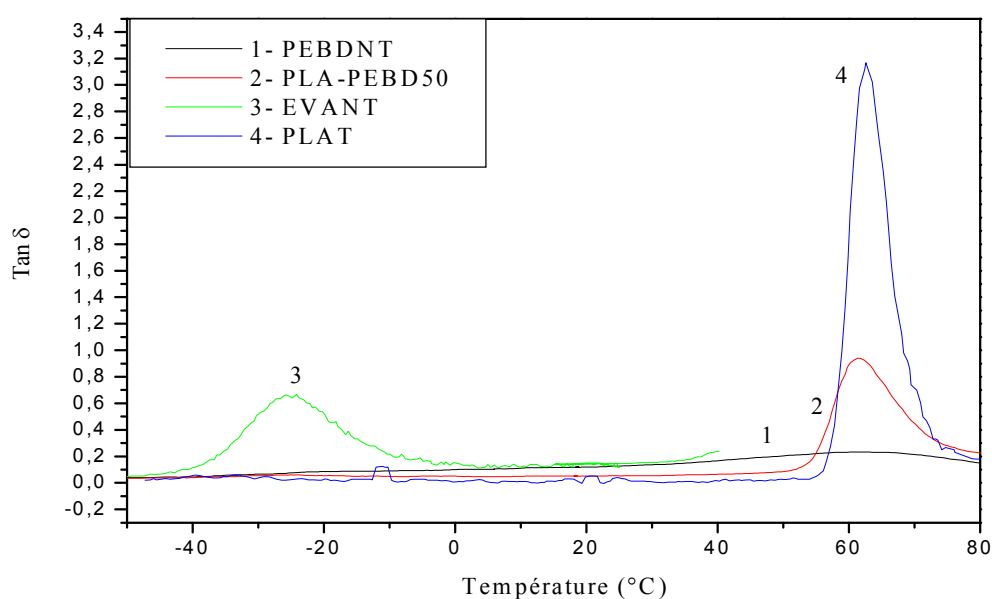


Figure VI.18. Evolution de la Tan δ en fonction de la température pour les formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50.

D'après la figure VI.18 qui présente la variation du facteur de perte (Tan δ) en fonction de la température des formulations PLAT, EVANT, PEBDNT et PLA-PEBD50, on peut constater que la Tg du PLAT est de 62,55°C, pour l'EVANT est de -26,05°C, et de 61,57°C pour le PLA-PEBD50.

Conclusion

CONCLUSION

A partir des différents tests effectués, on peut avancer les conclusions suivantes :

- L'étude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a montré qu'il n'y a aucun changement dans la structure des mélanges avec l'augmentation du taux de l'EVA et avec l'addition du plastifiant ATBC.
- Les diffractogrammes des rayons X montrent que la cristallinité diminue avec l'augmentation du taux de l'EVA, et l'ajout de l'ATBC diminue aussi le taux de cristallinité.
- Les thermogrammes de la calorimétrie différentielle à balayage montrent qu'il y a une diminution dans les températures de fusion (T_f) et les températures de transition vitreuse (T_g) avec l'augmentation du taux de l'EVA. L'ATBC diminue la (T_g), (T_f), la température de cristallisation à froid (T_{cf}), et le taux de cristallinité (X_c).
- Les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique montrent que la dégradation se fait en deux étapes. Une diminution de $T_{début}$ et le taux de résidu avec le taux de l'EVA. L'EVA est moins stable que le PLA. L'ajout de l'ATBC conduit à des températures plus faibles, ainsi qu'une diminution du taux de résidu de T5% et T50%. L'ATBC rend PLA moins stable thermiquement. A des températures constantes, la vitesse de perte de masse diminue avec l'augmentation du taux de l'EVA, par contre l'ajout de l'ATBC augmente la vitesse de la dégradation.
- L'étude thermomécanique par analyse dynamique mécanique a montré que les formulations riches en PLA présentent deux T_g et une seule T_g à partir de 50% en EVA et que la plastification est améliorée pour toutes les formulations, ce qui signifie la miscibilité partielle du PLA et EVA.

PERSPECTIVES

- ☞ Faire une étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).
- ☞ Utiliser des agents de couplage pour comptabiliser les mélanges PLA/EVA.
- ☞ Etudier des formulations de différents taux, en prenant compte la teneur en vinyle acétate.

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. SAMBHA. « Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA. effet de la dégradation hydrothermale » Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, France, (2011).
- [2] K. M. CHOI, M. C. CHOI et D. H. HAN. « Plasticization of poly (lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending» European Polymer Journal Vol. 49, pp: 2356–2364, (2013).
- [3] M. RINAUDO. « Les nouveaux polymères de synthèse ou de biosynthèse» Cours, Université de Savoie, France, (2008).
- [4] B. IMRE et B. PUKÁNSZKY. « Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends » European Polymer Journal, Vol. 49, pp: 1215–1233, (2013).
- [5] Z. B. MOHAMAD. « Characterization and properties of epoxidised natural rubber (ENR-50) / ethylene vinyl acetate (EVA) blends» Thèse de Doctorat, Université de Technologie, Malaysia, (2007).
- [6] Éthylène acétate de vinyle. **Disponible sur :** [http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89thyl%C3%A8ne-ac%C3%A9tate_de_vinyle]. **Consulté le :** 10/12/2013.
- [7] [Etude technico-scientifique sur la consolidation du caoutchouc naturel](http://ceroart.revues.org/1661?lang=en). **Disponible sur :** [<http://ceroart.revues.org/1661?lang=en>]. **Consulté le :** 25/01/2014.
- [8] N. JARROUX. « Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications» Techniques de l'Ingénieur, Paris, Vol. AM 3580, pp : 1-16, (2012).
- [9] D. ZEITOUN. « Comment la filière bioplastique contribue à une meilleure préservation de l'environnement ? », Dossier de Presse, (2013).
- [10] S. CHAOUI. « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale » Thèse de doctorat, Université de Sétif, (2012).
- [11] A. M. LARINVAL et J. HALLEUX. « Biodegradable polymers for industrial applications: Classification of biodegradable polymers». Woodhead Publishing. Cambridge, England. pp: 5-31. (2005).
- [12] E. LANDREAU. « Matériaux issus de ressources renouvelables mélanges amidon plastifié /PA11 compatibilisés » Thèse de Doctorat, Université Reims France, (2008).
- [13] Acide polylactique. **Disponible sur :** [<http://www.natureplast.eu/fr/les-bioplastiques/definitions/pla.html>]. **Consulté le :** 30/10/2013.
- [14] J. L. WERTZ. « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché» Note de Synthèse, Wallonie, Belgique, (2011).
- [15] L. CAURET. « Les polymères bio-sources actuels et leurs propriétés» Cours, Institut supérieur de plasturgie, Alonçon, France, (2011).
- [16] H. ASKANIAN. « Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites » Thèse de doctorat, Université de Clermont-Ferrand, France, (2011).
- [17] Société Natureplast. « Les bioplastiques: matériaux, applications et marché» Présentation club bioproducts, Caen, France, (2007).
- [18] C. RETI. « Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées, application à l'acide polylactique » Thèse de Doctorat, Université

Lille1, France, (2009).

- [19] A. PEYCHES-BACH. « Interaction vin/emballage/environnement » Thèse de Doctorat, Montpellier, France, (2009).
- [20] Le polyéthylène et le poly(éthylène-co-acétate de vinyle) **Disponible sur :** [<http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H140/t6.pdf>]. **Consulté le:** 05/10/2013.
- [21] W. ZHIMING XU. « Synthesis of light-selective poly(ethylene-co-vinyl acetate) nanofilms in supercritical carbon dioxide» Thèse de Doctorat, Université de Western Ontario, Canada, (2008).
- [22] I. J. DAGLEY, H. J. SPENCER, C. N. LOUEY et R. P. PARKER. « An evaluation of ethylene vinyl acetate copolymers as densensitizer for RDX in insensitive booster compositions prepared by the slurry coating technique» Materials Research Laboratory, Technical Report, Victoria, Australia, (1989).
- [23] E. FORTUNATI, D. PUGLIA, J. M. KENNY, M. M. U. HAQUE et M. PRACELLA. « Effect of ethylene-co-vinyl acetate-glycidylmethacrylate and cellulose microfibers on the thermal, rheological and biodegradation properties of poly(lactic acid) based systems» Polymer Degradation And Stability, Vol. 98, N° 12, pp: 1–10, (2013).
- [24] H. M. SAID. « Effects of gamma irradiation on the crystallization, thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid)/ethylene-co-vinyl acetate blends» Journal Of Radiation Research And Applied Sciences, Vol. 6, N° 2, pp:11–20, (2013).
- [25] M. A. ABDELWAHAB, A. FLYNN et B. S. CHIOU. « Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends» Polymer Degradation And Stability, Vol. 97, pp: 1822–1828, (2012).
- [26] P. MA, D.G HRISTOVA, J.G.P.GOSSENS et A.B. SPOELSTRA. « Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents» European Polymer Journal, Vol. 48, pp: 146–154, (2012).
- [27] A. J. ZATTERA, O. BIANCHI, M. ZENI et C. A FERREIRA. « Characterization of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) residues» Polymer Science And Technology, Vol. 15, N° 1, pp: 73-78, (2005).
- [28] N. BURGOS, V.P. MARTINO et A. JIMENEZ. « Characterization and ageing study of poly(lactic acid)films plasticized lactic acid» Polymer Degradation And Stability, Vol. 98, pp: 651-658, (2013).
- [29] S.N. ABDUL MANAN et Z. MOHAMAD. « The effect of blending ratio on mechanical properties of polylactic acid (PLA) / ethylene vinyl acetate (EVA) »Applied Mechanics And Materials, Vol. 554, pp: 194–198, (2014).
- [30] A. SONIA, K. P. DASAN et R. ALLEX. « Celluloses microfibres (CMF) reinforced poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) composites: dynamic mechanical, gamma and thermal ageing studies» Chemical Engineering Journal, Vol. 228, pp: 1214–1222, (2013).
- [31] S. YAN, J. YIN et J. YANGA. « Structural characteristics and thermal properties of plasticized poly (l-lactide)-silica nanocomposites synthesized by sol–gel method» Materials Letters, Vol. 61, pp: 2683–2686, (2007).
- [32] D. V. CONG, T. HOANG et N.V GIANG. « A novel enzymatic biodegradable route for PLA/EVA blends under agricultural soil of vietnam» Materials Science And Engineering, Vol. C 32, pp: 558–563, (2012).
- [33] I.MOURA, R. NOGUEIRAB et V B.LEGARE, « Synthesis of EVA-g-PLA copolymers using transesterification reactions» Materials Chemistry And Physics, Vol. 134, pp: 103–110, (2012).

- [34] R. P. CHARTOFF et A. K. SIRCAR, « Thermal analysis of polymers» Encyclopedia Of Polymer Science And Technology, John Wiley & Sons, Inc., (2005).
- [35] K. I. WOOK KIM, B. H. LEE et H. J. KIM. « Thermal and mechanical properties of cassava and pineapple flours-filled PLA bio-composites» J. Therm. Anal. Calorim, Vol. 108, pp: 1131–1139, (2012).

Annexes

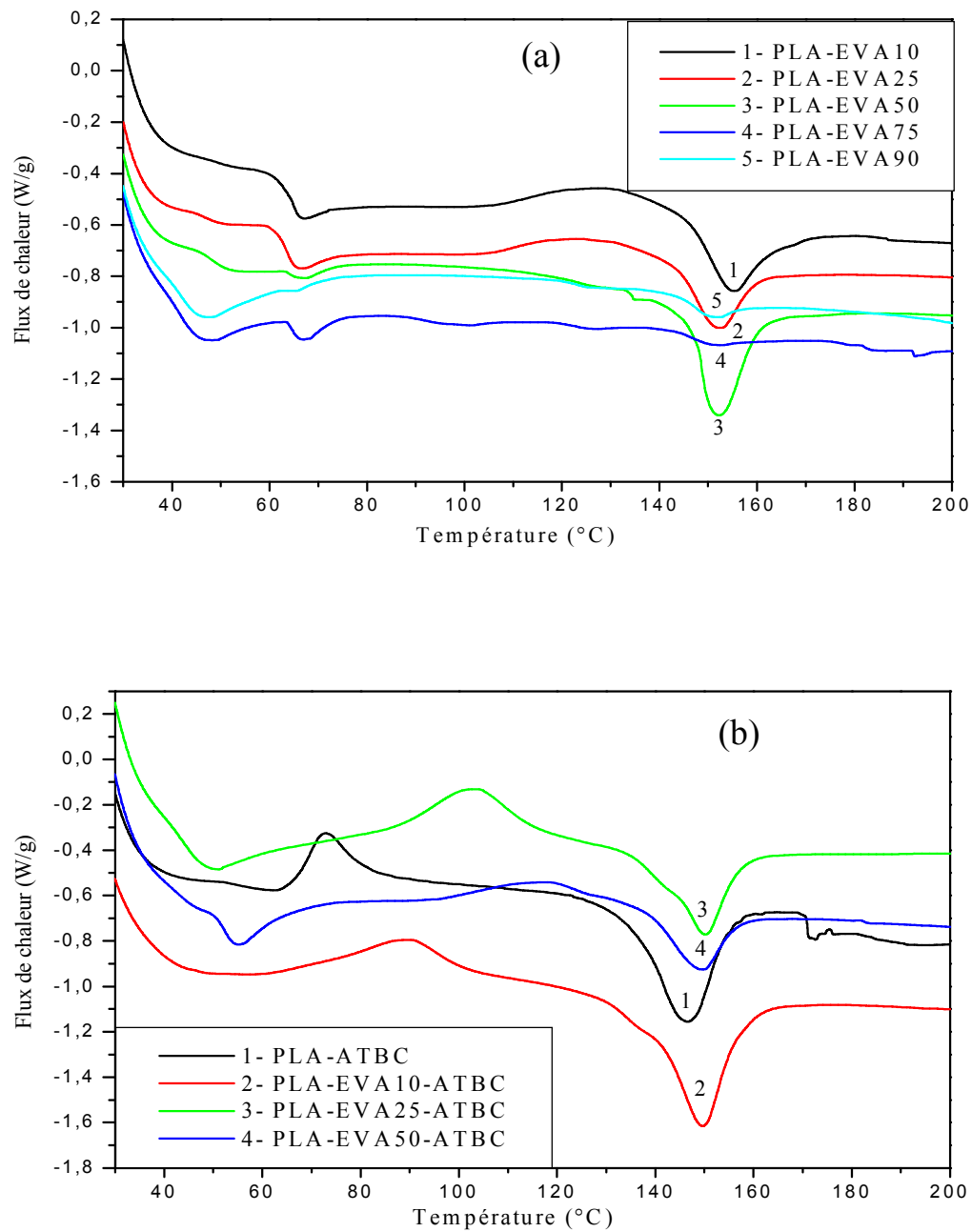


Figure 1 : Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations à base de PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations lors du deuxième cycle.

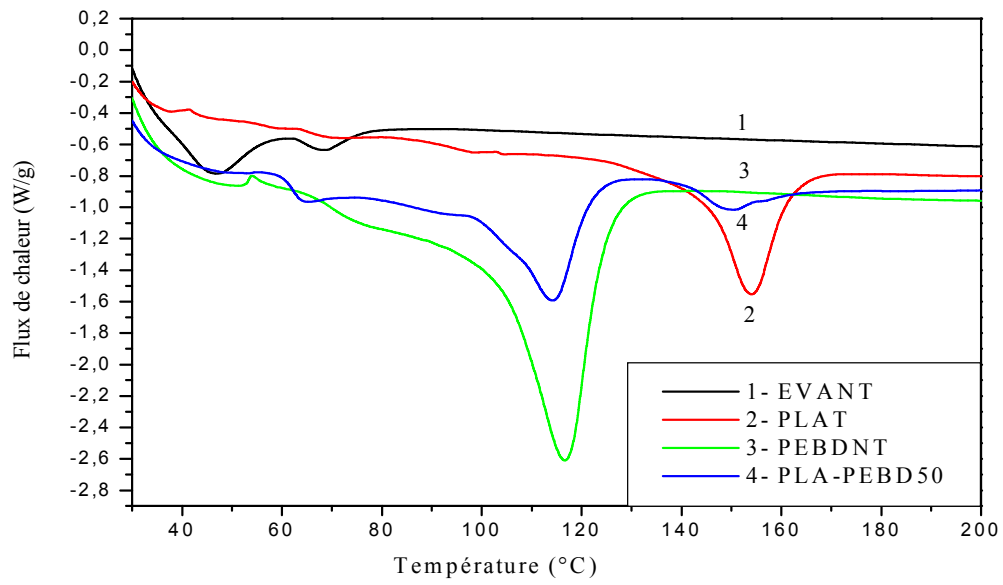


Figure 2 : Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations : EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD50 lors du deuxième cycle.

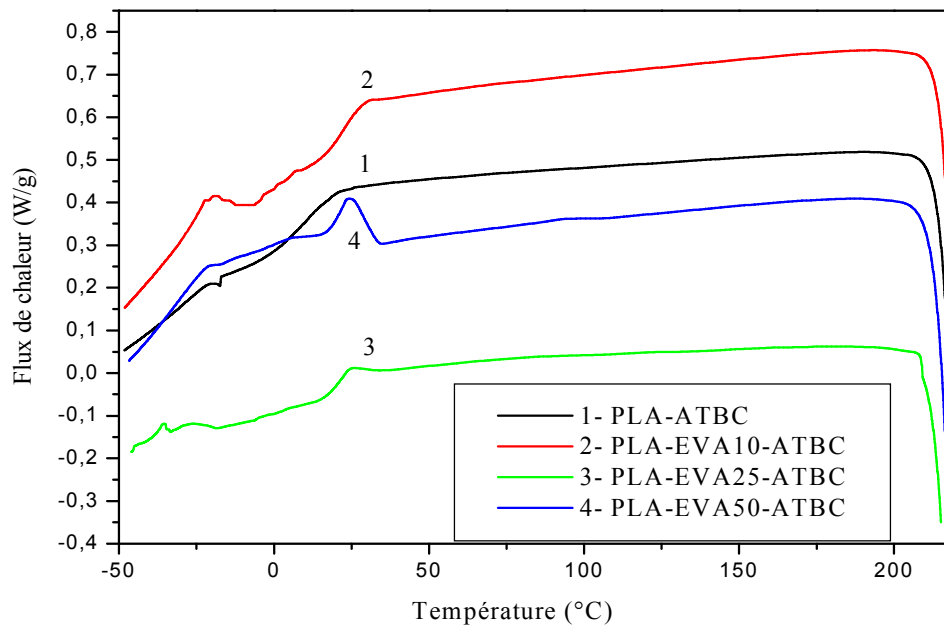
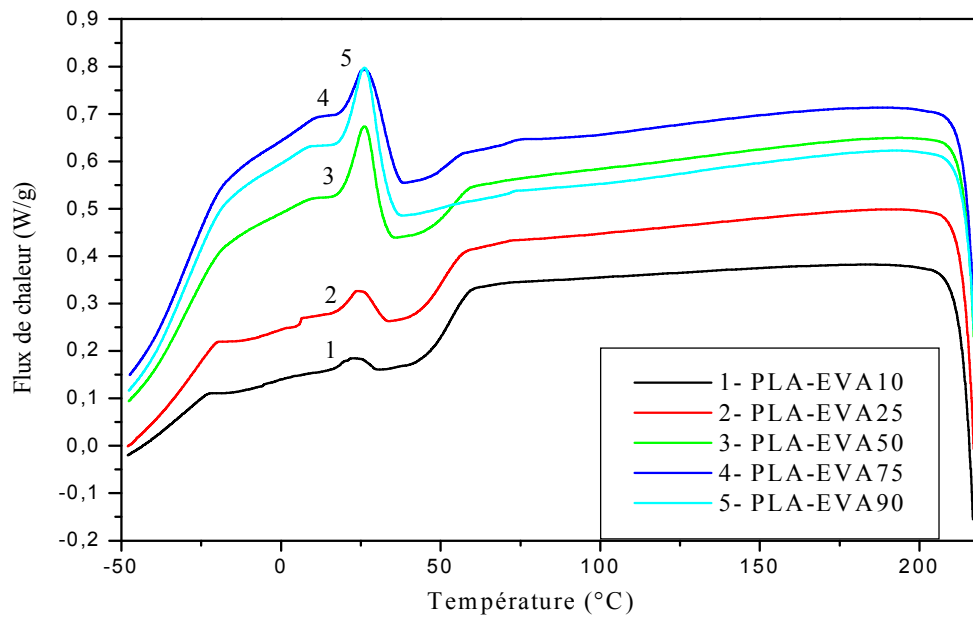


Figure 3 : Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations à base de PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC à différentes concentrations lors du troisième cycle.

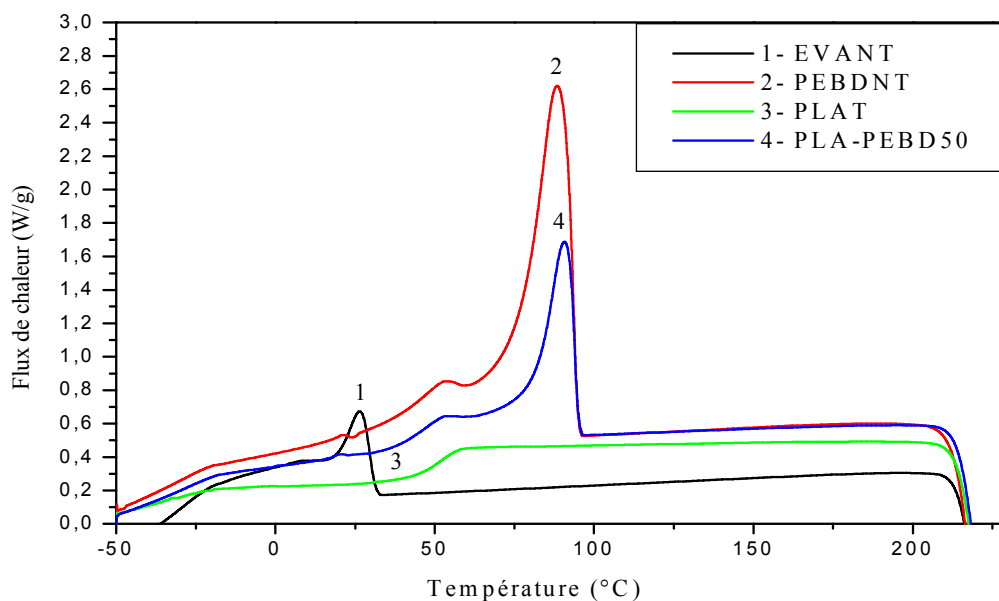


Figure 4 : Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage des formulations d'EVANT, PLAT, PEBDNT et PLA-PEBD 50 lors du troisième cycle.

Tableau 1. Les propriétés thermiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA lors du 2^{ème} cycle.

Formulation	T_g (°C)	T_{dc} (°C)	T_{CC} (°C)	ΔH_{CC} (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)		X_c (%)
PLA- EVA10	63,07	-	-	-	66,99-155,3	1,60	7,15	24,08
PLA- EVA25	46,63	-	-	-	66,32-152,4	2,08	6,49	36,85
PLA- EVA50	48,36	-	-	-	66,77-152,1	0,61	12,23	27,61
PLA- EVA75	34,97	-	-	-	66,44-152	0,49	1,39	2,69
PLA- EVA90	33,75	-	-	-	47,00-151	3,85	1,14	5,91

Tableau 2. Les propriétés thermiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA-ATBC lors du 2^{ème} cycle.

Formulation	T _g (°C)	T _{dc} (°C)	T _{CC} (°C)	ΔH _{CC} (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)		X _c (%)
PLA-ATBC	55,68	62,95	72,83	6,18	146,5	18,30	-	52,12
PLA- EVA10-ATBC	46,93	62,05	89,01	8,81	149,6	11,96	-	9,67
PLA- EVA25-ATBC	36,33	84,96	102,4	8,74	150,1	6,26	-	5,33
PLA- EVA50-ATBC	38,12	-	-	-	55,1-149,6	4,55	7,19	16,79

Tableau 3. Les propriétés physiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations non traitées lors du 2^{ème} cycle.

Formulation	T _g (°C)	T _{dc} (°C)	T _{CC} (°C)	ΔH _{CC} (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)		X _c (%)
EVANT	-	-	-	-	68,34	-	2,31	2,48
PLAT	64,74	-	-	-	153,9	23,88	-	25,67
PEBDNT	69,91	-	-	-	116,6	61,36	-	65,97
PLA-PEBD50	59,95	-	-	-	114,1-150,1	24,72	2,32	58,14

Tableau 4. Les propriétés thermiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA lors du 3^{ème} cycle.

Formulation	T _g (°C)	T _{dc} (°C)	T _{CC} (°C)	ΔH _{CC} (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PLA- EVA10	53.34	16.12	23.04	0.61	-	-	6.55
PLA- EVA25	50.48	17.06	25.24	1.43	-	-	6.15
PLA- EVA50	54.39	16.43	26.18	4.61	-	-	9.91
PLA- EVA75	49.78	17.69	25.87	4.65	-	-	6.66
PLA- EVA90	-	17.06	25.87	5.88	-	-	7.02

Tableau 5. Les propriétés thermiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations PLA-EVA-ATBC lors du 3^{ème} cycle.

Formulation	T _g (°C)	T _{dc} (°C)	T _{CC} (°C)	ΔH _{CC} (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
PLA- ATBC	10.87	-	-	-	-	-	-
PLA- EVA10-ATBC	22.52	-	-	-	-	-	-
PLA- EVA25- ATBC	10.91	-	-	-	-	-	-
PLA- EVA50- ATBC	-14.31	15.18	24.30	2.59	-	-	3,71

Tableau 6. Les propriétés physiques et le taux de cristallinité mesurés des différentes formulations non traitées lors du 3^{ème} cycle.

Formulation	T _g (°C)	T _{dc} (°C)	T _{CC} (°C)	ΔH _{CC} (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (%)
EVANT	-28,87	15,81	26,50	8,71	-	-	9,36
PLAT	52,08	-	-	-	-	-	-
PEBDNT	46,94	64,24	88,14	76,42	-	-	82,17
PLA-PEBD50	47,52	63,29	90,65	34,26	-	-	36,83

Résumé:

Ce travail de recherche consiste à l'étude de la plastification du polyacide lactique (PLA) par l'éthylène vinyle acétate (EVA) et le plastifiant du type acétyle tributyle citrate (ATBC). Réalisé par le malaxage dans le plastographe des différentes formulations PLA-EVA et PLA-EVA-ATBC à différents taux, d'autre part nous avons préparés des formulations à base de PLA-PEBD pour étudier l'effet du vinyle acétate sur les propriétés des mélanges PLA-EVA.

Les propriétés structurales des mélanges ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) pour suivre les changements de la structure, le comportement thermique des matériaux a été étudié par analyse calorimétrique différentielle (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG). L'étude de l'effet de la plastification du PLA par l'EVA et ATBC sur le comportement mécanique a été réalisée par analyse mécanique dynamique (DMA).

L'étude par IRTF a confirmé qu'il n'y a aucun changement dans la structure des mélanges avec l'addition de l'EVA et le plastifiant ATBC. La DSC a montrée que les propriétés thermiques et le taux de cristallinité sont affectés par l'ajout de l'EVA et de l'ATBC. Ceci a été confirmé par la DRX. D'après l'ATG, on a constaté que l'EVA est moins stable que le PLA et l'ajout de l'ATBC rend le PLA moins stable thermiquement. A des températures constantes, la vitesse de la perte de masse diminue avec l'augmentation du taux de l'EVA, par contre l'ajout de l'ATBC augmente la vitesse de la dégradation. L'étude par DMA a montré la miscibilité partielle pour toutes les formulations.

Mots Clés : PLA, EVA, Plastification, Stabilité thermique.

Abstract:

This work focused on the study of plasticization of the polylactic acid (PLA) by ethylene vinyl acetate (EVA) and acetyl tributyl citrate (ATBC). It is made by mixing of the different formulations PLA-EVA and PLA-EVA-ATBC in plastographe at different content; on the other hand we have prepared formulations based on PLA- LDPE to study the effect of vinyl acetate on properties of PLA- EVA blends.

The structural properties of the blends were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) to detect structural changes; the thermal behavior of the materials was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The plasticizing effect of the PLA by EVA and ATBC, on the mechanical behavior was studied by dynamic mechanical analysis (DMA).

Study by FTIR confirmed that there is no structural change of the blends with addition of the EVA and the ATBC plasticizer. DSC shows that glass transition temperature (T_g) and the degree of crystallinity are affected by addition of the EVA and ATBC. This result was confirmed by XRD. According to the TGA, we have state that the EVA is less stable than the PLA, and the addition of ATBC plasticizer makes PLA thermally less stable. Also at constant temperatures, the rate of weight loss decreases with the increase in the EVA rate, on the other hand, the addition of ATBC plasticizer increases the degradation rate. Study by DMA showed partial miscibility for all formulations.

Keywords: PLA, EVA, Plasticization, Thermal stability.

المخلص:

يتضمن هذا البحث دراسة تلدين البلاستيك من نوع متعدد حمض اللب (PLA) بواسطة خلاص فينيل الإيثيلين (EVA) و الملدن من نوع أسيتيل ثلاثي البيثيل سترات (ATBC). تحضير الخلائط في تركيبات مختلفة متعدد حمض اللب (PLA) مع خلاص فينيل الإيثيلين (EVA) و PLA-EVA-ATBC و بمعدلات مختلفة بواسطة ماكينة الخلط من نوع plastograph، من ناحية أخرى قمنا بإعداد صياغات بناء على متعدد الإيثيلين منخفض الكثافة و متعدد حمض اللب PLA-LDPE لدراسة تأثير خلاص فينيل على خصائص المزيج PLA-EVA.

تم دراسة الخصائص الهيكلية للخلائط بواسطة تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR)، و حيود الأشعة السينية (XRD) لرصد التغيرات في هيكل المواد، ودراسة السلوك الحراري للمواد عن طريق التحليل التفاضلي الحراري (DSC) والتحليل الحراري الكتلي (TGA). تم إجراء دراسة لتأثير التلدين بواسطة EVA و ATBC على السلوك الميكانيكي لمتعدد حمض اللب عن طريق التحليل الميكانيكي الحركي (DMA).

وأكدت الدراسة بواسطة تحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء أنه لا يوجد أي تغيير في بنية المزيج مع إضافة EVA و الملدن ATBC. وقد أظهر التحليل التفاضلي الحراري أن الخصائص الحرارية ودرجة التبلور يتأثر بإضافة EVA و ATBC. وهذا ما أكدته دراسة حيود الأشعة السينية. ووفقا للتحليل الحراري الكتلي، فقد وجد أن EVA أقل استقرارا من متعدد حمض اللب وإضافة ATBC يجعل PLA حراريا أقل استقرارا. عند درجة حرارة ثابتة، فإن معدل فقدان الكتلة يتناقص مع زيادة في معدل EVA، و بالعكس فإن إضافة ATBC يزيد من معدل تدهور المواد. وأظهرت الدراسة التي أجريت عن طريق التحليل الميكانيكي الحركي امتزاج جزئي لجميع الصيغ.

الكلمات المفتاحية: عديد حمض اللب، خلاص فينيل الإيثيلين، التلدين، الاستقرار الحراري.