

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Par

M^{me} AOUADI Nour El Houda

THÈME

Élaboration et caractérisation d'un nouveau mélange poly (acide lactique)/ poly (éthylène co-acétate de vinyle) : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques

Soutenue le 21/10/2023 devant le Jury:

BENANIBA Med Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
HELLATI Abdelhak	Professeur	Univ. M. B. El-Ibrahimi B.B.A	Directre de thèse
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Co-directrice de thèse
NEKKAA Soraya	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
DADACHE Deradji	M C A	Univ. M. B. El-Ibrahimi B.B.A	Examineur

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude.

Ma sincère et profonde gratitude est adressé à mon directeur de thèse ,Professeur HELLATI Abdelhak ainsi que ma co-directrice de thèse Mme Guessoum Melia pour leurs assistance durant toute la période de réalisation de cette thèse , pour leurs disponibilité, leurs aides précieuses, leurs conseils et leurs encouragements. Ils leurs convient le mérite de m'avoir aidé à réaliser le rêve de ma vie. Merci infiniment chers Professeurs.

Je voudrai remercier vivement Pr. Benaniba Mohamed Tahar, Professeur à l'université Ferhat Abbas Setif-1 de m'avoir honoré en acceptant de présider mon jury de soutenance

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements aux membres de Jury qui ont accepté de juger ce travail :

- Mr. Dadache Deradji, Maître de conférences à l'université Mohamed El Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj

- Mme. NEKKAA Soraya, Professeur à l'université Ferhat ABBAS Sétif-1

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Abdel-Hamid Mourad, Professeur à l'université United Arab Emirates, et à travers lui, tous les membres du laboratoire, pour l'accueil chaleureux, pour avoir mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin. Je les remercie aussi pour leurs gentillesse et leurs disponibilités pendant mon séjour.

Je ne saurai oublier de remercier profondément tout le personnel du département de Génie des Procédés spécialement aux ingénieurs des laboratoires : Mr. KHITAS Moncef ingénieur du laboratoire des Matériaux Polymériques Multi Phasiques (LMPMP) et Mr. BENMEKIDECH Hakim responsable du Hall des Polymères, et grand merci mérité par Melle. SARROUB Ibtissam ingénieur du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) pour son aide permanente.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes, famille, amies, collègues ayant contribué de près ou de loin à ce que mon travail de thèse avance dans de bonnes conditions et se termine dans les meilleurs délais.

Partie Théorique

Chapitre I.A

Figure I.A.1. Processus biologique cyclique des polymères biodégradables.....	8
Figure I.A.2. Production mondiale de bioplastiques en 2022 (par type de matériau)	12
Figure I.A.3. Isomères optiques de l'acide lactique ainsi que les trois formes stéréochimiques de lactide.....	13
Figure I.A.4. Méthodes de synthèse du PLA.....	14
Figure I.A.5. Impact du taux de cisaillement sur la viscosité à l'état fondu pour le PLA semi-cristallin et amorphe.....	16

Chapitre I.B

Figure I.B.1. Structure chimique du copolymère EVA.....	31
Figure I.B.2. Influence de la teneur en VA sur la morphologie des copolymères EVA...	32
Figure I.B.3. Demande du marché mondial des copolymères EVA (2,7 MT) par régions en 2022.....	37
Figure I.B.4. Demande du marché mondial des copolymères EVA par utilisation finale..	37

Chapitre I.C

Figure I.C.1. Diagramme de phase représentant les variations de l'énergie libre $\Delta G_{mél}$ en fonction de la composition d'un mélange de polymères.....	45
Figure I.C.2. Différentes morphologies dans les mélanges de polymères.....	46
Figure I.C.3. Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique.....	47
Figure I.C.4. Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange.....	52

Partie Pratique

Chapitre II.

Figure II.1. Protocole expérimental.....	62
Figure II.2. Structure chimique du PLA	63
Figure II.3. Représentation de l'évolution du couple de malaxage en fonction du temps..	66

Chapitre III.

Figure III.1. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps de malaxage :(a) EVA:(b) PLA/EVA sans catalyseur.	72
Figure III.1. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps de malaxage :(a) EVA:(b) PLA/EVA sans catalyseur.	72
Figure III.2. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps des mélanges : PLA /EVA /Sm-Acac (a)0.1, (b) 0.25,et (c) 0.5 Sm-Acac.....	74
Figure III. 3. Spectres IRTF des formulations : EVA5%, EVA18% et EVA25%.	75
Figure III.4. Spectres IRTF de PLA et des mélanges : PLA/EVA5%,PLA/EVA18% et PLA/EVA25%.....	76
Figure III.5. Spectres ATR-IRTF des mélanges avec catalyseur PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25% : (a) 0,1, (b) 0,25, et (c) 0,5 % de Sm-Acac.....	78
Figure III.6. Thermogrammes DSC de PLA	81
Figure III.7. Thermogrammes DSC des homopolymères EVA.....	82
Figure III.8. Thermogrammes DSC des mélanges PLA /EVA 5%, PLA /EVA 18% et PLA /EVA25%, sans Sm-Acac.....	82
Figure.III.9. Thermogrammes DSC des mélanges : PLA/EVA5, PLA/EVA18, PLA/EVA25 préparé avec (a) 0,1, (b) 0,25 et (c) 0,5% de catalyseur.....	84
Figure III.10. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et EVA.	87
Figure III.11. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25%.....	88
Figure III.12. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA et EVA 5 ,18 et 25%.....	92
Figure III.13. Diffractogrammes RX du PLA	94
Figure III.14. Diffractogrammes RX du EVA.	94
FigureIII.15. Diffractogrammes des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25%.....	95
Figure III.16. Diffractogrammes des mélanges PLA/EVA5%/Sm-Acac, PLA/EVA18% Sm-Acac, PLA/EVA25% / Sm-Acac. Avec catalyseur.....	96

Chapitre II.

Tableau II.1. Caractéristiques du PLI00563
Tableau II.2. Caractéristiques générales des copolymères EVA64
Tableau II.3. Formulations PLA/EVA avec et sans Sm-Acac65

Chapitre III.

Tableau III.1. Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'EVA et identification basée sur l'analyse des données de la littérature et des travaux en cours79
Tableau III.2. Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'EVA et identification basée sur l'analyse des données de la littérature et des travaux en cours79
Tableau III.3. Paramètres de dégradation du PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18% et PLA/EVA25% déterminés à partir de l'analyse ATG.....88
Tableau III.4. Paramètres de dégradation du PLA et EVA 5, 18, 25 % déterminés à partir de l'analyse ATG.....92

Sommaire

	Page
Remerciements	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV
Sommaire	V
Introduction générale	01
Références bibliographiques	04

Partie théorique

Chapitre I. A. Polymères biodégradables

I.A.1. Classification des polymères biodégradables.....	7
I.A.1.1. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables	7
I.A.2. Traitement des polymères biodégradables.....	9
I.A.3. Applications des polymères biodégradables.....	9
I.A.4. Recyclage des produits à base de polymères biodégradables.....	10
I.A.5. Perspectives d'avenir des polymères biodégradables.....	10
I.A.6. Les bioplastiques – des défis pour un marché en croissance.....	11
I.A.7 Poly (acide lactique) : un polymère biosourcé polyvalent pour l'avenir.....	11
I.A.7.1. Synthèse et structure chimique du PLA.....	12
I.A.7.2. Principales propriétés du PLA.....	15
I.A.7.3. Propriétés rhéologiques et mécaniques	15
I.A.7.4. Propriétés thermiques.....	16
I.A.7.5. Perméabilité du PLA	17
I.A.7.6. Dégradabilité du PLA.....	17
I.A.7.7. Recyclabilité, durabilité et impact environnemental du PLA.....	17
I.A.7.8. Applications du PLA	18
Références Bibliographiques.....	21

Chapitre I. B. Polyéthylène acétate de vinyle (EVA).

I.B.1. Éthylène - Copolymère d'acétate de vinyle (EVA).....	31
I.B.2. Propriétés des copolymères d'EVA.....	32
I.B.3. Processus de production de l'EVA.....	33
I.B.4. Applications de l'EVA.....	35
I.B.5. Marché mondial de l'EVA.....	36
Références Bibliographiques.	39

Chapitre I. C. Les mélanges de polymères.

I.C.1. Les Mélanges de polymères.....	42
I.C.1.1. Mélange miscible	43
I.C.1.2. Mélange non miscible	43
I.C.2. La Thermodynamique des mélanges de polymères	44
I.C.3. Morphologies des mélanges de polymères.....	46
I.C.4. Principe de la compatibilisation.....	46
I.C.5. Stratégie de compatibilité de mélange de polymères	47
I.C.6. Procédés de compatibilisation réactive.....	48
I.C.6.1. Addition de polymères réactifs.....	48
I.C.6.2. Addition d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires.....	48
I.C.6.3. Introduction des interactions spécifiques.....	48
I.C.6.4. Addition d'agents de réticulation et de vulcanisation.....	48
I.C.6.5. Compatibilisation mécano-chimique.....	48
I.C.6.6. Addition d'un polymère partiellement miscible avec les composants d'un mélange.....	49
I.C.6.7. Compatibilisation par les réactions d'inter-échange.....	49
I.C.7. Types de réactions d'inter-échange.....	49
I.C.7.1 Echanges dans un mélange polyamide-polyamide.....	49
I.C.7.2 Echanges dans un mélange polyester-polyamide	50
I.C.7.3 Echanges dans un mélange polyester-polyester.....	50
I.C.8. Transestérification dans les mélanges de polyesters.....	51
I.C.9. Mélanges Poly (acide lactique) PLA/ EVA.....	52

I.C.10. Catalyseurs de transestérification dans les systèmes de polyesters PLA/EVA...	53
Références Bibliographiques	55

Partie pratique

Chapitre II. Matériaux utilisés et technique expérimentales

II.1. Objectif de la thèse	61
II.2. Protocole expérimental.	62
II.3. Matériaux utilisés.	63
II. II.3.1. Le poly (acide lactique).	63
II.3.2. Copolymères Ethylene-vinyl acetate (EVA).	63
II.3.3. Catalyseur de transestérification.	64
II.4. Préparation des mélanges PLA/EVA avec et sans Sm-Acac	64
II.5. Techniques expérimentales de caractérisation.	65
II.5.1. Préparation des échantillons.	65
II.5.2. Etude du couple de malaxage.	66
II.5.3. spectroscopie <i>Infrarouge</i> à Transformée de Fourier-Réflectance Totale Atténuée.	67
II.5.4. Caractérisation morphologique	67
II.5.4.1. Diffraction des rayons X.	67
II.5.4.2. Microscopie électronique à balayage	67
II.5.5. Caractérisation thermique	67
II.5.5.1. Analyse calorimétrique différentiel.	67
II.5.5.2. Analyse thermogravimétrique	68
II.5.6. Caractérisation mécanique	68
II.5.6.1. Essai de choc Izod.	68
II.5.6.2. Essai de traction.	68
Références Bibliographiques	69

Chapitre III.

**III. Effet de teneur en VA et en Sm-Acac sur les propriétés du mélange
PLA/EVA**

III.1. Caractérisations rhéologiques	71
III.1.1. Variations du couple de malaxage des systèmes PLA, EVA et PLA/EVA. ...	71
III.1.2. Variations du couple de malaxage des systèmes PLA/EVA avec catalyseur...	72
III.2. Caractérisations structurales des PLA, EVA et des mélanges avec sans catalyseur PLA/EVA.	74
III.2.1. Analyse structurale par FTIR des PLA, EVA et des mélanges sans catalyseur.	74
III.2.2. Analyse structurale par FTIR des PLA, EVA et des mélanges avec catalyseur.	76
III.3. Propriétés thermiques de PLA, copolymère EVA et le mélange PLA/EVA sans et avec Sm-Acac.	80
III.3.1.1 Transition vitreuse et comportement de cristallisation sans catalyseur.	80
III.3.1.2 Transition vitreuse et comportement de cristallisation avec catalyseur.	82
III.3.2. Stabilité thermique	85
III.3.2.1 Stabilité thermique des homopolymères et copolymères PLA et EVA et leur mélanges sans catalyseur.	85
III.3.2.2 Stabilité thermique des mélanges PLA/EVA avec catalyseur.	89
III.4. Analyse Morphologies.....	91
III.4.1.1 Analyse de la microstructure des formulations PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur.	91
III.4.1.2 Analyse de la microstructure des mélanges PLA/EVA avec catalyseur.....	94
III.4.2.1 Analyse morphologique des formulations PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur.....	94
III.4.2.2 Analyse morphologique des mélanges PLA/EVA avec catalyseur.....	97
III.5. Propriétés mécaniques	98
III.5.1.1 Résistance au choc des mélanges PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur	98
III.5.1.2 Résistance au choc des mélanges PLA/EVA avec catalyseur	99

III.5.2. Essai de traction	100
III.5.2.1. Propriétés en traction de copolymère EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur Sm-Acac	100
III.5.2.2. Propriétés en traction de copolymère EVA et des mélanges PLA/EVA avec catalyseur Sm-Acac	102
Références Bibliographiques.	107
Conclusion Générale.	114
Perspectives.	115

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la technologie des mélanges constitue l'un des secteurs les plus dynamiques et les plus actifs de développement de la recherche dans le domaine des matériaux. Les mélanges de polymères offrent une option clé pour résoudre les nouvelles exigences d'application [1-3]. Cette classe de matériaux offre non seulement l'avantage d'un coût réduit et d'une facilité de leur mise en œuvre, mais produit également de nouveaux matériaux possédant des propriétés améliorées par rapport à chaque polymère pris séparément, ce qui est encore mieux que le développement de nouveaux monomères/polymères pour obtenir des propriétés similaires. L'élaboration de mélanges permet d'aboutir à une synergie de propriétés, résultant en des performances qui ne sont pas facilement obtenues avec de nouvelles structures de polymères [2, 4]. En conséquence, les types de mélanges de polymères sont très variés et comprennent de larges possibilités de combinaisons d'intérêts académique et industriel.

Or, la réalisation de mélanges de polymères à caractères synergétique demeure un processus complexe et exige la connaissance des propriétés de chacun des composants, en particulier les caractéristiques structurales qui sont à l'origine de leur immiscibilité et de la difficulté d'obtenir les propriétés désirées. Dans une telle situation, le recours à l'une des stratégies de comptabilisation s'impose [3-5].

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent des applications intéressantes [6].

Les biopolymères les plus prometteurs sont les biopolyesters aliphatiques, Au cours des dernières années, le poly (acide lactique) (PLA), un polymère biodégradable et biocompatible a reçu une attention considérable en raison de ses caractéristiques favorables telles que la rigidité et une résistance relativement élevées à température ambiante [6-8]. Cependant, sa fragilité, sa faible ténacité à la rupture, sa faible aptitude au traitement (si comparé aux polyoléfinés) et son coût de production relativement élevée limite ses applications [9, 10]. Néanmoins, le PLA est un matériau qu'on trouve dans les emballages tels que des bouteilles transparentes, films, barquettes de viande, sacs, etc.

Pour s'adapter à diverses applications industrielles, les propriétés mécaniques du PLA sont améliorées en le mélangeant avec d'autres polymères [11, 12]. Les mélanges de PLA et de caoutchouc ont rendu les applications biomédicales très fréquentes. D'autres polymères de deuxième phase telles que le poly (alcool vinylique), la poly (ϵ -caprolactone), le poly (éthylène glycol), le poly (kanoate hydroxyal) et le poly (succinate de butylène) ont été utilisés pour améliorer la résistance aux chocs du PLA [12]. Cependant, ces additifs sont relativement exorbitants, ce qui rend les mélanges de PLA très coûteux. De même, des polymères non réfléchissants et non dégradables mélangés mécaniquement tels que le polyéthylène, le poly (acétate de vinyle), le poly (oxyde d'éthylène), le copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène et le polyisoprène ont permis de réduire les coûts et d'élargir les applications. [12, 13]. La plupart de ces mélanges nécessitent des compatibilisants pour améliorer la miscibilité entre le PLA et le modificateur. Par conséquent, l'utilisation d'un modificateur d'impact commercialement rentable et compatible avec le PLA offrirait de plus grands avantages [14].

L'étude du mélange PLA/Poly(éthylène-co-vinyle acétate) (EVA), offre une résistance à la traction, un allongement à la rupture et une stabilité thermique élevée. Le mélange de PLA/EVA a donc été considéré comme une bonne stratégie pour réduire la fragilité du PLA et augmenter sa faible résistance aux chocs. L'EVA se compose d'éthylène et d'acide vinylique (VA) et ses caractéristiques dépendent fortement de la proportion de VA. Si la teneur en VA est faible, le copolymère est très cristallin et se comporte comme un Polyéthylène. En revanche si le pourcentage de VA augmente, le groupe acétoxy empêche l'empilement des chaînes de PE adjacentes dans le réseau cristallin. Kamath et Wakefield [15] ont obtenu un EVA amorphe et caoutchouteux avec 43% en poids ou plus de VA.

L'objectif de l'étude proposée dans cette thèse est de développer des mélanges à base de PLA / EVA, notamment 70/30%. Vu la structure polyester des deux polymères, on s'est proposé de faire appel aux réactions de transestérification pour compatibiliser le mélange. Pour cela, un catalyseur, le samarium acétylacétonate (Sm-Acac) a été ajouté à des concentrations de 0,1 ; 0,25 et 0,5%. Le choix de ce catalyseur est dicté par le fait qu'il présente une activité modérée, rendant possible le contrôle de la viscosité du mélange et la cinétique de la réaction de transfert de chaînes [16,17], Le développement de ces mélanges a été suivi par différentes techniques expérimentales, notamment, la diffraction des rayons X (DRX), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la thermogravimétrie (TG) ainsi que par des observations au microscope électronique à balayage.

La thèse est structurée en trois chapitres :

Introduction générale

→ Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique qui se divise en trois parties. La partie A donne un aspect général sur les polymères biodégradables ainsi que des notions sur les propriétés du PLA en tant que polymère biosourcé polyvalent pour l'avenir, la partie B traite les propriétés fondamentales du Poly(éthylène-co-vinyl acétate) (EVA). La partie C présente les mélanges de polymères et les principales méthodes de leur comptabilisation. Une attention particulière y est portée sur la comptabilisation réactive par les réactions de transestérification.

→ Le second chapitre présente les matériaux utilisés et les différentes techniques expérimentales auxquelles il a été fait appel lors de cette étude.

→ Le troisième chapitre est consacré aux résultats de l'étude des propriétés des mélanges PLA/EVA avant et après leur comptabilisation par l'ajout du catalyseur d'échange Sm-Acac

→ Enfin, le manuscrit s'achève par une conclusion générale et la présentation de principales perspectives inspirées de ce travail.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] L.M. Robeson. Polymer Blends: a Comprehensive Review. Hanser Publishers, Germany, 1, (2007).
- [2] L.A. Utracki. Compatibilization of polymer blends. The Canadian journal of chemical Engineering, vol 80(6), 1008-1016, (2002).
- [3] E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski, Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties. Plenum Press, New York, 1-21, (1979).
- [4] P. Saini. Fundamentals of Conjugated Polymer Blends, Copolymers and Composites, Synthesis, Properties and Applications. Scrivener Publishing, Wiley, Canada, 8, (2015).
- [5] S. Chandran, A. R. Shanks and S. Thomas, Polymer Blends, In: Nanostructured Polymer Blends, Elsevier, 1-14, (2015).
- [6] S. Molinaro, M.C. Romero, M. Boaro, A. Sensidoni, C. Lagazio, M. Morris, and J. Kerry. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. Journal of Food Engineering, vol. 117(1), 113-123, (2013).
- [7] H. Tsuji, and Y. Ikada. Properties and morphologies of poly (L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly (L-lactide). Polymer, vol. 36(14), 2709-2716, (1995).
- [8] M. Barkhed, B. Abu-Jdayil, and A.H.I. Mourad, in Proceedings of “AICHE Annual Meeting”, Orlando, 720, (2019).
- [9] Y.B. Kim, W.G. Hwang, C.D. Kee, and H.B. Yi. Active vibration control of a suspension system using an electromagnetic damper. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, vol. 215(8), 865-873, (2001).
- [10] R.M. Rasal, A.V. Janorkar, and D.E. Hirt. Poly (lactic acid) modifications. Progress in polymer science, vol. 35(3), 338-356, (2010).
- [11] S. Kobayashi and S. Sugimoto. Present status and future perspective of bismuth-based high-temperature superconducting wires realizing application systems. SME International Journal, vol 2, 15, (2008).

- [12] K.M. Schreck and M.A. Hillmyer. Block copolymers and melt blends of polylactide with Nodax™ microbial polyesters: Preparation and mechanical properties. *Journal of Biotechnology*, vol 132(3), 287-295, (2007).
- [13] Y. Li and H. Shimizu. Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly (ether) urethane elastomer. *Macromolecular bioscience*, vol 7(7), 921-928, (2007).
- [14] S.M. Lai, S.H. Wu, G.G. Lin, and T.M. Don. Unusual mechanical properties of melt-blended poly (lactic acid PLA)/clay nanocomposites. *European Polymer Journal*, vol 52, 193-206, (2014).
- [15] P.M. Kamath and R.W. Wakefield. Crystallinity of ethylene–vinyl acetate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 9(9), 3153-3160, (1965).
- [16] V.N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 5050 blends. *Polymer*, vol 38(1), 195-200, (1997).
- [17] V. N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, M. Fiorini. PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 2. Influence of the initial polymer composition and type of catalyst. *Polymer*, vol 38(1), 201-205, (1997).

Partie Théorique

Chapitre I.A
Le Poly (Acide Lactique)

Partie théorique**Chapitre.I.A Polymères biodégradables**

L'utilisation de polymères conventionnels non dégradables et non compostables a un impact négatif important sur l'environnement, où il y a eu une demande croissante pour un environnement propre et sans pollution et un objectif évident de minimiser leur accumulation [1,2]. Par conséquent, une grande attention a été accordée à la recherche visant à remplacer les plastiques de base, de sorte que les polymères biodégradables attirent beaucoup d'attention en ce qui concerne l'intérêt actuel dans le domaine du développement durable, du recyclage ou de la protection de l'environnement [1,3]. Le développement de polymères biodégradables (qui peuvent être d'origine pétrochimique ou biologique) est reconnu comme l'une des innovations les plus réussies de l'industrie des polymères pour résoudre les problèmes environnementaux qui est également motivé par la prise de conscience environnementale mondiale [4-6].

La dégradation des polymères biodégradables est disposée dans des environnements bioactifs [6], les synonymes techniques de ce processus sont :

La biodégradabilité est une option de fin de vie qui exploite la puissance des micro-organismes présents dans l'environnement d'élimination pour éliminer complètement un matériel. En termes spécifiques, elle caractérise la capacité intrinsèque d'un polymère à être dégradé par une attaque microbienne. Cette attaque entraîne une simplification progressive de sa structure et sa conversion finale en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse [7,8].

La biodégradation est définie comme dégradation causée par un processus chimique et/ou biologique par l'action des microorganismes (bactéries, enzymes, champignons), résultant une perte des propriétés. Selon la norme EN 13432 d'Europe, est défini comme " décomposition chimique d'au moins 90 % de matière, converti en CO₂, H₂O eau et minéraux en six mois par des actions biologiques" [9,10].

Les matériaux biodégradables Selon American Society for Testing and Material (société américaine pour les essais et les matériaux), sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des microorganismes. D'autre définition, Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les matériaux biodégradables sont définis comme des " matériaux susceptibles de se dégrader par une activité biologique, la dégradation s'accompagnant d'une diminution de sa masse" [8,11].

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

I.A.1. Classification des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables basés sur des ressources renouvelables peuvent être classés de plusieurs manières en fonction, par exemple, de leurs origines, de leurs compositions chimiques, de leurs méthodes de synthèse et de leurs applications. Dans le classement donné, les polymères biodégradables sont décrits en fonction de leurs origines et de leurs méthodes de synthèse [12].

I.A.1.1. Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Comme le terme "polymères biodégradables" est encore relativement nouveau dans la science et l'industrie des polymères, il est parfois confondu avec d'autres termes tels que biopolymères, polymères biosourcés et polymères naturels [13].

Plus précisément, un biopolymère est classé comme un polymère naturel formé par des plantes, des micro-organismes et des animaux. En fait, les biopolymères désignent plus largement des substances synthétisées par des processus biologiques et chimiques issus de matières premières renouvelables [13,14].

a. Polymères naturels

Les polymères naturels sont des composés macromoléculaires présents naturellement dans divers organismes. Ces polymères se trouvent dans les micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues, tandis que les polymères complexes tels que les protéines (Collagène, Gluten, Gélatine, Caséine, Laine, Soie), les acides nucléiques, les graisses et les hydrocarbures sont présents chez les animaux ; la cellulose, les huiles, les amidons et même les polyesters se trouvent dans les plantes et les organismes inférieurs. Plusieurs méthodes d'extraction industrielle sont en cours de développement pour rendre les polymères naturels disponibles pour la consommation quotidienne à des prix abordables [15,16].

b. Polymères d'origine bactérienne

Ces polymères sont obtenus à partir de ressources naturelles renouvelables produits par voie microbiologique ou de bactéries génétiquement modifiées. Donc ceux-ci sont issus de la fermentation bactérienne (biotechnologie). Il s'agit de la fabrication « in situ » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées dans des conditions de fermentation. Les matières fermentescibles sont principalement les sucres et l'amidon tel que

poly(hydroxyalcanoates) (PHA), poly(hydroxybutyrate) (PHB)...). La biodégradation de ces polymères s'effectue par décrochage successif du groupement monomère terminal de la chaîne [17,18].

c. Polymères synthétiques issus de ressources renouvelables

Les monomères utilisés dans ces polymères sont produits à partir de molécules d'origine naturelle ou par la décomposition de macromolécules d'origine naturelle. Par conséquent, ils peuvent également être classés dans la catégorie des biopolymères. Bien qu'ils soient dérivés de sources naturelles renouvelables, ils subissent une polymérisation chimique et enzymatique pour une production à grande échelle. Le plus connu est le polyacide lactique (PLA) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Il est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables (l'amidon de maïs et les racines de manioc par exemple) [15, 19].

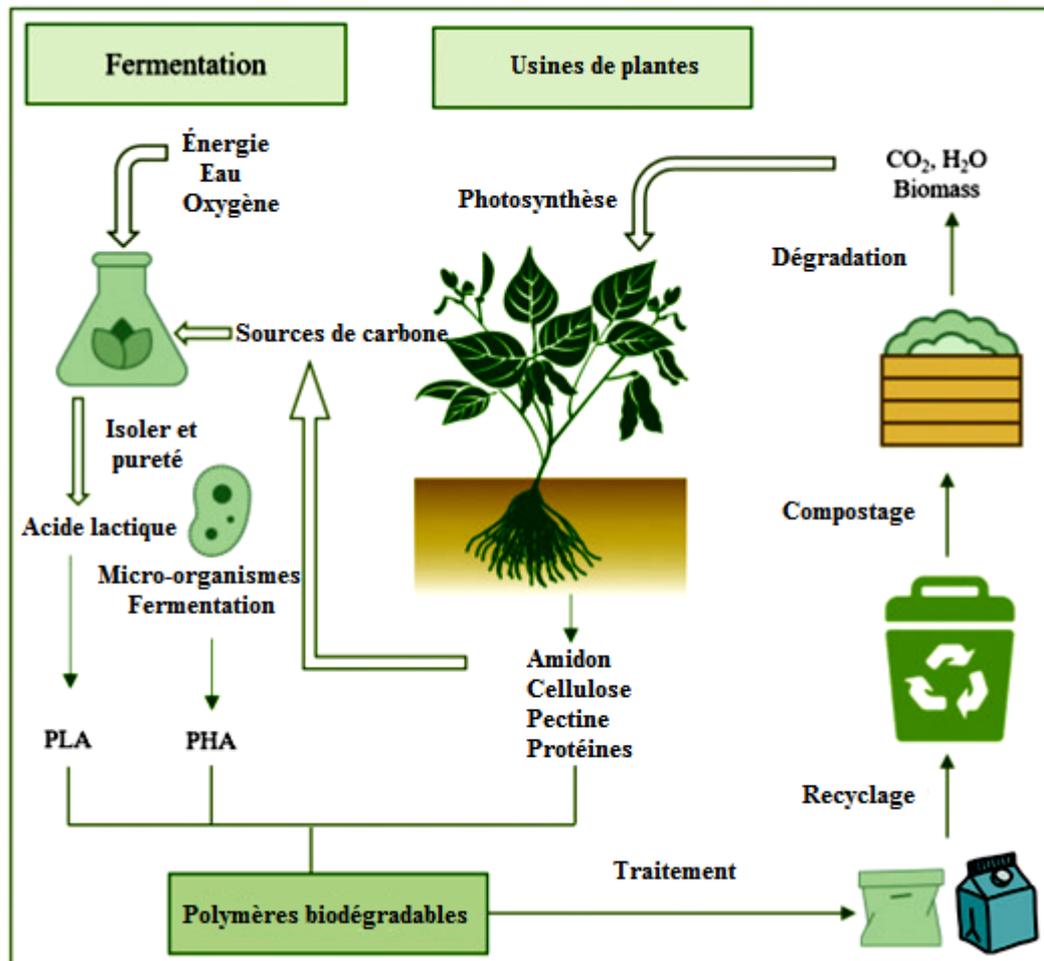


Figure I.A.1. Processus biologique cyclique des polymères biodégradables [20].

I.A.2. Traitement des polymères biodégradables

Le polymère biodégradable pur sans additifs n'est jamais utilisé pour aucune application. Les additifs remplissent différentes fonctions selon l'application, telles que l'amélioration des propriétés mécaniques, la stabilité thermique ou les propriétés de barrière aux gaz. Les additifs peuvent également influencer le mécanisme et le temps de biodégradation en influençant, par exemple, la cristallinité et l'hydrophilie du polymère de base. Par conséquent, un produit complet avec des additifs doit répondre aux critères de dégradabilité environnementale et obtenir la certification, ce qui renforce également l'argument de la classification des polymères biodégradables en précisant l'environnement précis et l'application.

Donc, il devrait être très clair qu'un seul polymère biodégradable avec une architecture et une composition chimique définies ne pourrait pas être utile pour toutes les applications environnementales, pas même pour toutes les applications dans un environnement. Le réglage de la cinétique de biodégradation en utilisant, par exemple, la copolymérisation, le mélange, l'architecture des polymères ou des additifs, est nécessaire pour fabriquer des polymères adaptés à des applications spécifiques [21].

I.A.3. Applications des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables ont trouvé une utilisation dans de nombreuses applications à courte durée de vie où la biodégradabilité est une caractéristique avantageuse clé, par exemple :

- dans l'emballage, les services alimentaires et l'agriculture ou l'horticulture.
- Certaines applications principales telles que les sacs poubelles compostables pour collecter les déchets organiques, ainsi que des cabas qui peuvent également être utilisés comme sacs à déchets organiques ; ils peuvent augmenter le volume de déchets organiques collectés, donc réduire la mise en décharge et améliorer le processus de compostage et la qualité du compost.
- l'emballage pour aliments à courte durée de conservation, qui nécessitent une présentation attrayante ou pour prolonger la durée de conservation. Ces sacs et emballage sont souvent considérés comme une application clé pour les plastiques biodégradables au regard du volume de marché important et des arguments valables en faveur de leur utilisation.
- Des produits de restauration pour les grands événements ou des emballages de service pour la vente de snacks, qui comprennent des gobelets, des assiettes, des bols, des plateaux, des boîtes à emporter, des couverts, des sacs et des pailles. Ils peuvent être compostés après utilisation, avec les éventuels restes de nourriture ; ils doivent seulement être collectés et dirigés vers un flux de déchets en raison de leur compostabilité.

- Les films biodégradables jouent un rôle essentiel dans l'agriculture moderne car ils permettent d'augmenter le rendement, d'améliorer le contrôle des mauvaises herbes, et diminuer l'irrigation de l'eau ainsi que l'utilisation de pesticides.

En fin des nouvelles applications telles que les matériaux pour l'impression 3D. Un matériau biodégradable utilisé sous forme de filament, pour la fabrication de filaments fondus (FFF) [22, 23].

I.A.4. Recyclage des produits à base de polymères biodégradables

Il devrait également être évident que l'environnement n'est pas un dépotoir pour les déchets plastiques, et aucun polymère écologiquement biodégradable ne sera développé dans le but d'être jeté et déversé dans l'environnement après utilisation [24].

Comme décrit précédemment, l'utilisation des produits à base de bioplastique permet d'obtenir des avantages significatifs en termes d'impact environnemental liés à l'ensemble du cycle de vie du produit [25- 29]. Cependant, cela peut être encore amélioré si le recyclage post-consommation des systèmes à base de bioplastiques est effectué [30-33]. L'idée de recycler les polymères biodégradables, actuellement utilisés pour plusieurs applications [34-37] peut sembler bizarre, considérant que les polymères sont considérés comme une alternative durable aux polymères dérivés du pétrole puisqu'ils proviennent de ressources renouvelables et qu'ils sont biodégradables et compostable; cependant, plusieurs raisons suggèrent que le recyclage des bioplastiques est une stratégie sensée [29,30,32]. Plusieurs études ont investigué les possibilités de recyclage des polymères biodégradables afin de réduire les impacts environnementaux liés à leur cycle de vie [34,38,39]. Celles-ci sont principalement liées à la demande industrielle croissante et au fait que le recyclage est crucial pour la réduction de la consommation de ressources. De plus, certains bioplastiques commerciaux ne subissent pas de dégradation sévère dans des conditions normales, et l'élimination d'articles fabriqués en bioplastiques entraîne l'élimination de matières premières secondaires précieuses [40-43].

I.A.5. Perspectives d'avenir des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables devraient jouer un rôle de plus en plus important dans une communauté se dirigeant vers une base de matériaux durables et respectueux de l'environnement ayant le potentiel de répondre aux normes de l'écologie industrielle [44]. À l'heure actuelle, les industries des bioplastiques sont bien investies et en expansion, les problèmes liés à la production, au coût et à la qualité doivent être résolus à mesure que la recherche sur le développement de meilleurs substituts est en cours. Ainsi, l'industrie des bioplastiques a un grand avenir positif, qui est motivée principalement par les avantages

environnementaux et économiques de l'utilisation des ressources naturelles pour la production de biomatériaux. Les matériaux biosourcés offrent un grand potentiel pour l'industrie de l'emballage. Cependant, une évaluation approfondie des propriétés fonctionnelles d'un matériau biosourcé est essentielle avant de pouvoir l'utiliser comme alternative [45, 46].

I.A.6. Les bioplastiques – des défis pour un marché en croissance

Bien que les produits en bioplastiques représentent actuellement des marchés de niche relativement petits, un potentiel de croissance important a été démontré au cours de la dernière décennie. Selon l'Association européenne des bioplastiques, la capacité de production mondiale de bioplastiques devrait être multipliée par quatre quelques années plus tard [47]. Cela est lié aux avantages attribués à l'utilisation de (bio) ressources renouvelables, à la sensibilisation accrue du public et à sa sensibilité aux impacts environnementaux des emballages et à la législation associée. À ce jour, les coûts des bioplastiques sont généralement plus élevés que leurs homologues en plastiques traditionnels et, jusqu'à présent, le coût a été l'un des principaux facteurs limitant une adoption plus généralisée. Cependant, la croissance du marché devrait se poursuivre, d'autant plus que la tendance générale à la hausse du prix du pétrole devrait reprendre, la reprise économique mondiale ayant un impact sur le prix des plastiques conventionnels. Le biopolymère a plus de croissance et de stabilité dans l'industrie alimentaire, près d'environ 52 % par rapport aux autres marchés. Les industries, le textile et l'électronique vont être les principaux contributeurs de ce marché. Alors que de plus en plus d'entreprises entrent et investissent dans ce marché. L'économie continuera de croître lentement et régulièrement [45, 48].

I.A.7 Poly (acide lactique) : un polymère biosourcé polyvalent pour l'avenir

L'intérêt mondial pour les polymères biosourcés s'est accéléré ces dernières années [49], et le marché ne cesse de croître et de se diversifier. European Bioplastics, en coopération avec le nova-Institute, a compilé les dernières données du marché sur la production mondiale de bioplastiques, qui devrait passer d'environ 2,22 millions de tonnes en 2022 à environ 6,30 millions de tonnes en 2027 (**Figure I.A.2**) [50]. Ainsi, la communauté de recherche se concentre toujours sur les polymères biosourcés et biodégradables tels que le poly(acide lactique) (PLA), le poly(acide glycolique) (PGA) et les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) et autres. En particulier en raison de taux de croissance important du PLA, sa production mondiale était d'environ 190 000 tonnes en 2019, avec de nouveaux investissements aux États-Unis et en Europe annoncés chaque année [51,52].

Le PLA est le polymère le plus important de sa catégorie. Il a reçu une utilisation intensive au cours des deux dernières décennies et trouvent de plus en plus d'applications en raison de leurs combinaisons uniques de propriétés.

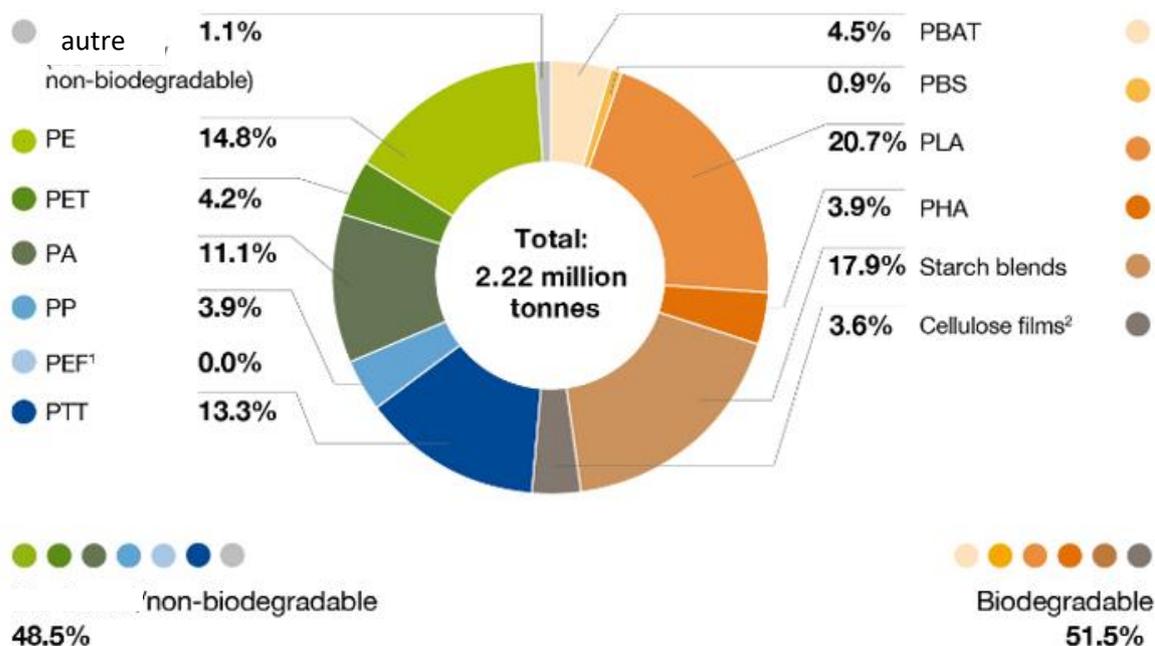


Figure I.A.2: Production mondiale de bioplastiques en 2022 (par type de matériau) [50]

I.A.7.1. Synthèse et structure chimique du PLA

Le PLA est l'un des polymères les plus prometteurs et est proprement appelé « polymère du 21^{ème} siècle » [53]. C'est le seul, synthétisé à plus grande échelle qui soit à la fois : biocompatible, biodégradable et biosourcé [54]. Le PLA est un polyester biosourcé aliphatique dérivé de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropionique)[55-57], qui est principalement dérivé de sources animales ou végétales telles que la cellulose, l'amidon, le maïs, la canne à sucre, les pommes de terre les déchets de poisson, les déchets de cuisine et d'autres biomasses [58]. Carothers en 1932 a été le premier à synthétiser du PLA à faible poids moléculaire, tandis que DuPont en 1954 a breveté un produit à poids moléculaire plus élevé [55]. La matière première utilisée dans la synthèse du PLA est le monomère de haute pureté, le lactide. Le lactide peut être obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique (LA) suivie d'une cyclisation [59]. L'acide lactique est généralement synthétisé à partir de la fermentation bactérienne de glucides [60]. Cet élément de base, a un atome de carbone asymétrique existant dans deux configurations optiques actives (L et D) [61]. Tandis que existe trois compositions stéréochimiques différentes de lactide peuvent être trouvées, à savoir L-lactide (LLA), D-lactide (DLA) et L,D-lactide (DLLA). Le L,L-lactide est produit par la plupart des micro-

organismes. En ce qui concerne l'efficacité de la production biologique, l'acide L,L-lactide a une productivité supérieure à celle de l'acide D,D-lactide et le DL-Lactide est le mélange synthétique de D-lactide et de L-lactide (**Figure I.A.3**) [60,62].

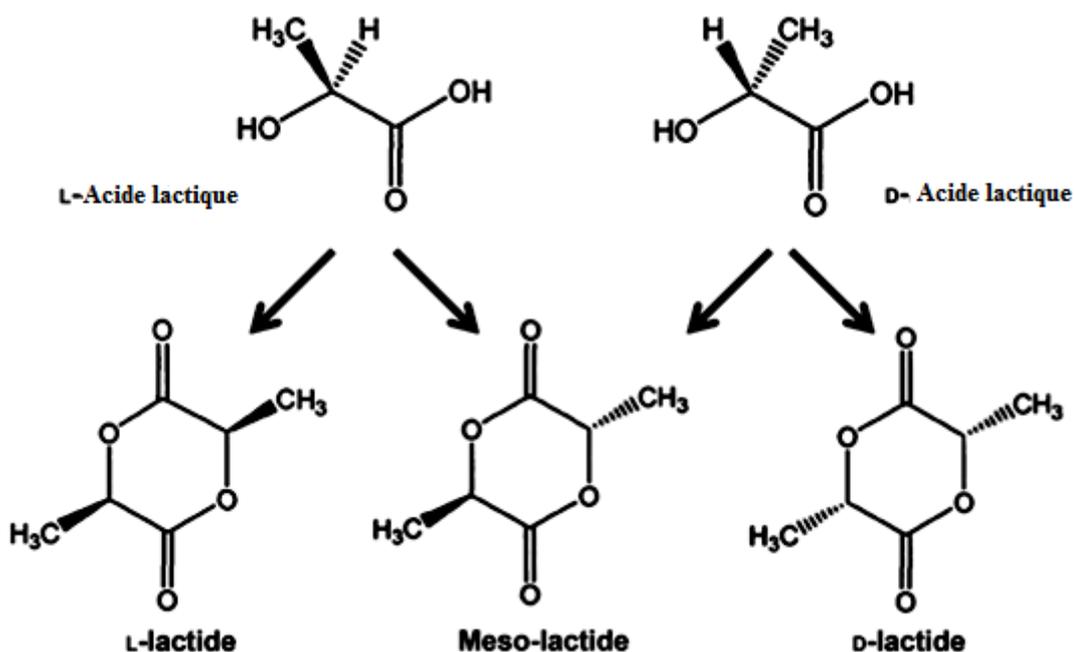


Figure I.A.3: Isomères optiques de l'acide lactique ainsi que les trois formes stéréochimiques de lactide [59].

La famille du PLA comprend le poly(L-lactide) (PLLA), le poly(D-lactide) (PDLA) et le poly(DL-lactide) (PDLLA), ces polymères sont obtenus à partir de la polymérisation des monomères de base [63].

La synthèse du PLA peut être accomplie en trois étapes qui sont : premièrement, la production de LA par fermentation microbienne, deuxièmement, la purification de LA suivie de la préparation des lactide, et enfin, la polymérisation de LA [64]. Il est polymérisé selon trois voies différentes. La polymérisation par condensation directe est la méthode la moins coûteuse, mais elle ne permet d'obtenir que du PLA de faible poids moléculaire car il est difficile d'éliminer complètement l'eau du mélange réactionnel [60,65]. D'autre part, la condensation déshydratante azéotropique produit le PLA de haut poids moléculaire sans utiliser d'allongeurs de chaîne ou d'adjuvants. Cependant, une quantité élevée d'impuretés de catalyseur est attendue en raison des niveaux élevés requis pour des vitesses de réaction acceptables [66,67]. Enfin, la méthode typique de synthèse du PLA est la polymérisation par ouverture de cycle du monomère lactide. De plus, cette voie la plus courante pour produire du PLA de haut poids moléculaire

(Figure I.A.4) [65]. Le LLA, le DLA et le DLLA purifiés sont convertis en polyester de poids moléculaire élevé correspondant via le procédé catalytique ROP, qui implique l'ouverture de cycle de lactide en présence de plusieurs types de catalyseurs tels que le zinc, l'étain, le plomb et l'aluminium, des initiateurs tels que le sec-, -n et le tert-butyl lithium, et des solvants tels que l'éther diphenylique, le chloroforme et le toluène [68, 69]. Le processus de cette voie comprend trois étapes principales, qui sont : la polycondensation, la dépolymérisation et la ROP [70,71]. Le PLA est synthétisé chimiquement par un catalyseur de métaux lourds. Pourtant, pour certaines applications telles que les applications biomédicales et alimentaires, les traces de résidus de tels catalyseurs de métaux lourds sont indésirables. Par conséquent, le remplacement de ces catalyseurs de métaux lourds, sûrs et acceptables pour l'environnement, est un objectif hautement prioritaire [72]. La dernière voie(ROP) qui a été brevetée par Cargill en 1992 est la méthode la plus couramment utilisée et le processus standard dans la plupart des industries [60]. Les poids moléculaires du polymère fabriqué par la polymérisation par ouverture de cycle peuvent être contrôlés par le temps de séjour, le type de catalyseur, la concentration et la température. La séquence et le rapport des unités d'acide L- et D-lactique dans le polymère final pourraient également être contrôlés [73].

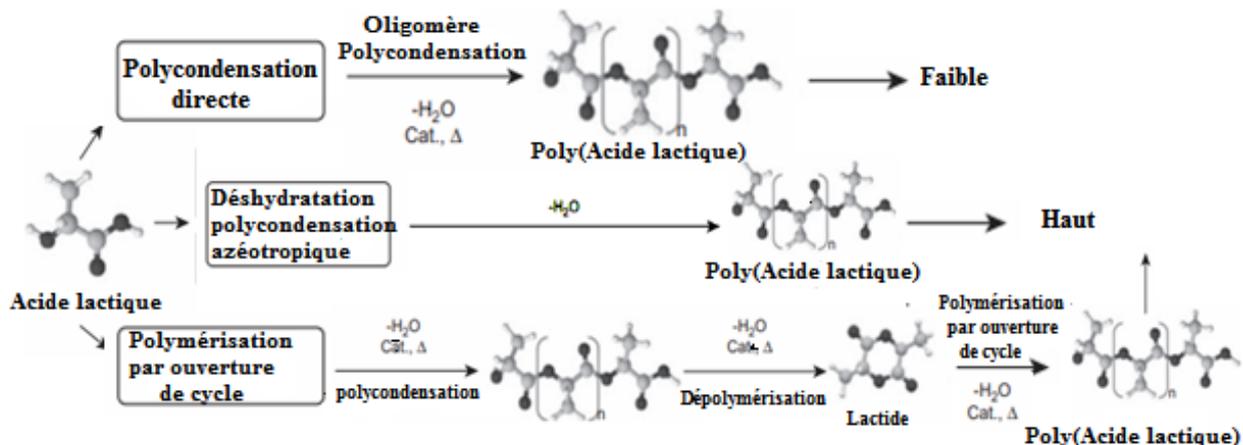


Figure I.A.4: Méthodes de synthèse du PLA [67].

I.A.7.2. Principales propriétés du PLA

Le PLA a une structure de chaîne active chirale due à la présence d'un groupe méthyle supplémentaire dans ses unités répétitives et pour cela, sa composition stéréochimique et son contrôle permet de déterminer les propriétés finales du polymère [74,75]. Les propriétés physiques, mécaniques et rhéologiques du PLA sont toutes affectées par sa température de

transition vitreuse (T_g) [76]. La température de transition vitreuse et la température de fusion (T_f) sont les deux paramètres physiques nécessaires pour prédire le comportement du PLA semi-cristallin. D'autre part, la T_g est le paramètre physique essentiel pour prédire le comportement du PLA amorphe [77,78]. Si le PLA contient plus de 93% de L-lactique, il est semi-cristallin. D'autre part, le PLA avec une pureté optique inférieure, c'est-à-dire un PLA avec 50 à 93% de L-lactique, est totalement amorphe. Sur cette base, le contrôle du rapport L/D est crucial pour décider de la cristallinité du polymère. Commercialement, la majorité du PLA est fabriqué à partir de copolymères de lactide L- et D, L [79] ;

I.A.7.3. Propriétés rhéologiques et mécaniques

Les propriétés rhéologiques à l'état fondu du PLA ont un impact significatif sur les conditions d'écoulement du polymère pendant l'étape de traitement [67]. Le PLA semi-cristallin présente une viscosité plus élevée que le PLA amorphe. Ceci est attribué à la variation de la structure moléculaire ; dans le PLA semi-cristallin, les molécules sont disposées selon un motif organisé ce qui entraîne une résistance à l'écoulement relativement importante en raison des forces intermoléculaires plus fortes. D'autre part, dans le PLA amorphe, les molécules sont disposées sous une forme aléatoire, ce qui cause une moindre résistance à l'écoulement. Généralement, les structures semi-cristallines offrent des propriétés physiques et mécaniques plus fortes que les matériaux amorphes. Une chute de viscosité pour le PLA semi-cristallin et amorphe est observée lorsque la température augmente. De plus, la viscosité du PLA fondu est fortement affectée par le taux de cisaillement. Comme observé sur la figure I.5, à mesure que le taux de cisaillement augmente pour le PLA semi-cristallin et amorphe, les valeurs de la viscosité pour les deux polymères chutent considérablement. La relation entre le taux de cisaillement et la viscosité est non linéaire mais montre un comportement pseudo-plastique non newtonien typique. Cela peut s'expliquer par la forte action de cisaillement lors la transformation qui a entraîné la rupture des chaînes moléculaires [80].

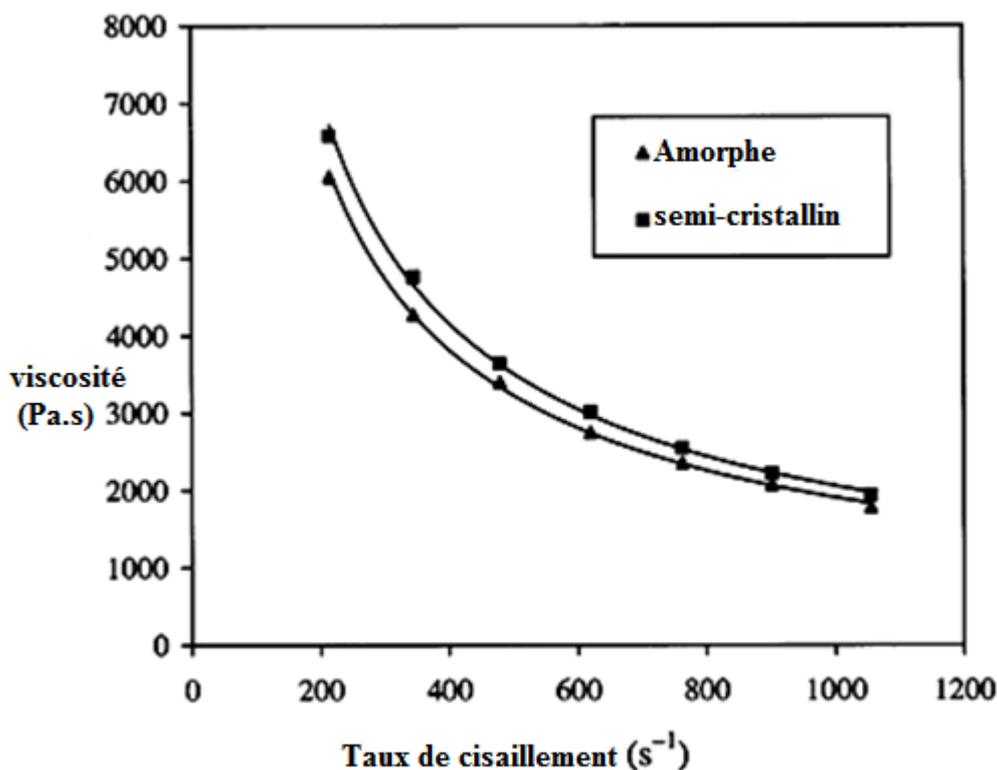


Figure I.A.5: Impact du taux de cisaillement sur la viscosité à l'état fondu pour le PLA semi-cristallin et amorphe [80].

En outre, on fonction de divers paramètres tels que : la structure du polymère, la formulation des matériaux, l'orientation, la cristallinité et le poids moléculaire, les propriétés mécaniques du PLA commercial peuvent être diverses, allant d'élastique souple à rigide, En raison de sa faible ténacité, l'utilisation du PLA dans des applications nécessitant une déformation plastique à des niveaux de contraintes plus élevés est à éviter. Cela ouvre la porte au développement de diverses techniques de modification visant à améliorer les propriétés mécaniques du PLA, en particulier sa ténacité [81,82].

I.A.7.4. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du PLA, son degré de cristallinité ainsi que sa cristallisation dépendent du poids moléculaire du polymère, des conditions de polymérisation, de l'historique thermique et de la pureté [68]. Généralement, la T_g du polymère dépend du poids moléculaire moyen en nombre, de la microstructure et de la configuration [83]. Typiquement, la T_g du PLA est comprise entre 50 et 80 °C et sa T_f est entre 130 et 180 °C. Un PLA pur entièrement en stéréochimie L ou D a une T_g de 60 °C et un point de fusion de 180 °C [84]. Sur la base de la comparaison de la température de fusion et de la température de transition vitreuse, Achmad et al. [85], ont rapporté que le PLLA et le PDLA sont des polymères semi-cristallins avec des

points de fusion d'environ 180 °C. Aussi, ils ont signalé que le copolymère PDLLA est un matériau amorphe avec une température de transition vitreuse de seulement 50 à 57 °C.

I.A.7.5. Perméabilité du PLA

Lorsqu'on considère le PLA comme matériau d'emballage, les propriétés de perméabilité au gaz ont une importance significative. L'emballage nécessite des matériaux à faible perméabilité, afin d'éviter l'apparition d'oxydation et la perte de saveur et d'arôme qui peuvent réduire la durée de conservation des aliments. En général, le PLA possède de meilleures propriétés de barrière, vis-à-vis de l'azote, du dioxyde de carbone et du méthane. Cependant, il exhibe des propriétés barrière légèrement plus faibles pour l'oxygène. De plus, le PLA présente un niveau moyen de perméabilité à l'eau [86,87].

I.A.7.6. Dégradabilité du PLA

Le PLA est un polyester biodégradable. Son mécanisme de biodégradation comprend la dégradation enzymatique, l'hydrolyse et leur combinaison, et est une procédure d'érosion en surface ou en masse. Les enzymes agissent comme des biocatalyseurs. Cependant, l'hydrolyse du PLA dans l'environnement ne se produit qu'en présence d'enzymes spécifiques. Ainsi, son taux d'hydrolyse est trop lent car ces enzymes sont rarement trouvées dans la nature. Les expériences d'enfouissement dans le sol indiquent que la dégradation du PLA nécessite beaucoup de temps avant de commencer et que le taux de dégradation est assez lent [97, 98]. Il a été rapporté que même après un an sous enfouissement dans le sol à 25 et 37 °C, aucune perte de masse significative n'a été détectée [90]. Alors, le PLA est biodégradable uniquement dans des conditions spécifiques qui existent dans le compostage industriel dans un environnement riche en oxygène avec des températures élevées (58–80 °C), une humidité élevée (> 60 % d'humidité) et en présence de micro-organismes. (bactéries thermophiles) [91,92]. Dans ces conditions, le PLA pourrait être dégradé à plus de 90 % en peu de temps allant de 30 à 150 jours et est converti par les micro-organismes en CO₂, H₂O et ingrédients du compost [93,94]. D'autre part, l'Union Européenne a déclaré dans sa nouvelle stratégie sur les plastiques que 100 % des plastiques devraient être soit réutilisables, soit recyclables d'ici 2030 [95].

I.A.7.7. Recyclabilité, durabilité et impact environnemental du PLA

L'évaluation de la recyclabilité des polymères biodégradables est d'une importance vitale. La plupart des recherches portent sur le recyclage du PLA, qui peut se faire soit mécaniquement (récupération du PLA) soit chimiquement (dépolymérisation en acide lactique/dilactide) [96]. En général, il est actuellement prudent de dire que le recyclage mécanique du PLA doit être préféré au recyclage chimique car il a un impact environnemental

moindre [92]. En revanche, d'un point de vue énergétique, la production d'acide lactique à partir du recyclage chimique du PLA est préférable à la production du même acide lactique par fermentation du glucose [97]. Néanmoins, le recyclage du PLA reste moins prometteur ; cela est dû à l'absence de volumes commerciaux pour couvrir les coûts de mise en place des usines de recyclage de PLA. Par conséquent, la recherche est aujourd'hui orientée vers l'établissement de la technologie de recyclage du PLA dans un avenir proche. De telles conclusions suggèrent que le recyclage est la méthode ultime pour maintenir un environnement plus vert. Par conséquent, l'incinération et la mise en décharge ne doivent être envisagées qu'après la fin de vie des produits [98]. Pourtant, si nous nous efforçons de remplacer tous les plastiques de base par des alternatives biodégradables afin de parvenir à un avenir plus durable, nous devons changer notre façon de traiter les plastiques en général, ou tout simplement pour reprendre les mots de l'auteur du New York Times, Susan Freinkel : « Nous ne pouvons pas espérer tenir la promesse du plastique pour le 21e siècle si nous nous en tenons aux habitudes de production et de consommation de plastique du 20e siècle. » [99].

I.A.7.8. Applications du PLA

Bien que, sa faible ténacité et sa propriété de barrière soient des conditions limitantes de sa résistance, l'étendue du marché mondial du PLA était évaluée à 525,47 millions Dollars en 2020 et devrait se développer à un taux de croissance annuel consécutif (TCAC) de 18,1 % de 2021 à 2028 [100]. Le marché mondial du PLA se compose de six régions : Asie-Pacifique, Europe, Amérique latine, Amérique du Nord, Moyen-Orient et Afrique. L'Asie-Pacifique devrait être le marché régional à la croissance la plus rapide de 2021 à 2028, en raison du développement constant de l'industrie automobile et de l'emballage. La demande de PLA va augmenter considérablement dans les pays d'Asie-Pacifique tels que la Malaisie, la Chine, l'Inde, le Vietnam, la Thaïlande, Singapour, la Corée du Sud et le Japon en raison du taux d'adoption élevé par les constructeurs automobiles. On estime que les pays d'Amérique du Nord tels que les États-Unis et le Canada connaissent une croissance significative du marché régional. Cela peut s'expliquer par les préférences des consommateurs de ces pays pour les aliments emballés, y compris les plats surgelés et prêts à consommer. En outre, il est prévu que le Mexique et les pays d'Amérique latine afficheront une croissance remarquable du marché PLA en raison de la hausse de la production automobile et des produits électroniques, respectivement. L'Europe est le plus grand marché du PLA suivi de l'Amérique du Nord et de l'Asie-Pacifique. La Pologne, la Russie, la France, l'Espagne, le Royaume-Uni et l'Allemagne sont devenus les principaux consommateurs de PLA en raison du développement continu de leur secteur des transports [101]. De plus, on estime que le Moyen-Orient et l'Afrique

connaîtront une croissance substantielle de l'industrie textile. Simultanément, le fait que moins d'émissions de carbone soient formées par le PLA par rapport aux plastiques conventionnels augmente considérablement sa demande à travers le monde [101]. La demande pour le produit provient principalement des industries d'utilisation finales, telles que :

- **la biomédecine** : L'une des plus grandes applications médicales du PLA est la préparation d'échafaudages en ingénierie tissulaire, le domaine innovant le plus récent où ces matériaux biodégradables fournissent des surfaces qui favorisent la régénération et la reconstruction des tissus et organes humains [102],
- **l'automobile** : Le PLA trouve une application dans l'ingénierie des pièces utilisées dans l'industrie automobile, en particulier en tant que composants intérieurs et engrenages sous le capot. Son contenu biologique extraordinaire rend le produit bien connu pour réduire l'empreinte carbone et offre divers avantages, tels qu'une meilleure résistance au choc et aux UV, une brillance élevée et une stabilité dimensionnelle [100],
- **la construction** : L'industrie de la construction est l'un des domaines qui consomment d'importantes ressources mondiales qui causent malheureusement des impacts négatifs sur l'environnement. Par conséquent, des efforts croissants ont été déployés pour établir une conception de bâtiment durable afin de minimiser les impacts graves induits par la construction [103],
- **l'agriculture** : Après des décennies de développement agricole, la sécurité alimentaire mondiale fait face à d'énormes menaces. La dégradation et la pollution des sols, la contamination de l'eau, la protection contre les ravageurs des cultures ainsi que les bouleversements à venir causés par le changement climatique, sont des défis majeurs pour nourrir une population humaine croissante avec des produits qui finissent souvent dans l'environnement en tant que déchets post-consommation [104,105],
- **le textile** : Les fibres PLA sont principalement appliquées dans les couettes, les oreillers, les couettes, les matelas et peuvent également être trouvées dans des applications non tissées telles que les lingettes, les produits d'hygiène, les textiles agricoles et géotextiles. Les tissus PLA sont utilisés dans les vêtements pour la fabrication de vêtements de sport, de sous-vêtements et de vêtements de mode, car ils présentent une bonne gestion de l'humidité [106],
- **les articles à usage unique** : Une grande variété de produits à usage unique, notamment des couvercles, des tasses chaudes et froides, des assiettes et des bols, des ensembles de couverts, des plateaux, des pailles et des conteneurs sont disponibles dans le commerce

ces dernières années. De plus, les gants PLA entièrement biodégradables, les sacs de toutes sortes, les coffrets cadeaux sont commercialisés [107]

- **les emballages alimentaires :** La large utilisation du PLA dans la fabrication de bouteilles, pots et conteneurs, ainsi que dans les solutions d'emballage de produits alimentaires frais, a représenté la plus grande part des revenus de plus de 36 % en 2020. En outre, l'inclinaison vers des emballages durables et des alarmes écologiques croissantes à travers le monde poussent les entreprises à utiliser le produit dans de nombreuses solutions d'emballage [100].

Références
Bibliographiques

Reference bibliographique

- [01] J. Rydz, M. Musioł, B. Zawidlak-Węgrzyńska and W. Sikorska. Present and Future of Biodegradable Polymers for Food Packaging Applications. Elsevier Publisher, (2018).
- [02] J. Gómez-Estaca, R. Gavara, R. Catalá, and P. Hernández-Muñoz. The potential of proteins for producing food packaging materials: A review. *Packaging Technology and science*, vol 29, 203-224, (2016).
- [03] A.M. Díez-Pascual. Synthesis and Applications of Biopolymer Composites. *International Journal of Molecular Sciences*, vol 09, (2019).
- [04] H. Nakajima, P. Dijkstra, K. Loos. The Recent Developments in Biobased Polymers toward General and Engineering Applications: Polymers that are upgraded from Biodegradable Polymers. Analogous to Petroleum-Derived Polymers, and Newly Developed. *Polymers*, vol 9(10), 523, (2017).
- [05] A.S. Luyt and S.S. Malik. Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation? *Plastics to Energy*, 403-423, (2019).
- [06] C. Herniou-Julien, J.R. Mendieta and T.J. Gutiérrez. Characterization of biodegradable/non-compostable films made from cellulose acetate/corn starch blends processed under reactive extrusion conditions. *Food Hydrocolloids*, vol 89, 67-79, (2019).
- [07] R. Narayan, Biodegradability. *Bioplast Magazine*, 28–31, (2009).
- [08] ADEME, Direction des Énergies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Énergétiques Hilaire BEWA, 'Biodégradabilité et Matériaux Polymères Biodégradables, Note de Synthèse, (2006).
- [09] M. Vert, Y. Doi, H. Karl-Heinz and al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, vol 84(2), 377–410, (2012).
- [10] A.G. Mikos and J.S. Temenoff. *Biomaterials: the intersection of biology and materials science*. London: Pearson/Prentice Hall, vol 1, (2008).

- [11] A.D. McNaught, A. Wilkinson, Compendium of Chemical Terminology (IUPAC), Wiley-Blackwell, Chichester, (1997).
- [12] R. Coles, M. Kay and J. Song, Bioplastics, Magazine, vol 4, 46, (2009).
- [13] Y. Kimura, Molecular, Structural, and Material Design of Bio-Based Polymers. Polymer Journal, vol 41, 797–807, (2009).
- [14] R.A. Pradhan, S.S. Rahman, A. Qureshi and A. Ullah. Biopolymers. Biopolymers and their Industrial Applications, 281-303, (2020).
- [15] A.B. Balaji, H. Pakalapati, M. Khalid, R. Walvekar and H. Siddiqui. Natural and synthetic biocompatible and biodegradable polymers. Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites, 3-32, (2018).
- [16] H. Nakajima, Y. Kimura. General introduction: Overview of the current development of biobased polymers. Bio-Based Polymers, 1–23, (2013).
- [17] C. Ingrao, V. Siracusa, Quality- and sustainability-related issues associated with biopolymers for food packaging applications: a comprehensive review, Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites, 401-418, (2018).
- [18] L. Liu, Bioplastics in food packaging: Innovative technologies for biodegradable packaging, San Jose State University Packaging Engineering, vol 13, 1348-1368, (2006).
- [19] H. Tsuji, K. Nakahara and K. Ikarashi. Poly (l-Lactide), 8. High-Temperature Hydrolysis of Poly (l-Lactide) Films with Different Crystallinities and Crystalline Thicknesses in Phosphate-Buffered Solution. Macromolecular Materials and Engineering, vol 7, 398-406, (2001).
- [20] Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin and H. Xiao. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, vol 3, 27-35, (2020).
- [21] S. Agarwal and C. Speyerer, Degradable blends of semi-crystalline and amorphous branched poly (caprolactone): Effect of microstructure on blend properties. Polymer, vol 51, 1024-1032, (2010).

- [22] Directive of the European parliament and of the council. The reduction of the impact of certain plastic products on the environment, 904, (2019).
- [23] T.M. Letcher. Plastic waste and recycling: environmental impact, societal issues, prevention, and solutions. Academic Press, (2020).
- [24] B. Rieger, A. Künkel, G.W. Coates, R. Reichardt, E. Dinjus and T.A. Zevaco. Synthetic biodegradable polymers. Springer Science & Business Media, vol 245, (2012).
- [25] S. Yin, R. Tuladhar, F. Shi, R.A. Shanks, M. Combe and T. Collister. Mechanical reprocessing of polyolefin waste: A review. Polymer Engineering & Science, vol 55(12), 2899-2909, (2015).
- [26] R. Scaffaro, L. Botta and G.Di. Benedetto. Physical properties of virgin-recycled ABS blends: Effect of post-consumer content and of reprocessing cycles. European Polymer Journal, vol 48(3), 637-648, (2012).
- [27] G.E. Luckachan and C.K.S. Pillai. Biodegradable polymers-a review on recent trends and emerging perspectives. Journal of Polymers and the Environment, vol 19(3), 637-676, (2011).
- [28] N.T. Dintcheva, F.P. La Mantia, R. Scaffaro, M. Paci, D. Acierno and G. Camino. Reprocessing and restabilization of greenhouse films. Polymer degradation and stability, vol 75(3), 459-464, (2002).
- [29] J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson and A. Ribes-Greus. Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance. Polymer degradation and stability, vol 97(4), 670-678, (2012).
- [30] M. Żenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska and T. Karasiewicz. Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid). Polymer Testing, vol 28, 412–418, (2009).
- [31] V. Peinado, P. Castell, L. García and Á. Fernández. Effect of extrusion on the mechanical and rheological properties of a reinforced poly (lactic acid): Reprocessing and recycling of biobased materials. Materials, vol 8, 7106–7117, (2015).

- [32] R. Scaffaro, M. Morreale, F. Mirabella and F.P. La Mantia. Preparation and recycling of plasticized PLA. *Macromolecular Materials and Engineering*, vol 296(2), 141-150, (2011).
- [33] M. Morreale, A. Liga, M.C. Mistretta, L. Ascione and F.P.L. Mantia. Mechanical, thermomechanical and reprocessing behavior of green composites from biodegradable polymer and wood flour. *Materials*, vol 8(11), 7536-7548, (2015).
- [34] F.P. La Mantia, L. Botta, M. Morreale and R. Scaffaro. Effect of small amounts of poly (lactic acid) on the recycling of poly (ethylene terephthalate) bottles. *Polymer Degradation and Stability*, vol 97(1), 21-24, (2012).
- [35] F.P. La Mantia, R. Scaffaro and C. BastioliMarch. Recycling of a starch-based biodegradable polymer. In *Macromolecular Symposia*. vol. 180 (1), 133-140, (2002).
- [36] K. Van de Velde and P. Kiekens. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, vol 21(4), 433-442, (2002).
- [37] P. Scarfato, L. Di Maio and L. Incarnato. Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 132(48), (2015).
- [38] F.R. Beltrán, V. Lorenzo, J. Acosta, M.U. de la Orden and J.M. Urreaga. Effect of simulated mechanical recycling processes on the structure and properties of poly (lactic acid). *Journal of environmental management*, vol 216, 25-31, (2018).
- [39] F.R. Beltrán, V. Lorenzo, M.U. De la Orden and J. Martínez-Urreaga. Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly (l-lactic acid). *Polymer Degradation and Stability*, vol 133, 339-348, (2016).
- [40] M. Niaounakis. *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*. William Andrew. (2013).
- [41] J.D. Badia and A. Ribes-Greus. Mechanical recycling of polylactide, upgrading trends and combination of valorization techniques. *European Polymer Journal*, vol 84, 22-39, (2016).
- [42] M. Morreale, R. Scaffaro, A. Maio and F.P. La Mantia. Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymer. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol 39(3), 503-513, (2008).

- [43] M. Morreale, R. Scaffaro, A. Maio and F.P. La Mantia. Mechanical behaviour of Mater-Bi®/wood flour composites: A statistical approach. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol 39(9), 1537-1546, (2008).
- [44] M. Al Sharabati, R. Abokwiek, A. Al-Othman, M. Tawalbeh, C. Karaman, Y. Orooji and F. Karimi. Biodegradable polymers and their nano-composites for the removal of endocrine disrupting chemicals (EDCs) from wastewater: A review. *Environmental Research*, vol 202, 111-694, (2021).
- [45] P. Saini, A. Singh, M. Ahmed, U. Iqbal and U. Srivastava. Sustainability of Biodegradable Polymers for the Environment: An Alternative Approach for the Future. In *Eco-Friendly Energy Processes and Technologies for Achieving Sustainable Development*. 65-87, (2021).
- [46] M.S. Ibrahim, N. Sani, M. Adamu and M.K. Abubakar. Biodegradable polymers for sustainable environmental and economic development. *MOJ Bioorganic & Organic Chemistry*, vol 2, 192-194, (2018).
- [47] R.L. Reddy, V.S. Reddy and G.A. Gupta. Study of bio-plastics as green and sustainable alternative to plastics. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, vol 3(5), 76-81, (2013).
- [48] J. Song, M. Kay and R. Coles. Bioplastics. *Food and beverage packaging technology*, 295-319, (2011).
- [49] R.P. Babu, K. O'connor and R. Seeram. Current progress on bio-based polymers and their future trends. *Progress in biomaterials*, vol 2(1), 1-16, (2013).
- [50] Market—European Bioplastics, (2019). Disponible en ligne: <https://www.european-bioplastics.org/market/> (consulté le 27 avril 2022).
- [51] R.G. Saratale, S.K. Cho, G.D. Saratale, A.A. Kadam, and al. A comprehensive overview and recent advances on polyhydroxyalkanoates (PHA) production using various organic waste streams. *Bioresource technology*, vol 325, 124-685, (2021).

- [52] K.J. Jem, and B. Tan. The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid). *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol 3(2), 60-70, (2020).
- [53] T. Maharana, B. Mohanty, and Y.S. Negi. Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in polymer science*, vol 34(1), 99-124, (2009).
- [54] J. Pretula, S. Slomkowski and S. Penczek. Polylactides—Methods of synthesis and characterization. *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol 107, 3-16, (2016).
- [55] K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri, and Y.G. Ko. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express polymer letters*, vol 9(5), (2015).
- [56] V. DeStefano, S. Khan, and A. Tabada. Applications of PLA in modern medicine. *Engineered Regeneration*, vol 1, 76-87, (2020).
- [57] F. Luo, A. Fortenberry, J. Ren, and Z. Qiang. Recent progress in enhancing poly (lactic acid) stereocomplex formation for material property improvement. *Frontiers in Chemistry*, vol 8, 688, (2020).
- [58] F.L. Jin, R.R.Hu, and S.J. Park. Improvement of thermal behaviors of biodegradable poly (lactic acid) polymer: A review. *Composites Part B: Engineering*, vol 164, 287-296, (2019).
- [59] N. Jamaluddin, Y.I. Hsu, T.A. Asoh, and H. Uyama. Effects of acid-anhydride-modified cellulose nanofiber on poly (lactic acid) composite films. *Nanomaterials*, vol 11(3), 753, (2021).
- [60] L. Jiang and J. Zhang. Biodegradable polymers and polymer blends. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, 109-128, (2012).
- [61] K.M. Nampoothiri, N.R. Nair and R.P. John. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource technology*, vol 101(22), 8493-8501, (2010).
- [62] S. Pinki, S. Anchal, A. Mazia, I. Unaiza and S. Urvashi. Sustainability of biodegradable polymers for the environment: An alternative approach for the future. *Eco-friendly energy processes and technologies for achieving sustainable development*, Vol 4, 66-80, (2021).

- [63] H. Tsuji and Y. Ikada. Crystallization from the melt of poly (lactide) s with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol 197(10), 3483-3499, (1996).
- [64] M. Singhvi and D. Gokhale. Biomass to biodegradable polymer (PLA). *Rsc Advances*, vol 3(33), 13558–13568, (2013).
- [65] M. Jamshidian, E.A. Tehrany, M. Imran, M. Jacquot and S. Desobry. Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, vol 9(5), 552-571, (2010).
- [66] J. Muller, C. González-Martínez and A. Chiralt. Combination of poly (lactic) acid and starch for biodegradable food packaging. *Materials*, vol 10(8), 952, (2017).
- [67] D. Garlotta. A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, vol 9(2), 63-84, (2001).
- [68] R.A. Auras, L.T. Lim, S.E. Selke, and H. Tsuji. Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. *John Wiley & Sons*, Vol 10, (2011).
- [69] F. Achmad, K. Yamane, S. Quan, and T. Kokugan. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*, vol 151(1-3), 342-350, (2009).
- [70] C.H. Hong, S.H. Kim, J.Y. Seo, and D.S. Han. Development of four unit processes for biobased PLA manufacturing. *International Scholarly Research Notices*, (2012).
- [71] J.L. Robert, and K.B. Aubrecht. Ring-opening polymerization of lactide to form a biodegradable polymer. *Journal of chemical education*, vol 85(2), 258, (2008).
- [72] G.Q. Chen. Plastics completely synthesized by bacteria: polyhydroxyalkanoates. In *Plastics from bacteria*, Springer, Berlin, 17-37, (2010).
- [73] K. Hamad, M. Kaseem, H.W. Yang, F. Deri and Y.G. Ko. Properties and medical applications of polylactic acid: A review. *Express polymer letters*, vol 9(5), (2015).
- [74] Hamad, Kotiba, et al. "Properties and medical applications of polylactic acid: A review." *Express Polym. Lett* 9.5: 435-455, (2015).

- [75] M. Mochizuki. Crystallization Behaviors of highly LLA-rich PLA Effects of D-isomer ratio of PLA on the rate of crystallization, crystallinity, and melting point. *Sen-I Gakkaishi*, vol 66(2), 70-77, (2010).
- [76] E. Llorens, S. Calderón, L.J. Del Valle, and J. Puiggalí. Polybiguanide (PHMB) loaded in PLA scaffolds displaying high hydrophobic, biocompatibility and antibacterial properties. *Materials Science and Engineering*, vol 50, 74-84, (2015).
- [77] A.K. Mohanty, M. Misra, and L.T. Drzal. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC press. (2005).
- [78] L. Bouapao, H. Tsuji, K. Tashiro, J. Zhang, and M. Hanesaka. Crystallization, spherulite growth, and structure of blends of crystalline and amorphous poly (lactide). *Polymer*, vol 50(16), 4007-4017, (2009).
- [79] H. Tsuji and Y. Ikada. Properties and morphology of poly (L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly (L-lactide) in phosphate-buffered solution. *Polymer Degradation and Stability*, vol 67(1), 179-189, (2000).
- [80] L. Avérous and E. Pollet. Biodegradable polymers. In *Environmental silicate nano-biocomposites*, 13-39, (2012).
- [81] Q. Fang, and M.A. Hanna. Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers. *Industrial Crops and Products*, vol 10(1), 47-53, (1999).
- [82] K.S. Anderson, K.M. Schreck, and M.A. Hillmyer. Toughening polylactide. *Polymer Reviews*, vol 48(1), 85-108, (2008).
- [83] S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga and S. Kabasci. Polylactide (PLA) and its blends with poly (butylene succinate) (PBS): A brief review. *Polymers*, vol 11(7), 1193, (2019).
- [84] J. Ahmed, M.S. Rahman and Y.H. Roos. Glass transition and phase transitions in food and biological materials. John Wiley & Sons, (2017).
- [85] A.J. Nijenhuis, D.W. Grijpma, and A.J. Pennings. Highly crystalline as-polymerized poly (L-lactide). *Polymer Bulletin*, vol 26(1), 71-77, (1991).

- [86] F. Achmad, K. Yamane, S. Quan, and T. Kokugan. Synthesis of polylactic acid by direct polycondensation under vacuum without catalysts, solvents and initiators. *Chemical Engineering Journal*, vol 151(1-3), 342-350, (2009).
- [87] S. Singha, and M.S. Hedenqvist. A review on barrier properties of poly (lactic acid)/clay nanocomposites. *Polymers*, vol 12(5), 1095, (2020).
- [88] L. Bao, J.R. Dorgan, D. Knauss, S. Hait, N.S. Oliveira, and I.M. Maruccho. Gas permeation properties of poly (lactic acid) revisited. *Journal of membrane science*, vol 285(1-2), 166-172, (2006).
- [89] Polylactic Acid Market Size Share and Trends. Available online: www.researchandmarkets.com (consulté le 17 April 2021).
- [90] Polylactic Acid Market Size, Trends, Industry Growth and Research Report—Forecast to 2027; MRFR: Pune, India, 138, (2021).
- [91] M.S. Lopes, A.L. Jardini, and R.J.P.E. Maciel Filho. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. *Procedia engineering*, vol 42, 1402-1413, (2012).
- [92] N.A.A. Hassan, S. Ahmad, R.S. Chen, and D. Shahdan. Cells analyses, mechanical and thermal stability of extruded polylactic acid/kenaf bio-composite foams. *Construction and Building Materials*, vol 240, 117884, (2020).
- [93] S. Savary, L. Willocquet, S.J. Pethybridge, P. Esker, N. McRoberts, and A. Nelson. The global burden of pathogens and pests on major food crops. *Nature ecology & evolution*, vol 3(3), 430-439, (2019).
- [94] S. Knoch, F. Pelletier, M. Larose, G. Chouinard, M.J. Dumont, and J.R. Tavares. Surface modification of PLA nets intended for agricultural applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol 598, 124787, (2020).
- [95] O. Avinc, and A. Khoddami. Overview of Poly (lactic acid) (PLA) Fibre. *Fibre Chemistry*, vol 41(6), 391-401, (2009).

- [96] M. Delgado-Aguilar, R. Puig, I. Sazdovski, and P. Fullana-i-Palmer. Polylactic acid/polycaprolactone blends: On the path to circular economy, substituting single-use commodity plastic products. *Materials*, vol 13(11), 2655, (2020).
- [97] X. Qi, Y. Ren, and X. Wang. New advances in the biodegradation of Poly (lactic) acid. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol 117, 215-223, (2017).
- [98] S.M. Emadian, T.T. Onay, B. Demirel. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Manag.* vol 59, 526–536, (2017).
- [99] B. Gérard, C. Le Bellego, and O. Bernard. Simplified modelling of calcium leaching of concrete in various environments. *Materials and Structures*, vol 35(10), 632-640, (2002).
- [100] M. Karamanlioglu, R. Preziosi, and G. D.Robson. The compostable plastic poly (lactic) acid causes a temporal shift in fungal communities in maturing compost. *Compost Science & Utilization*, vol 25(4), 211-219, (2017).
- [101] M.F. Cosate de Andrade, P. Souza, O. Cavalett, and A.R. Morales. Life cycle assessment of poly (lactic acid)(PLA): Comparison between chemical recycling, mechanical recycling and composting. *Journal of Polymers and the Environment*, vol 24(4), 372-384, (2016).
- [102] E. Newport, Z. Chen. *Biodegradable Plastics: Breaking Down the Facts—Production, Composition and Environmental Impact*; Green Peace East Asia: Hong Kong, China, 54, (2020).
- [103] A. Kjeldsen, M. Price, C. Lilley, E. Guzniczak, and I. Archer. A review of standards for biodegradable plastics. *Industrial biotechnology. Innovation centre*, vol 33(1), (2018).
- [104] A. European Commission, *A European strategy for plastics in a circular economy. Communication from the Commission to the European Parliament*, (2018).
- [105] C. Hopmann, S. Schippers, and C. Höfs. Influence of recycling of poly (lactic acid) on packaging relevant properties. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 132(9), (2015).

[106] V. Piemonte, S. Sabatini, and F. Gironi. Chemical recycling of PLA: a great opportunity towards the sustainable development? *Journal of Polymers and the Environment*, 21(3), 640-647, (2013).

[107] B. Simon, M.B. Amor and R. Földényi. Life cycle impact assessment of beverage packaging systems: focus on the collection of post-consumer bottles. *Journal of Cleaner Production*, vol 112, 238-248, (2016).

[108] S. Freinkel, Plastic: Too Good to Throw Away, *The New York Times*, (2011). <https://www.nytimes.com/2011/03/18/opinion/18freinkel.html>.

Chapitre I.B
Polyéthylène acétate de vinyle
(EVA).

Partie théorique

Chapitre I. B. Polyéthylène acétate de vinyle (EVA).

Au cours des décennies, des activités croissantes ont été dirigées vers la modification de polymères existants pour produire de nouveaux matériaux avec des propriétés souhaitables. Parmi ces modifications se trouve la copolymérisation [1-3]. Les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle sont produits par copolymérisation statistique de monomères d'éthylène et d'acétate de vinyle, qui sont principalement reconnus pour leurs caractéristiques de flexibilité, de ténacité (même à basse température) et d'adhérence [4]. Les copolymères d'acétate d'éthylène et de vinyle (EVA) ont un large éventail d'applications industrielles [5], telles que l'emballage, les adhésifs, les fils, les câbles et les soins de santé. En raison de leurs propriétés mécaniques, ces copolymères sont peut-être utilisés dans un plus large spectre d'applications de tout matériau polymère synthétique [6].

I.B.1 : Copolymère Éthylène - d'acétate de vinyle (EVA)

L'EVA est un copolymère composé de deux constituants homopolymères polyéthylène et poly (acétate de vinyle) (PVA), respectivement, et possède des propriétés intermédiaires de ces deux polymères. Ses propriétés sont associées à sa morphologie complexe qui est composée de trois phases : des segments éthylène contenant une phase cristalline, une région interfaciale composée de segments éthylène et acétate de vinyle, et une phase amorphe complexe de segments éthylène et de segments VA non cristallisés. En raison des propriétés importantes du caoutchouc et de la résine relatives au copolymère EVA, il peut être mélangé avec d'autres polymères thermoplastiques pour diverses applications telles que l'emballage, les adhésifs, l'isolation des câbles et les revêtements de papier [7]

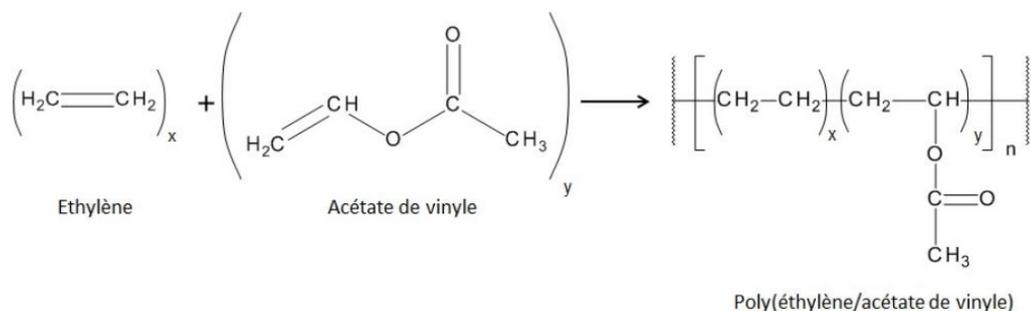


Figure I.B.1. Structure chimique du copolymère EVA [8].

L'acétate de vinyle d'éthylène (EVA) est un copolymère aléatoire d'éthylène et de quantités variables d'acétate de vinyle (VA) [9]. Les copolymères EVA représentent le segment le plus important du marché des copolymères d'éthylène [10], et ils sont les produits de la copolymérisation aléatoire radicalaire des monomères éthylènes et acétate de vinyle (VA) dans un rapport prédéterminé [11], comme le montre la **figure I.B.1**.

I.B.2 Propriétés des copolymères d'EVA

Les propriétés de l'EVA varient considérablement en fonction de la teneur en VA car la présence des groupes acétoxy de VA perturbe les structures cristallines présentes dans le PE [12]. En faisant varier le pourcentage de VA dans la composition, des EVA aux propriétés sensiblement différentes sont produits, qui vont des produits thermoplastiques (similaire au PE) aux produits caoutchouteux [11]. La teneur en VA a deux effets principaux sur le polyéthylène (PE). En premier lieu, l'augmentation de la teneur en VA réduit la cristallinité du PE et donne un caractère amorphe au copolymère EVA final ; plus la proportion d'acétate de vinyle dans le copolymère est élevée, plus la régularité de la chaîne éthylénique est perturbée. La cristallisation est de plus en plus entravée et totalement absente d'un copolymère avec une teneur en acétate de vinyle d'environ 55 %. Les copolymères à plus haute teneur en acétate de vinyle sont donc amorphes [4,13]. La présence de l'homopolymère PVA poly (acétate de vinyle) confère des propriétés de plus en plus amorphes aux copolymères EVA, réduisant la T_f et faisant apparaître une T_g comme le montre la **figure I.B.2**.

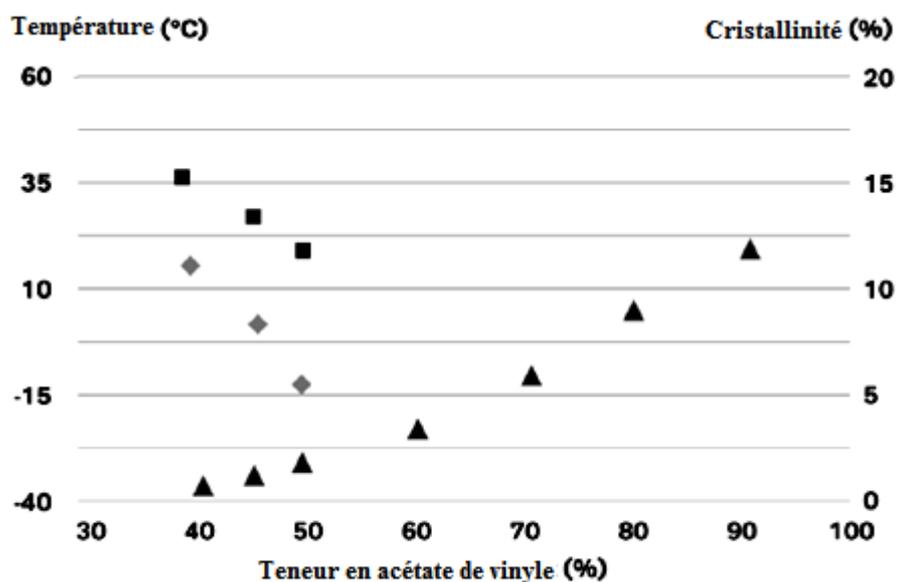


Figure I.B.2. Influence de la teneur en VA sur la morphologie des copolymères EVA [13]

▲ T_g (°C) ■ T_f (°C) ◆ Cristallinité (%)

Une réduction de la cristallinité améliore la flexibilité, la clarté, la résistance à la fissuration sous contrainte, la flexibilité à basse température et la résistance au choc. Cependant, les copolymères EVA présentent une résistance à la traction, une dureté, une résistance aux huiles et aux graisses, un point de fusion, une température de thermoscellage et des propriétés diélectriques réduits par rapport aux homopolymères PEBD, ainsi qu'une plus grande perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau [12, 14].

En second, la polarité de l'EVA augmente à mesure que la teneur en VA augmente en raison de la nature polaire de la chaîne latérale acétoxy. La polarité de la molécule VA donne également une polarité à l'EVA résultant, rendant ces copolymères réceptifs à des charges élevées et à combiner avec des agents collants et d'autres composants adhésifs. Une teneur accrue en acétate de vinyle, en général, améliore la flexibilité, l'allongement, l'adhérence, les propriétés de résistance aux intempéries et la solubilité dans les solvants organiques. La flexibilité conférée par l'acétate de vinyle confère aux copolymères EVA des propriétés de type élastomère, et la résistance à l'ozone est supérieure à la plupart des polymères [4,12, 15].

L'EVA est thermiquement instable au-dessus de 220 °C, et il doit donc être transformé avec soin pour éviter la décomposition en acide acétique. Cela permet de manipuler des propriétés importantes pour s'adapter à diverses applications [12].

En ce qui concerne l'indice de fluidité à mesure que cette propriété augmente, le copolymère EVA présente une flexibilité améliorée et une diminution de la résistance à la traction, de la stabilité thermique et de la dureté. Ainsi, les grades à haut débit de fusion sont préférés pour le moulage par injection, car ces grades remplissent les cavités du moule et se solidifient rapidement. Inversement, pour les procédés d'extrusion, les qualités à faible indice de fluidité sont préférées pour donner au fabricant une plus grande flexibilité du procédé et une plus grande résistance à la fusion du polymère avant la solidification [11, 16].

L'hydrolyse des copolymères EVA donne des copolymères éthylène-alcool vinylique (EVOH). Le copolymère EVOH possède des propriétés exceptionnelles de barrière aux gaz ainsi qu'une résistance aux huiles et aux solvants organiques. La mauvaise résistance à l'humidité de l'EVOH est surmontée par le revêtement, la coextrusion et stratification avec d'autres substrats [10, 17].

I.B.3 Processus de production de l'EVA

Comme indiqué précédemment, le pourcentage d'acétate de vinyle dans le copolymère EVA déterminera l'utilisation finale de ces polymères, et la teneur finale en VA dépendra du

type de procédé de polymérisation pour la production du copolymère EVA. Il est connu que l'éthylène et l'acétate de vinyle peuvent être copolymérisés par voie radicalaire dans des proportions variables avec une distribution aléatoire des monomères. La copolymérisation peut en principe être réalisée par trois procédés différents [18,19].

- ✓ Polymérisation en émulsion
- ✓ Polymérisation en solution
- ✓ Polymérisation en masse à haute pression

L'EVA à faible teneur en acétate de vinyle peut être produit de manière économique par polymérisation en masse à haute pression. Si la teneur en VA est faible, les copolymères ont la cristallinité habituelle du polyéthylène à température ambiante et sont de caractère thermoplastique du fait de séquences éthyléniques relativement longues. La polymérisation est généralement effectuée à des pressions de 1000 à 3000 bars et à des températures de 150 à 280 °C. Les produits avec des teneurs en acétate de vinyle allant jusqu'à 30% en poids préparés par ce procédé peuvent être utilisés principalement, comme adhésifs thermofusibles et comme modificateurs de rhéologie pour les pétroles bruts et les distillats moyens et pour les gaines de câbles. Le procédé à haute pression n'est pas adapté à la préparation de copolymères EVA à teneur moyenne à élevée en VA (plus de 30 %) [18, 20]. Au-dessus de ce niveau, l'acétate de vinyle agit de plus en plus comme un stoppeur de chaîne, ce qui rend difficile la fabrication de résines de poids moléculaire moyen et élevé (mesuré par un faible indice de fluidité) [12].

Les copolymères EVA ayant une teneur en VA d'au moins 30 % en poids peuvent également être préparés par un procédé de polymérisation en solution à moyenne pression. Le solvant utilisé peut être par exemple le butanol tertiaire ou le méthanol, dans lesquels les polymères restent en solution tout au long du processus de polymérisation. Le procédé de polymérisation en solution est généralement réalisé dans un train de 3 à 10 réacteurs à des températures de 50 à 130°C et des pressions de 50 à 400 bars [18]. Les solvants sont généralement utilisés en présence de substances formant des radicaux telles que des peroxydes organiques ou des composés azoïques comme initiateurs de polymérisation. Les produits obtenus par ce procédé sont des copolymères élastomères thermoplastiques de haut poids moléculaire légèrement ramifiés avec de faibles teneurs en gel et des teneurs en VA de 30 à 75 % en poids. L'utilisation de ces copolymères est comme modificateurs de rhéologie, liants adhésifs et composants de mélange pour thermoplastes et duroplastiques, et pour la production de vulcanisats [18,21,22].

I.B.4 Applications de l'EVA

Les copolymères EVA à haute teneur en VA sont généralement utilisés dans les applications adhésives (> 20 % VA), tandis que les copolymères à faible teneur en acétate de vinyle, dont les modules de traction et la dureté de surface sont élevés, trouvent leur plus grande utilisation dans les films (<20 % VA), les extrusions de profilés et le moulage par injection (10-30% VA) [11]. Les copolymères EVA avec une faible teneur en acétate de vinyle (3% VA) sont mieux considérés comme une modification du polyéthylène basse densité. Ces derniers copolymères ont une plus grande flexibilité, douceur et, dans le cas d'un film, un brillant de surface [10].

Les applications spécialisées impliquant la production de films et d'adhésifs, certaines utilisations finales typiques des EVA résultant d'applications de moulage, et d'extrusion, comprennent les tuyaux flexibles et les tubes, les composants de chaussures, les jouets et les articles de sport, la composition de fils et de câbles, les joints extrudés et moulés, les pièces automobiles (telles que les composants de pare-choc absorbant l'énergie), les joints de bouchon et de fermeture [10,23].

Les matériaux EVA peuvent être transformés par toutes les techniques de mise en oeuvre des matières plastiques standard, y compris le moulage par injection et par soufflage, le thermoformage et l'extrusion en feuilles et en formes. Ils acceptent des taux élevés de charges, de pigments et de noirs de carbone. Ils sont également compatibles avec d'autres thermoplastiques et sont donc fréquemment utilisés pour la modification de choc et l'amélioration de la résistance à la fissuration sous contrainte. Cette combinaison de propriétés fait des copolymères EVA des véhicules hautement adaptables pour les concentrés de couleur.

De plus, les résines EVA peuvent être formulées avec des agents gonflants et réticulées pour produire des mousses de faible densité par moulage par compression [10, 24].

Les copolymères EVA sont légèrement moins flexibles que les composés de caoutchouc normaux mais ont l'avantage d'une mise en oeuvre plus simple car la vulcanisation n'est pas toujours nécessaire. Les applications typiques incluent les tapis de plateau tournant, les coussinets à base pour les petits équipements de bureau, les boutons, les bandes de protection de porte de voiture et pour d'autres pièces où un produit souple de bonne apparence est requis [10, 25].

Une autre utilisation substantielle des copolymères EVA est celle d'additifs de cire et d'additifs pour les revêtements thermofusibles et les adhésifs [10, 26].

De plus, l'EVA est un encapsulant copolymère utilisé comme couche intermédiaire dans le processus d'encapsulation des modules photovoltaïques industriels. L'EVA sert à fournir les fonctions de support structurel, d'isolation électrique, d'isolation/protection physique et de conduction thermique pour le circuit de la cellule solaire [15, 27, 28].

I.B.5 Marché mondial de l'EVA

On estime que le marché de l'EVA en 2022 a généré une valeur globale de 12131,4 millions de dollars, dans des applications telles que le film, le moulage par injection, l'extrusion, la non-extrusion, le revêtement et les fils et câbles [24].

Les principaux acteurs de l'industrie des EVA comprennent : ExxonMobil Corporation (États-Unis), Lyondellbasell (Pays-Bas), E.I. du Pont de Nemours & Co. (États-Unis), ENI S.p.A (Italie) et China Petroleum & Chemical Corporation (Chine) [24].

Les copolymères EVA sont considérés comme des polymères spéciaux et leur consommation globale devrait augmenter à un rythme plus rapide que celle du LDPE [26]. Une grande partie de l'augmentation de la demande pour EVA provient de la région Asie-Pacifique, et la même tendance devrait se poursuivre dans un proche avenir. L'Asie-Pacifique devrait représenter 52,4 % de la demande mondiale d'EVA [29].

En ce qui concerne la demande mondiale d'EVA par région (**Figure I.B.3**), l'Asie-Pacifique avait la plus grande demande avec 1 345 100 tonnes et une part de 51,3 %. L'Amérique du Nord avait une demande de 858 600 tonnes et une part de 31,8 % suivie de l'Europe avec une demande de 353 700 tonnes et une part de 13,1 %. Le Moyen-Orient et l'Afrique avaient une demande de 83 700 tonnes et une part de 3,1 %, suivis de l'Amérique du Sud et centrale avec une demande de 78 300 tonnes et une part de 2,9 %. La croissance des économies asiatiques est considérée comme le principal moteur de l'augmentation de la demande mondiale d'EVA, l'économie chinoise étant en tête, suivie de l'Inde et de la Corée du Sud. Comme indiqué précédemment, la mousse et les semelles EVA sont largement utilisées dans l'industrie de la fabrication de chaussures, et au cours de la dernière décennie, il y a eu un déplacement de la fabrication des industries de la chaussure vers des pays asiatiques comme la Chine pour tirer parti des installations de fabrication à faible coût. Cela a créé une croissance de la demande dans la région Asie-Pacifique. La même tendance devrait se poursuivre à l'avenir [24, 29].

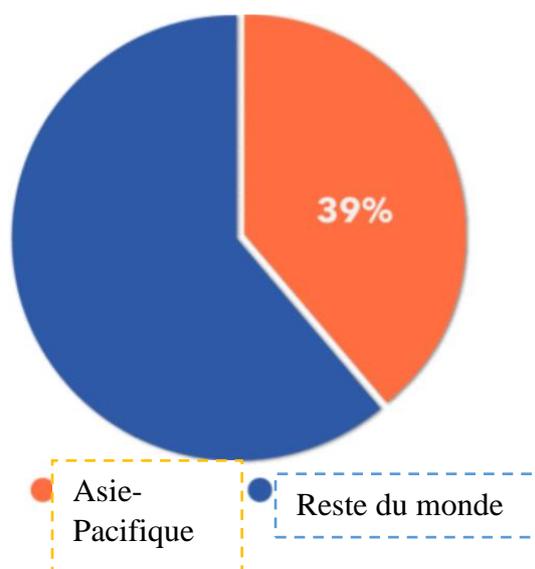


Figure I.B.3. Demande du marché mondial des copolymères EVA (2,7 MT) par régions en 2022 [29].

La demande par utilisation finale représentée par la **figure I.B.4**, et les principales utilisations finales consistent généralement en des applications non filmiques, des composants de moulage par injection flexibles, des mousses et semelles de chaussures, des thermo-sols et des jouets. Elles constituent 44,2 % de la demande mondiale d'EVA. L'emballage (films plastiques, adhésifs thermofusibles, etc.) sont le deuxième marché pour l'EVA et représente 38,4 % des marchés mondiaux d'utilisation finale de l'EVA. Le secteur de l'agriculture (films, etc.) révèle 9,2 % des parts, et l'électricité (fils et câbles, feuilles d'encapsulation EVA pour cellules solaires) représente 8,2 % de la demande mondiale de ce copolymère [24,29].

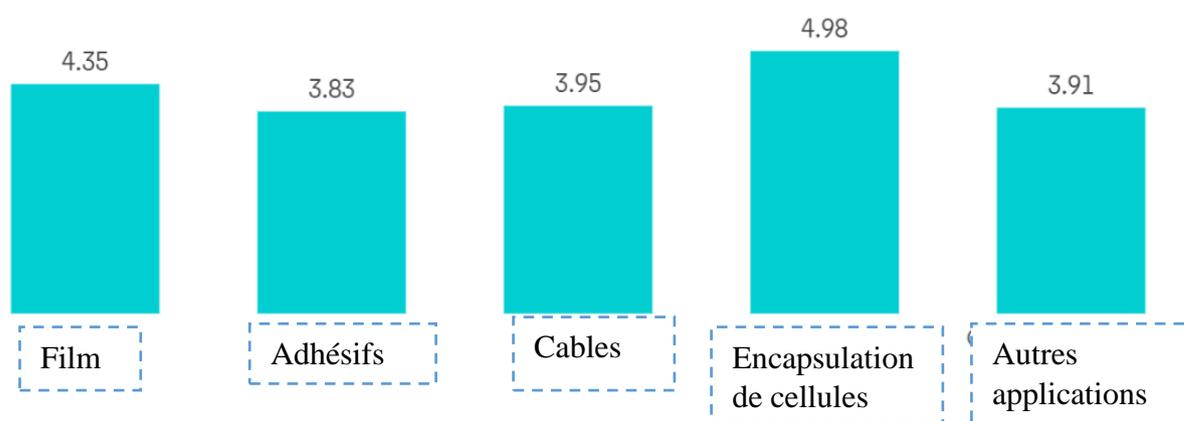


Figure I.B.4. Demande du marché mondial des copolymères EVA par utilisation finale [29]

L'intérêt accru des économies mondiales pour investir dans l'énergie propre devrait augmenter les investissements dans le domaine de l'énergie solaire. Les encapsulants EVA détiennent actuellement une part de marché d'environ 80% dans ce domaine. Ces

investissements accrus dans le secteur entraîneront une augmentation de la consommation globale d'EVA et donc une augmentation de la demande mondiale. L'Europe est actuellement en tête dans ce domaine mais la Chine et les États-Unis devraient augmenter les investissements dans ce secteur [24,29].

Références
Bibliographiques

Références bibliographique

- [1] L.A. Utracki. Commercial polymer blends. Springer Science & Business Media, 93-94, (2013).
- [2] M.J. Folkes and P.S. Hope. Polymer blends and alloys. Chapman and Hall, London, 262, (1993).
- [3] M. Kontopoulou and L.C. Huang. Rheology, structure, and properties of ethylene-vinyl acetate/metallocene- catalyzed ethylene- α -olefin copolymer blends. Journal of Applied Polymer Science, vol 94(3), 881-889, (2004).
- [4] A.M. Henderson. Ethylene-vinyl acetate (EVA) copolymers: a general review. IEEE Electrical Insulation Magazine, vol 9(1), 30-38, (1993).
- [5] K.S. Cho, K. Hyun, K.H. Ahn, and S.J. Lee. A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear response. Journal of rheology, vol 49(3), 747-758, (2005).
- [6] A.K. Mohanty, M.A. Misra, and G.I. Hinrichsen. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. Macromolecular materials and Engineering, vol 276(1), 1-24, (2000).
- [7] R.K. Single, M.T. Zafar, S.N. Maiti and A.K. Ghosh. Physical blends of PLA with high vinyl acetate containing EVA and their rheological, thermo-mechanical and morphological responses. Polymer testing, (2017).
- [8] K.S. Sisanth, M.G. Thomas, J.A. braham and S. Thomas. General introduction to rubber compounding. Progress in Rubber Nanocomposites, 1-39, (2017).
- [9] A. Emblem. Plastics properties for packaging materials, Packaging Technology, 287-309, (2012).
- [10] M. Chanda, and S.K. Roy, Industrial polymers, specialty polymers, and their applications, CRC press, (2008).
- [11] C. Montes, L. Ocaña, S. González-Pérez, B. González-Díaz, M. Friend, and M. Cendagorta. Developing an agglomerate of graphite and black carbon in an ethylene-vinyl

acetate in toluene solution for producing electrodes for htm-free perovskite solar cells.” matrix, vol 19, 22.

[12] A. Whelan. Polymer technology dictionary. Springer Science & Business Media, (2012).

[13] J. Soentgen, Making sense of chemistry: synthetic rubber in German popular scientific literature, 1930-2009, (2017).

[14] J Izdebska, S Thomas. Corona Treatment. Printing on Polymers: Fundamentals and Applications, 123-142, (2016).

[15] S. Rabindra, P. Venkateswarlu, Manufacturing of crystalline silicon solar PV modules. Solar PV Power, 135-241, (2021).

[16] J.F. Hubert, G.K. Wolfgang. Synthetic Polymer Adhesives. Comprehensive Polymer Science and Supplements, vol. 7, 131-177(1989)

[17] V.H. Sangeetha, R. babu Valapa, S.K. Nayak, and T.O. Varghese. Super toughened renewable poly (lactic acid) based ternary blends system: effect of degree of hydrolysis of ethylene vinyl acetate on impact and thermal properties. RSC advances, vol 6(76), 72681-72691, (2016).

[18] J. Camacho, E. Díez, I. Díaz, and G.O. vejero, PC-SAFT thermodynamics of EVA copolymer–Solvent systems. Fluid Phase Equilibria, vol 449, 10-17, (2017).

[19] R.S. Emmanuel, A. Babul Reddy, D. Gnanasekarana, B. Oboirien, B.A. Aderibigbe, K.V. araprasad , S.M.R. Goddeti. Nanostructured Polymer Blends for Gas/Vapor Barrier and Dielectric Applications. Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems, 239-259, (2016).

[20] Y .Li, L. Liu, Y. Shi, F. Xiang, T. Huang, Y. Wang and Z. Zhou. Morphology, rheological, crystallization behavior and mechanical properties of poly (L-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate blends with different VA contents. Journal of applied polymer science, vol 121, 2688-2698, (2011).

- [21] G. Wypych. Odor in relation to different polymers. Handbook of Odors in Materials, 73-99, (2013).
- [22] P. Ma, P. Xu, Y. Zhai, W. Dong, Y. Zhang and M. Chen. Biobased poly(lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates: morphology evolution, superior properties and partial degradability. ACS Sustainable chemistry & engineering, Vol 3, 2211-2219, (2015).
- [23] O.Y. Allothman, Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different VA contents. Advances in Materials Science and Engineering, (2012).
- [24] Ethylene-vinyl-acetate-chemical-economics-handbook. En ligne: <https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/ethylene-vinyl-acetate-chemical-economics-handbook.html> , consulte le : 12/08/2023
- [25] S.K. Srivastava. Thermal Properties of Rubber Nanocomposites Based on Carbon Nanofillers”. Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, 287-324, (2019).
- [26] A. Emblem. Plastics properties for packaging materials. Packaging Technology, 287-309, (2012).
- [27] L. Ocaña, C. Montes, L. De Sousa-Vieira, J.S. Moreno-Ramírez, S. González-Pérez, B. González-Díaz, C. Hernández-Rodríguez, M. Friend, and M. Cendagorta. On the stability of planar $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite solar cells produced in ambient conditions by using polymer encapsulates. In Proceedings of the 36th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Marseilles, France, 9-13, (2019).
- [28] K. Agroui, A. Maallemi, M. Boumaour, G. Collins, and M. Salama. Thermal stability of slow and fast cure EVA encapsulant material for photovoltaic module manufacturing process. Solar energy materials and solar cells, vol. 90(15), 2509-2514, (2006).
- [29] Ethylene Vinyl Acetate (EVA) Global Market– Photovoltaic Encapsulants to Drive EVA Demand In The Future. En ligne: http://www.researchandmarkets.com/research/176a7c/ethylene_vinyl_ace, consulte le : 16/08/2023

Chapitre I.C
Les mélanges de polymères

*Partie théorique**Chapitre I. C. Les mélanges de polymères.*

Les mélanges de polymères appartiennent à l'un des secteurs les plus dynamiques de l'industrie des polymères. Ceci explique le grand intérêt pour les études de leurs propriétés physiques et mécaniques, de leur structure et des processus de leur formation et de leur fabrication [1]. L'objectif des mélanges était d'améliorer une ou plus des propriétés données de la matrice, [2-4]. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts (dilution d'un polymère technique coûteux), la réponse à un cahier des charges donné avec le meilleur rapport propriétés/coût [4-6].

Le comportement thermodynamique des mélanges de polymères détermine la compatibilité des composants, leurs caractéristiques morphologiques, leur comportement rhéologique, la structure en micro-phase et, de cette manière, les caractéristiques physiques et mécaniques les plus importantes des mélanges [7].

Ce chapitre donne une compréhension fondamentale de l'état actuel des connaissances sur les mélanges de polymères et leur thermodynamique. En analysant, le comportement thermodynamique des mélanges de polymères, qui porte une attention particulière aux processus de séparation de phases et à la formation d'une interphase entre phases coexistantes. On peut dire que la formation de l'interphase distingue les propriétés des mélanges. Après tout, les propriétés rhéologiques et mécaniques des mélanges de polymères sont déterminées par la compatibilité des composants et par le degré de séparation des micro-phases qui implique la formation d'une interphase [8,9].

I.C.1. Les Mélanges de polymères

Un mélange polymérique est un système composé d'au moins deux polymères ou/et de copolymères de structure chimique différentes. C'est un moyen pour l'obtention de nouveaux matériaux de propriétés désirées [10]. Il existe plusieurs types de mélanges de polymères: les systèmes homogènes obtenus à partir de mélange miscibles et les systèmes hétérogènes obtenus à partir de mélange non miscibles ou on peut compatibilisé pour avoir des mélange compatible [11].

Quelques mots sur la terminologie. Bien que le concept de «mélange» soit largement utilisé dans la littérature, «le mélange est deux produits en mélangeant dans diverses conditions». Nous utiliserons le mot « mélange » de manière générale. , terme équivalent et usuel. En réalité, lorsque nous mélangeons deux composants polymères, nous ne connaissons

pas à l'avance leur comportement thermodynamique. Il convient de noter qu'il n'existe pas de mélanges entièrement miscibles ou entièrement non miscibles. Tout dépend du diagramme de phases du système, c'est-à-dire de la composition et de la température [12,13].

Le terme « miscibilité » a été choisi pour décrire des mélanges polymère-polymère ayant un comportement similaire à celui attendu d'un système monophasique. Le terme miscibilité, n'implique pas un mélange moléculaire idéal mais suggère que le niveau de mélange moléculaire est adéquat pour produire les propriétés macroscopiques attendues d'un matériau monophasé [14].

Un autre terme à définir est : «compatibilité», Nous citons: «la compatibilité a été utilisée par de nombreux chercheurs impliquant diverses études de polymère- comportement des mélanges de polymères pour décrire une bonne adhérence entre les constituants, des propriétés mécaniques moyennes, etc. la compatibilisation n'implique pas que le système devienne miscible et n'est liée qu'à une certaine amélioration des interactions à l'interface entre les deux phases d'immiscible mélange (un exemple typique est la compatibilisation obtenue par l'introduction dans le mélange d'homopolymères de diblocs-copolymères composés de blocs correspondant à deux homopolymères).» [12,14].

On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en deux groupes :

I.C.1.1. Mélange miscible

Le mélange miscible de polymères est un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés, la moyenne de ses constituants, varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. Les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente. Ces mélanges ne constituent qu'une minorité des cas rencontrés [15,16].

I.C.1.2. Mélange non miscible

Le mélange non miscible de deux polymères provoque la formation d'une structure poly-phasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne, généralement, des propriétés mécaniques médiocres. Ces mélanges de polymères mutuellement non miscibles peut compatibilisé, où on arrive à avoir une dispersion très fine et une bonne adhésion entre les phases [12,17].

I.C.2. La Thermodynamique des mélanges de polymères

L'étude thermodynamique de mélanges de polymères est assez complexe comparée à celle des solutions de petites molécules, surtout lorsque les motifs constituant les chaînes macromoléculaires sont de nature chimique différente.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire le comportement thermodynamique des mélanges de polymères en solution. Nous nous proposons de rappeler, brièvement dans cette partie, le modèle de Flory-Huggins [18]. En 1953, Flory et Huggins [1] ont développé conjointement leurs travaux en se basant sur la notion du réseau semi cristallin, pour l'étude du comportement des chaînes macromoléculaires en solution, nommé également « la théorie du réseau semi cristallin de Flory-Huggins ». Cette théorie est utilisée souvent pour exprimer l'enthalpie libre de mélange ($\Delta G_{\text{mél}}$) et par conséquent expliquer et délimiter le domaine de la miscibilité des mélanges de polymères. Cette approche classique développée indépendamment par Flory [19] et Huggins [20-22] est la base des nombreux modèles récents [23].

D'après cette approche, l'enthalpie libre de mélange binaire de deux polymères (A) et (B) est donnée par l'équation (I.1) :

$$\Delta G_{\text{mél}} = RT \left[\underbrace{\frac{\Phi_A \ln \Phi_A}{N_A} + \frac{\Phi_B \ln \Phi_B}{N_B}}_{\Delta S_{\text{mél}}} + \underbrace{\Phi_A \Phi_B \chi_{AB}}_{\Delta H_{\text{mél}}} \right]$$

Ceci se traduit, d'un point de vue thermodynamique, l'enthalpie libre de mélange par l'équation (I. 2):

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}}$$

Avec :

$\Delta G_{\text{mél}}$: enthalpie libre de mélange,

$\Delta H_{\text{mél}}$: enthalpie de mélange,

$\Delta S_{\text{mél}}$: entropie de mélange,

T : température [1].

Un diagramme de phases nous permet de mettre en évidence les proportions pour lesquelles un système de deux ou plusieurs constituants peut se trouver dans un état monophasique ou bien biphasique pour lesquelles il y a séparation de phases [26]. , il faut utiliser le tracé de l'enthalpie en fonction de la composition des constituants, de cette façon il est possible de connaître à laquelle se produit la séparation de phases [26].

Le diagramme de phase enthalpie-composition d'un mélange de polymères présente trois courbes (**figure I.C.1**) :

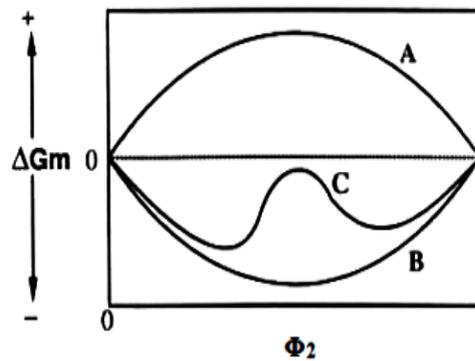


Figure I.C.1 Diagramme de phase représentant les variations de l'énergie libre $\Delta G_{\text{mél}}$ en fonction de la composition d'un mélange de polymères [16]

Courbe A : Cas de non miscibilité

L'énergie libre de mélange est positive. Plus les molécules seront petites, plus le nombre d'arrangements possibles sera grand et plus ΔS sera élevée. Donc, plus la longueur des chaînes sera grande, plus ΔS sera faible et plus la possibilité d'avoir $\Delta G_m < 0$ sera aussi faible. On trouve donc ici l'explication thermodynamique aux problèmes d'immiscibilité de nombreux polymères [24].

Courbe B : Cas de miscibilité totale

Quelle que soit la composition du système, la variation de l'énergie libre du mélange est négative ($\Delta G_m < 0$). Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante. Dans l'équation 1, ΔS_m permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire et diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximativement :

$\Delta G_m \sim \Delta H_m < 0$. Elle n'est valable que dans les cas très rares où l'attraction entre deux polymères différents est plus forte qu'entre deux polymères identiques; ceci explique que deux polymères différents soient rarement miscibles [27].

Courbe C : Cas de miscibilité partielle

Le mélange devient partiellement miscible (séparation de phases). Dans ce diagramme, la trajectoire présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion [27].

I.C.3. Morphologies des mélanges de polymères

Les principales morphologies rapportées à l'échelle macroscopique dans la littérature sont schématisées dans la **figure I.C.2**. A cette échelle, la morphologie globale d'un mélange de deux polymères 1 et 2 pourrait se limiter à l'une des trois possibilités suivantes :

- Une morphologie particulaire où le polymère 1 est dispersé,
- Une morphologie bi continue où les phases 1 et 2 sont interconnectées,
- Une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère 2 dans le polymère 1.

Bien évidemment, le passage à une échelle d'observation inférieure révèle que la réalité est beaucoup plus complexe notamment, l'existence de sous structures au sein de la phase dispersée est fréquemment citée [3, 4, 28,29].

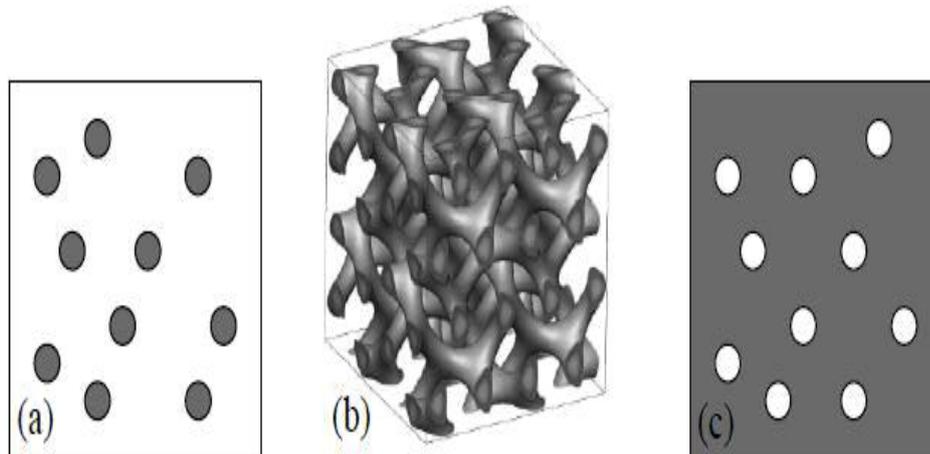


Figure I.C.2: Différentes morphologies dans les mélanges de polymères [16].

I.C.4. Principe de la compatibilisation

La compatibilisation est une notion vague désignant toute action sur un mélange visant à améliorer ses propriétés. Comme elle a un effet critique sur les propriétés du mélange, son principal objectif est de contrôler la morphologie (distribution de tailles des phases, nature et composition des phases, adhésion interfaciale).

Les principaux effets recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont la diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion (mouillage); la stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre du mélange et une augmentation de l'adhésion interfaciale entre phases à l'état

solide pour favoriser le transfert de contrainte entre les phases et améliorer les propriétés mécaniques du mélange [30-34].

I.C.5. Stratégie de compatibilité de mélange de polymères

Plusieurs approches et méthodes ont été élaborées afin de parvenir à cerner les conditions théoriques et expérimentales pour compatibiliser les mélanges de polymères. Xanthos et al. [35,36] ont clairement résumé les différentes voies utilisées afin de compatibiliser un mélange de polymères. Il existe globalement deux voies pour améliorer la compatibilité.

➤ La première voie Compatibilisation non réactive, elle se fait à partir de l'ajout d'un troisième élément, appelé compatibilisant, capable de créer des interactions spécifiques et/ou de réagir chimiquement avec les constituants du mélange.

Le compatibilisant doit être réactif avec chacune des composants du mélange. On considère un copolymère comme agent interfacial s'il agit à l'interface comme un émulsifiant.

Dans cette catégorie, on peut trouver les copolymères greffés, les copolymères statistiques ou les copolymères à blocs, ainsi qu'une grande variété de réactifs chimiques de faibles masses molaires [15].

L'effet compatibilisant des copolymères diblocs vis-à-vis des copolymères statistiques est important. Un copolymère dibloc stabilise mieux la morphologie qu'un copolymère statistique. La dispersion est également meilleure, surtout aux forts taux de compatibilisant. Les effets observés sur la morphologie sont liés à des organisations très différentes à l'interface. Le copolymère à bloc s'organise en monocouche autour des particules, alors que les macromolécules de copolymère statistique se positionnent de façon désordonnée [37,38].

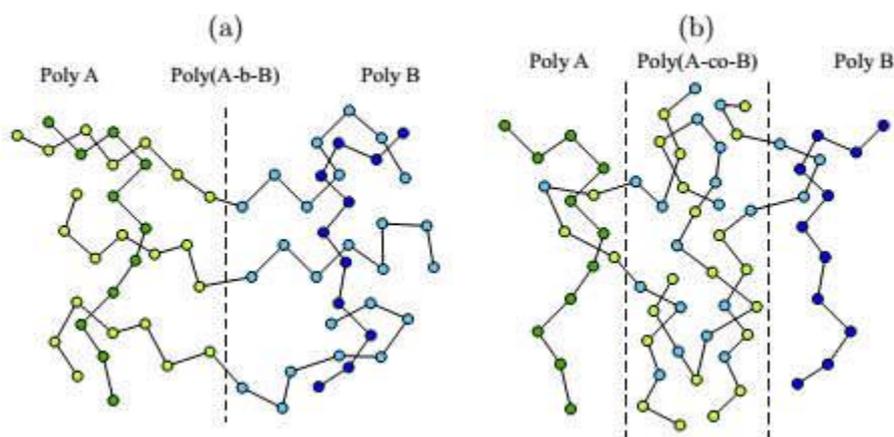


Figure I.C.3. Positionnement d'un copolymère compatibilisant à l'interface en fonction de sa microstructure : (a) copolymère à bloc et (b) copolymère statistique [38]

➤ La deuxième voie Compatibilisation réactive (in-situ), consiste à mélanger des polymères qui ont des groupements fonctionnels adéquats capables de créer des interactions spécifiques et/ou des réactions chimiques entre eux. En effet, consiste à synthétiser in-situ un copolymère. La fonctionnalisation peut être réalisée par extrusion. Lorsque le mélange de deux polymères fonctionnalisés est à l'état fondu, des blocs inter-chaînes peuvent être formés à des concentrations diverses par liaisons chimiques ou physiques [39].

La synthèse in-situ de copolymères compatibilisé plus efficacement les mélanges de polymères immiscibles que le simple ajout de copolymères [40].

I.C.6. Procédés de compatibilisation réactive

I.C.6.1. Addition de polymères réactifs L'addition d'un polymère miscible avec l'un des composants du système et réactif avec les groupes fonctionnels portés par le second composant résulte en la formation in-situ d'un copolymère greffé ou à bloc [41].

I.C.6.2. Addition d'ionomères et de composés à bas poids moléculaires

L'addition d'un ou de plusieurs composés à bas poids moléculaires. Le copolymère branché, à bloc ou greffé est formé durant le malaxage réactif. Dans ce cas, plusieurs procédures peuvent être distinguées, notamment l'ajout d'un peroxyde qui permet, par un malaxage intensifié, la génération de radicaux libres puis la formation in-situ d'un compatibilisant [41].

I.C.6.3. Introduction des interactions spécifiques

Les interactions spécifiques sont introduites dans le mélange par la modification chimique de ces constituants par des groupements fonctionnels adéquats. Ces interactions qu'elles soient électroniques ou des liaisons hydrogène, constituent la force motrice de la miscibilité et sont susceptibles de changer l'enthalpie du mélange entraînant ainsi la diminution de la tension interfaciale et l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase [41].

I.C.6.4. Addition d'agents de réticulation et de vulcanisation

Quand l'agent de réticulation est ajouté dans des mélanges contenant un caoutchouc comme constituant principal combiné à un thermoplastique, la viscosité du caoutchouc augmente et il se produit alors une inversion de phase. Les couches fines du thermoplastique se trouvant entre les particules du caoutchouc réticulé sont élastiques et agissent comme une colle entre les domaines caoutchouteux. La compatibilisation peut également être réalisée par la création de liaisons covalentes entre les composants d'un mélange par réticulation afin d'aboutir à un réseau interpénétré (IPN) [41, 42].

I.C.6.5. Compatibilisation mécano-chimique

Durant le malaxage à l'état fondu dans un mélangeur interne ou dans une extrudeuse et sous de grandes forces de cisaillement, la dégradation mécano-chimique peut se produire par

des scissions de chaînes résultant en la formation de chaînes de polymères avec des radicaux en leurs extrémité [41].

I.C.6.6. Addition d'un polymère partiellement miscible avec les composants d'un mélange

Elle concerne le cas où un polymère C est partiellement miscible avec les deux phases d'un mélange binaire A/B. C constitue un solvant commun pour A et B et permet de promouvoir la miscibilité partielle ou totale des polymères initialement immiscibles [41].

I.C.6.7. Compatibilisation par les réactions d'inter-échange

Ce type de compatibilisation est utilisé pour les systèmes de polycondensats tels que les polyesters et les polyamides. Il repose sur l'occurrence de réactions spécifiques entre les différents groupements fonctionnels constituant ces polymères tels que les groupements amine, amide, ester, carbonate, uréthane, ...etc [43]. On peut donc observer des réactions d'échange par acidolyse, par alcoololyse, par transestérification, par transamidation, par aminolyse ou encore par un échange ester-amide [44].

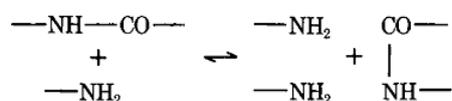
I.C.7.Types de réactions d'inter-échange

La compatibilisation par les réactions d'inter-échange est généralement envisagée dans le cas des mélanges de polymères issus de la polycondensation, notamment ceux à bases de polyesters tels que le poly (éthylène téréphtalate) (PET), le poly (butylène téréphtalate) (PBT), les polycarbonates (PC), les polyarylates (PAr), ainsi que les polyamides. D'une façon plus exhaustive, ce type de compatibilisation concerne tout mélange de polymères portant, dans leurs chaînes macromoléculaires, des groupes fonctionnels (ester, carbonate, amide, etc.) susceptibles d'interagir entre eux. En effet, les mélanges de deux polyesters, deux polyamides ou d'un polyester et d'un polyamide s'orientent souvent vers la compatibilisation réactive grâce à leurs groupements fonctionnels susceptibles d'entreprendre, respectivement, des réactions spécifiques de transfert ester-ester (transestérification), amide-amide (transamidation) ou par le transfert ester-amide [13, 15, 17], ou encore par les réactions d'acidolyse, d'alcoololyse ou d'aminolyse, ces réactions aboutissant des structures copolymères pouvant être aléatoires, à blocs ou greffées [18]. Ces réactions peuvent être détaillées comme suit :

I.C.7.1 Echanges dans un mélange polyamide-polyamide

Dans les systèmes de polyamides, les réactions d'échange, souvent dites transamidation, sont généralement référées aux réactions entre deux amides pour former une nouvelle structure amide. Il a été reporté que les polyamides ayant des groupements amine et carboxyle peuvent subir des réactions d'échange mais avec un taux plus faible [19]. Selon Kotliar [19], trois réactions sont possibles entre les chaînes de deux polyamides, notamment :

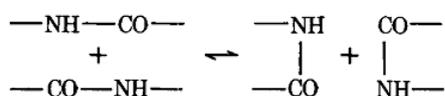
Réaction d'aminolyse :



Réaction d'acidolyse



Réaction d'amidolyse



Dans ce contexte, plusieurs exemples de mélanges de polyamides ont été cités dans la littérature, à savoir : la sébacamide/ N, N-diacétyl-hexaméthylène diamine [20], nylon 6,10, nylon 6,6 [21], acide amide (transamide)/c-caprolactame (cis-amide) [22], Néthylecaproamide/N-hexyle acétamide [23].

I.C.7.2 Echanges dans un mélange polyester-polyamide

Les réactions d'échange possibles dans les systèmes polyester-polyamide sont l'acidolyse, l'aminolyse et l'amidolyse. Ces réactions sont schématisées comme suit [19] :

Réaction d'aminolyse :



Réaction d'acidolyse :



Réaction d'alcoolyse :

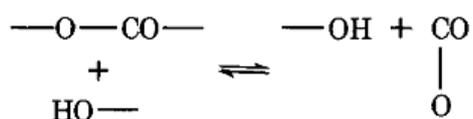


La littérature a reporté différentes études sur les mélanges polyamide/polyester, dont les systèmes : PET/nylon 6 [16, 24-26], PBT/nylon 6 [27, 28], PET/nylon 6,6 [29- 31], et PC/nylon 6 [32].

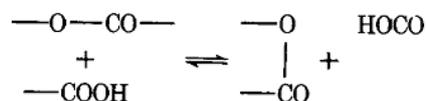
I.C.7.3 Echanges dans un mélange polyester-polyester

Dans les systèmes de polyesters, trois types de réactions d'échange sont possibles lorsque les chaînes sont terminées par des groupes hydroxyles ou carboxyles, notamment [19]

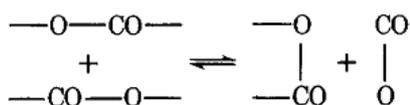
Réaction d'alcoolyse :



Réaction d'acidolyse :



Réaction de transestérification :



I.C.8. Transestérification dans les mélanges de polyesters

La **transestérification** est un terme général que l'on emploie souvent pour désigner l'ensemble des réactions que l'on peut rencontrer lorsqu'on mélange dans des conditions très rigoureuses deux polyesters. [45].

Quand deux polyesters sont mélangés à l'état fondu, des réactions d'échange peuvent se produire à des taux qui dépendent étroitement du type des polymères mélangés et des conditions opératoires adoptées. Ces réactions peuvent être mises à profit pour leur compatibilisation et ce, par la synthèse de minces couches de copolymères à l'interface entre les deux polymères [41].

Généralement, les réactions d'échange peuvent se produire selon un processus inter- ou intramoléculaire par l'intermédiaire des groupements fonctionnels. Ces réactions ont été schématisées par Montaudo et al. G. Montaudo [46], qui a aussi mis l'accent sur l'ensemble des réactions susceptibles d'induire des modifications structurales au sein de ces systèmes. La **figure I.C.4** montre que selon les alternatives **I** et **II**, l'échange direct est possible entre les groupements fonctionnels internes localisés dans les chaînes de polymères alors que selon les alternatives **III** et **IV**, il peut également se produire par l'attaque des groupements fonctionnels se trouvant en bouts de chaînes par les groupements internes. Dans les polymères de polycondensation et plus particulièrement les systèmes polycarbonate (PC)/polyalkylène téréphtalate (PAT), les réactions d'échange peuvent se produire par plusieurs mécanismes réactionnels, notamment, le transfert ester/ester ou des réactions d'alcoolyse ou d'acidolyse entre les groupements hydroxyle et carboxyle des deux polymères.

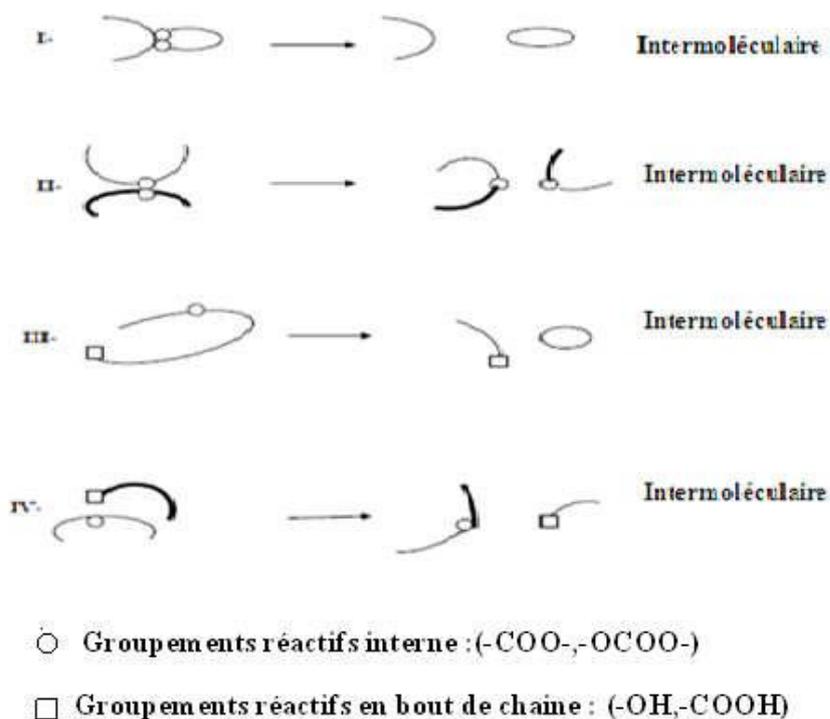


Figure I.C.4. Représentation schématique des mécanismes des réactions d'échange [47].

En s'appuyant sur les schémas réactionnels décrits par Montaudo et al. [47], Pilati et al. [48] ont proposé, que dans le cas du système PC/polyéthylène téréphtalate (PET), les réactions d'échange se produisent selon des mêmes processus inter et intramoléculaires et se font également par l'intermédiaire des groupements ester, carbonate, hydroxyle et carboxyle. Or, Devaux et al. [49] ont conclu que dans ce cas, le mécanisme réactionnel le plus probable est celui du transfert ester/ester.

La principale raison de mélanger des polyesters thermoplastiques avec d'autres polymères ou même avec d'autres polyesters thermoplastiques est d'élaborer de nouveaux matériaux polymères de hautes performances et de coût réduit et ce pour répondre aux besoins industriels. Une autre raison pour le développement de mélanges thermoplastiques de polyesters techniques est de faciliter le recyclage [50].

I.C.9. Mélanges Poly (acide lactique) PLA / EVA

Le polylactide (PLA) a été considéré comme le polymère biodégradable le plus populaire en raison de sa biocompatibilité, de sa facilité de transformation et de son origine biosourcée, ce qui contribue à réduire l'empreinte carbone [51,52]. Cependant, il est cassant par rapport aux polymères conventionnels tels que les polyoléfinés et peut subir une dégradation au cours de son traitement. Une approche importante pour surmonter ces inconvénients consiste à mélanger le PLA avec d'autres polymères tels que le poly(butylène adipate-cotéréphtalate) (PBAT), [53, 54], le poly(succinate de butylène) (PBS) [55,56], le poly(3-hydroxybutyrate-co-

3-hydroxyvalérate) (PHBV) [57] et le poly(éthylène-acétate de vinyle) (EVA) [58], entre autres.

Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA) constitue un polymère de base polyvalent dont les propriétés peuvent être facilement ajustées en faisant varier la teneur en acétate de vinyle (VA). Selon la littérature, la compatibilité et la miscibilité de l'EVA avec le PLA dépendent de la teneur en VA [59,60]. Les copolymères EVA avec une teneur en VA inférieure à 70 % sont incompatibles avec le PLA en raison de la tension interfaciale élevée favorisée par la proportion croissante de groupement polyéthylène dans le copolymère nécessitant l'utilisation d'un agent interfacial. Certains rapports décrivent l'utilisation du peroxyde comme agent compatibilisant in situ des mélanges PLA/EVA [61,62]. La réticulation de la phase EVA est dominante avec une faible teneur en peroxyde conduisant à des thermoplastiques vulcanisés aux performances mécaniques améliorées. D'autres stratégies ont été étudiées pour améliorer la compatibilité du mélange PLA/EVA, y compris l'utilisation de copolymère EVA modifié avec du méthacrylate de glycidyle [63], de l'EVA partiellement hydrolysé [64] et la transestérification in situ [65,66].

La dernière approche était basée sur l'efficacité de différents catalyseurs tels que le phénoxyde de titane ou le propoxyde de titane pour la réaction d'échange entre le PLA, formant ainsi in situ un copolymère greffé, qui favorise la compatibilisation [67].

I.C.10. Catalyseurs de transestérification dans les systèmes de polyesters PLA/EVA

Les stratégies étudiées pour améliorer la compatibilité du mélange PLA/EVA, y compris l'utilisation de catalyseur et la transestérification in situ. Moura et al. [67], ont étudié la synthèse de copolymères greffés EVA/PLA et EVA/PCL par polymérisation in situ du lactide (LA) et de l' ϵ -caprolactone (ϵ -CL) en présence d'EVA fondu. Les résultats ont montré que les échantillons préparés par polymérisation in situ avec du phénoxyde de titane comme catalyseur présentaient de meilleures performances mécaniques et une meilleure biodégradabilité que les mélanges de polymères correspondants. En utilisant une approche différente, Moura et al. [65] ont également synthétisé des copolymères d'EVA-g-PLA par réaction de transestérification entre le copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA) et le polylactide (PLA), à l'aide de propoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$) et de phénoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OPh})_4$) comme catalyseurs. L'influence des mêmes paramètres sur la structure finale, la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques a également été évaluée. Les résultats ont montré que $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ présentait une plus grande efficacité en tant que catalyseur que $\text{Ti}(\text{OPh})_4$. De plus, en utilisant le premier catalyseur, 25 % en poids de copolymère EVA-g-PLA ont été synthétisés. L'échantillon contenant la plus grande quantité de copolymère présente les meilleures propriétés

et la plus grande biodégradabilité. La dernière approche était basée sur l'efficacité de différents catalyseurs tels que le phénoxyde de titane ou le propoxyde de titane pour la réaction de transestérification. A cet effet, des liquides ioniques acides de Bronsted à base de cations imidazolium et phosphonium ont été étudiés par E.C. Lopes Pereira et al. [68] dans cette étude des liquides ioniques (LI) acides sulfoniques à base de cations imidazolium ou triphénylphosphonium ont été synthétisés et utilisés comme nouveaux agents de transestérification pour compatibiliser des mélanges thermoplastiques partiellement biosourcés composés de polylactide (PLA) et de copolymère éthylène-co-acétate de vinyle (EVA) contenant 18% de VIRGINIE. L'influence de ces liquides ioniques acides de Bronsted (BAIL) en tant que catalyseurs a été étudiée et comparée à un catalyseur conventionnel tel que le tétrabutoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$). Dans tous les cas, la présence des liquides ioniques acides sulfoniques a entraîné une augmentation du couple lors du traitement des mélanges de polymères, suggérant la réaction de transestérification, qui a été confirmée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Ainsi, l'influence de la transestérification sur les propriétés finales telles que la dégradation thermique ainsi que les propriétés thermomécaniques et mécaniques a été étudiée. L'efficacité la plus élevée de la compatibilisation du mélange a été obtenue en utilisant seulement 1 % en poids de chlorure d'acide triphénylphosphonium butyl sulfonique désigné par IL [TPP-bSO₃H.Cl].

Références
Bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] P.J. Flory. Principles of polymer chemistry. Cornell university press, (1953)
- [2] D.R. Paul, and S. Newman, Polymer Blends, vol. 1, 1–33, (1978)
- [3] R.J. Gaymans, D.R. Paul, and C.B. Bucknall, Polymer blends: performance, vol 2, chap 25, (2000)
- [4] B.D. Favis, and J.P. Chalifoux, Influence of composition on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends. Polymer, vol. 29(10), 1761-1767(1988)
- [5] N.K. Kalfoglou, D.S. Skafidas, J.K. Kallitsis, J.C. Lambert, and L. Van der Stappen, Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. Polymer, vol. 36(23), 4453-4462(1995)
- [6] N. Virgilio, P. Desjardins, G. L'Espérance, and B.D. Favis, In situ measure of interfacial tensions in ternary and quaternary immiscible polymer blends demonstrating partial wetting. Macromolecules, vol. 42(19), 7518-7529(2009)
- [7] A.E. Nesterov, and Y.S.Lipatov. Thermodynamics of polymer blends. CRC Press, (2020)
- [8] S. Kawahara, S. Akiyama, and A. Ueda, Miscibility and LCST Behavior of Polyisoprene/Poly (cis-butadiene-co-1, 2-vinylbutadiene) Blends. Polymer journal, vol. 21(3), 221-229(1989)
- [9] Y.S. Lipatov. Polymer Reinforcement, ChemTec PuhL, (1995)
- [10] A. Rachini. Nanocomposites Argiles-Photopolymères: Préparation, Caractérisation, et Application. Thesis, the University de Haute-Alsace, (2007)
- [11] L.A. Utracki, Characterization methods for high temperature polymer blends. In High temperature polymer blends Woodhead Publishing, 14-69(2014)
- [12] O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, New York, 126(1979)
- [13] Y.S. Lipatov, What are blends and alloys of linear polymers? International Journal of Polymeric Materials, vol. 17(1-2), 91-92(1992)

- [14] L.A. Utracki, Interphase, diffusion and compatibility. Polymer Alloys and Blends; Thermodynamics and Rheology, Hanser Publishers, Munich, Vienna. New York, 18-124(1989)
- [15] M. Xanthos, and S.S. Dagli, Compatibilization of polymer blends by reactive processing. Polymer Engineering & Science, vol. 31(13), 929-935(1991)
- [16] A.N. Wilkinson, and A.J. Ryan, Polymer processing and structure development. Springer Science & Business Media, (1998)
- [17] W.J. Work, K. Horie, M. Hess, and R.F.T. Stepto. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). Pure and applied chemistry, vol. 76(11), 1985-2007(2004)
- [18] M.M. Coleman, J.F. Graf, and P.C. Painter. Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends; Technomic Publishing: Lancaster (1991)
- [19] P.J. Flory, Network Structure and the Elastic Properties of Vulcanized Rubber. Chemical reviews, vol. 35(1), 51-75(1944)
- [20] M.L. Huggins, Solutions of long chain compounds. The Journal of chemical physics, vol. 9(5), 440-440(1941)
- [21] M.L. Huggins, Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. Annals of the New York Academy of Sciences, vol. 43(1), 1-32(1942)
- [22] M.L. Huggins, Procedure for predicting thermodynamic properties of polymer solutions from data on the solvent and oligomers. In Macromolecular Solutions Pergamon. 226-23 (1982)
- [23] D.R. Paul, and J.W. Barlow. Polymer-Polymer Interfaces in Blends and Composites. Texas Univ At Austin, (1991)
- [24] F.S. Bates, Polymer-polymer phase behavior. Science, vol. 251(4996), 898-905(1991)
- [25] C.E. Scott, and C.W. Macosko, Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. Polymer, vol. 36(3), 461-470(1995)
- [26] J. Des Cloizeaux, and G. Jannink, Les polymères en solution: leur modélisation et leur structure. EDP Sciences, (1987)
- [27] L.A. Utracki, Glass transition temperature in polymer blends. Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute, vol. 5(1), 33-39(1985)

- [28] D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Bernstein, and D.C. Wahrmund, Polymer blends containing poly (vinylidene fluoride). Part IV: Thermodynamic interpretations. *Polymer Engineering & Science*, vol. 18(16), 1225-1234(1978)
- [29] E. Fel, L. Khrouz, V. Massardier, P. Cassagnau, and L. Bonneviot, Comparative study of gamma-irradiated PP and PE polyolefins part 2: Properties of PP/PE blends obtained by reactive processing with radicals obtained by high shear or gamma-irradiation. *Polymer*, vol. 82, 217-227(2016)
- [30] T.S. Omonov, C. Harrats, and G. Groeninckx, Co-continuous and encapsulated three phase morphologies in uncompatibilized and reactively compatibilized polyamide 6/polypropylene/polystyrene ternary blends using two reactive precursors. *Polymer*, vol. 46(26), 12322-12336(2005)
- [31] A.R. Kamdar, H.P. Wang, D.U. Khariwala, A. Taha, A. Hiltner, and E. Baer, Effect of chain blockiness on the phase behavior of ethylene-octene copolymer blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 47(16), 1554-1572(2009)
- [32] Y. Lin, V. Yakovleva, H. Chen, A. Hiltner, and E. Baer, Comparison of olefin copolymers as compatibilizers for polypropylene and high-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, vol. 113(3), 1945-1952(2009)
- [33] K.P. Tchomakov, B.D. Favis, M.A. Huneault, M.F. Champagne, and F. Tofan, Mechanical properties and morphology of ternary PP/EPDM/PE blends. *The canadian journal of chemical engineering*, vol. 83(2), 300-309(2005)
- [34] M. Hemmati, H. Nazokdast, and H. Shariat Panahi, Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effects of melt viscosity and interfacial interaction. *Journal of applied polymer science*, vol. 82(5), 1129-1137(2001)
- [35] B.D. Mather and T.E. Long, Hydrogen Bond Functionalized Block Copolymers and Telechelic Oligomers. In *Molecular Recognition and Polymers: Control of Polymer Structure and Self-Assembly*, 63-102(2008)
- [36] M. Xanthos, Interfacial agents for multiphase polymer systems: recent advances. *Polymer Engineering & Science*, vol. 28(21), 1392-1400(1988)
- [37] W.E. Baker, C.E. Scott, G.H. Hu, and M.K. Akkapeddi, *Reactive polymer blending*, Munich: Hanser, Vol. 1, (2001)

- [38] L.A. Utracki, Compatibilization of polymer blends. The Canadian journal of chemical Engineering, vol. 80(6), 1008-1016(2002)
- [39] S. Cimmino, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, Miscibility and phase behavior in atactic polystyrene and poly (o-chlorostyrene-co-p-chlorostyrene) blends: Effect of polystyrene molecular weight and copolymer composition. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 30(1), 49-59(1992)
- [40] M. Saleem, and W.E. Baker, In situ reactive compatibilization in polymer blends: effects of functional group concentrations. Journal of applied polymer science, vol. 39(3), 655-678, (1990)
- [41] T. Parpaite, B. Otazaghine, A.S. Caro, A. Taguet, R. Sonnier, and J.M. Lopez-Cuesta, Janus hybrid silica/polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene/polyamide-6 melted blends. Polymer, vol. 90, 34-44(2016)
- [42] H. Yang, L. Ze-Sheng, H.J. Qian, , Y.B. Yang, X.B. Zhang, and C.C. Sun, Molecular dynamics simulation studies of binary blend miscibility of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (ethylene oxide). Polymer, vol. 45(2), 453-457(2004)
- [43] G. Groeninckx, M. Sarkissova, and S. Thomas, Chemical Reactions in Blends Based on Condensation Polymers: Transreactions and Molecular and Morphological Characterization in Polymer Blends: Vol 1, (2000)
- [44] B. Majumdar, and D.R. Paul, Reactive compatibilization. Polymer blends: formulation and performance, vol. 2, 539-580(2000)
- [45] S.C.E. Backsona, R.W. Richards, and S.M. King, Small angle neutron scattering investigation of transesterification in poly (ethylene terephthalate)-poly (butylene terephthalate) mixtures. Polymer, vol. 40(15), 4205-4211(1999)
- [46] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, Mechanism of exchange in PBT/PC and PET/PC blends. Composition of the copolymer formed in the melt mixing process. Macromolecules, vol. 31(3), 650-661(1998)
- [47] G. Montaudo, C. Puglisi, and F. Samperi, Copolymer composition: a Key to the mechanisms of exchange in reactive polymer blending. Transreactions in condensation polymers, 159-193(1999)

- [48] V.N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartari, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli, and M. Fiorini, PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 5050 blends. *Polymer*, vol. 38(1), 195-201(1997)
- [49] J. Devaux, P. Godard, and J.P. Mercier, Bisphenol-A polycarbonate–poly (butylene terephthalate) transesterification. III. Study of model reactions. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 20(10), 1895-1900(1982)
- [50] V.M. Nadkarni, and A.K.Rath, Blends of thermoplastic polyesters: sections 1–5. *Handbook of Thermoplastic Polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites*, 835-869(2002)
- [51] E.C.L. Pereira, J.M.F. da Silva, R.B. Jesus, B.G. Soares, and S.Livi, Bronsted acidic ionic liquids: new transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. *European Polymer Journal*, vol. 97, 104-111(2017)
- [52] K. Okano, T. Tanaka, and A. Kondo, *Lactic Acid. Bioprocessing of Renewable Resources to Commodity Bioproducts*, (2014)
- [53] L. Jiang, M.P. Wolcott, and J. Zhang, Study of biodegradable polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules*, vol. 7(1), 199-207(2006)
- [54] E. Quero, A.J. Müller, F. Signori, M.B. Coltelli, and S. Bronco, Isothermal cold-crystallization of PLA/PBAT blends with and without the addition of acetyl tributyl citrate. *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 213(1), 36-48(2012)
- [55] Y. Deng, and N.L. Thomas, Blending poly (butylene succinate) with poly (lactic acid): Ductility and phase inversion effects. *European Polymer Journal*, vol. 71, 534-546(2015)
- [56] D. Wu, L. Yuan, E. Laredo, M. Zhang, and W. Zhou, Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly (butylene succinate)/polylactide blend. *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 51(5), 2290-2298(2012)
- [57] J. Adam, B.A. Korneliusz, and M. Agnieszka, Dynamic mechanical thermal analysis of biocomposites based on PLA and PHBV—A comparative study to PP counterparts. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 130(5), 3175-3183(2013)
- [58] P. Choudhary, S. Mohanty, S.K. Nayak, and L. Unnikrishnan, Poly (L-lactide)/polypropylene blends: evaluation of mechanical, thermal, and morphological characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 121(6), 3223-3237(2011)

- [59] P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, J.G.P. Goossens, A.B. Spoelstra, Y. Zhang, and P.J. Lemstra, Toughening of poly (lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. *European Polymer Journal*, vol. 48(1), 146-154(2012)
- [60] Y. Li, L. Liu, Y. Shi, F. Xiang, T. Huang, Y. Wang, and Z. Zhou, Morphology, rheological, crystallization behavior, and mechanical properties of poly (l-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate blends with different VA contents. *Journal of applied polymer science*, vol. 121(5), 2688-2698(2011)
- [61] P. Ma, P. Xu, Y. Zhai, W. Dong, Y. Zhang, and M.Chen, Biobased poly (lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates: morphology evolution, superior properties, and partial degradability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3(9), 2211-2219(2015)
- [62] P. Ma, P. Xu, W. Liu, Y. Zhai, W. Dong, Y. Zhang, and M. Chen, Bio-based poly (lactide)/ethylene-co-vinyl acetate thermoplastic vulcanizates by dynamic crosslinking: structure vs. property. *RSC Advances*, vol. 5(21), 15962-15968(2015)
- [63] M. Pracella, M.M.U. Haque, M. Paci, and V. Alvarez, Property tuning of poly (lactic acid)/cellulose bio-composites through blending with modified ethylene-vinyl acetate copolymer. *Carbohydrate polymers*, vol. 137, 515-524(2016)
- [64] V.H. Sangeetha, R. babu Valapa, S.K. Nayak, and T.O. Varghese, Super toughened renewable poly (lactic acid) based ternary blends system: effect of degree of hydrolysis of ethylene vinyl acetate on impact and thermal properties. *RSC advances*, vol. 6(76), 72681-72691(2016)
- [65] I. Moura, R. Nogueira, V. Bounor-Legare, and A.V. Machado, Synthesis of EVA-g-PLA copolymers using transesterification reactions. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134(1), 103-110(2012)
- [66] I. Moura, G. Botelho, and A.V. Machado, Characterization of EVA/PLA blends when exposed to different environments. *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 22, pp.148-157(2014)
- [67] I. Moura, R. Nogueira, V. Bounor-Legaré, and A.V. Machado, Biobased grafted polyesters prepared by in situ ring-opening polymerization. *Reactive and Functional Polymers*, vol. 71(7), 694-703 (2011)
- [68] E.C. Lopes Pereira, M.E.C.F. Da Silva, K. Pontes, and B.G. Soares. Influence of protonic ionic liquid on the dispersion of carbon nanotube in PLA/EVA blends and blend compatibilization. *Frontiers in Materials*, vol.6, 234(2019)

Partie Pratique

Chapitre II
Matériaux Utilisés et
Techniques Expérimentales

Chapitre II. Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

II.1. Objectif de la thèse

L'objectif primordial de ce travail est de contrecarrer la fragilité et la faible déformabilité du PLA par l'ajout du copolymère EVA à caractère élastomère, conféré par son excellente souplesse et sa flexibilité. Les formulations à base de PLA modifié par l'EVA sont censées exhiber des propriétés mécaniques nettement améliorées en termes de déformation à la rupture et de résistance au choc, en particulier. Du moment que les propriétés de l'EVA sont étroitement liées au taux de VA, il paraît intéressant de réaliser des formulations à base d'EVA à différent taux de VA et ce afin de mettre en évidence l'effet du type de copolymère sur les performances du mélange PLA/EVA.

Par ailleurs, en raison de l'immiscibilité des deux polymères pouvant engendrer un système ayant des propriétés médiocres, il est indispensable que la conception des mélanges soit anticipée par la mise en place d'un processus de comptabilisation adéquat et approprié pour le système considéré. Pour cela et conformément aux structures des groupements fonctionnels portés par les polymères étudiés, notamment acétoxy de l'EVA et ester du PLA, il semble judicieux d'envisager de compatibiliser le mélange PLA/EVA par voie réactive, en favorisant des réactions de transestérification entre les deux polymères et cela en présence du catalyseur d'inter-échange acétylacétonate de samarium (Sm-Acac)

Dans le second chapitre de cette thèse, et en premier lieu, nous avons tenu à présenter les matériaux qui ont été utilisés pour la réalisation des mélanges PLA/EVA à différentes teneurs en VA avec et sans Sm-Acac. En second lieu, le mode opératoire suivi pour l'élaboration de ces formulations ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation utilisées ont été soigneusement détaillées. Les mélanges étudiés ont été élaborés par malaxage interne puis caractérisés par les essais décrits par la **figure II.1**.

II.2. Protocole expérimental

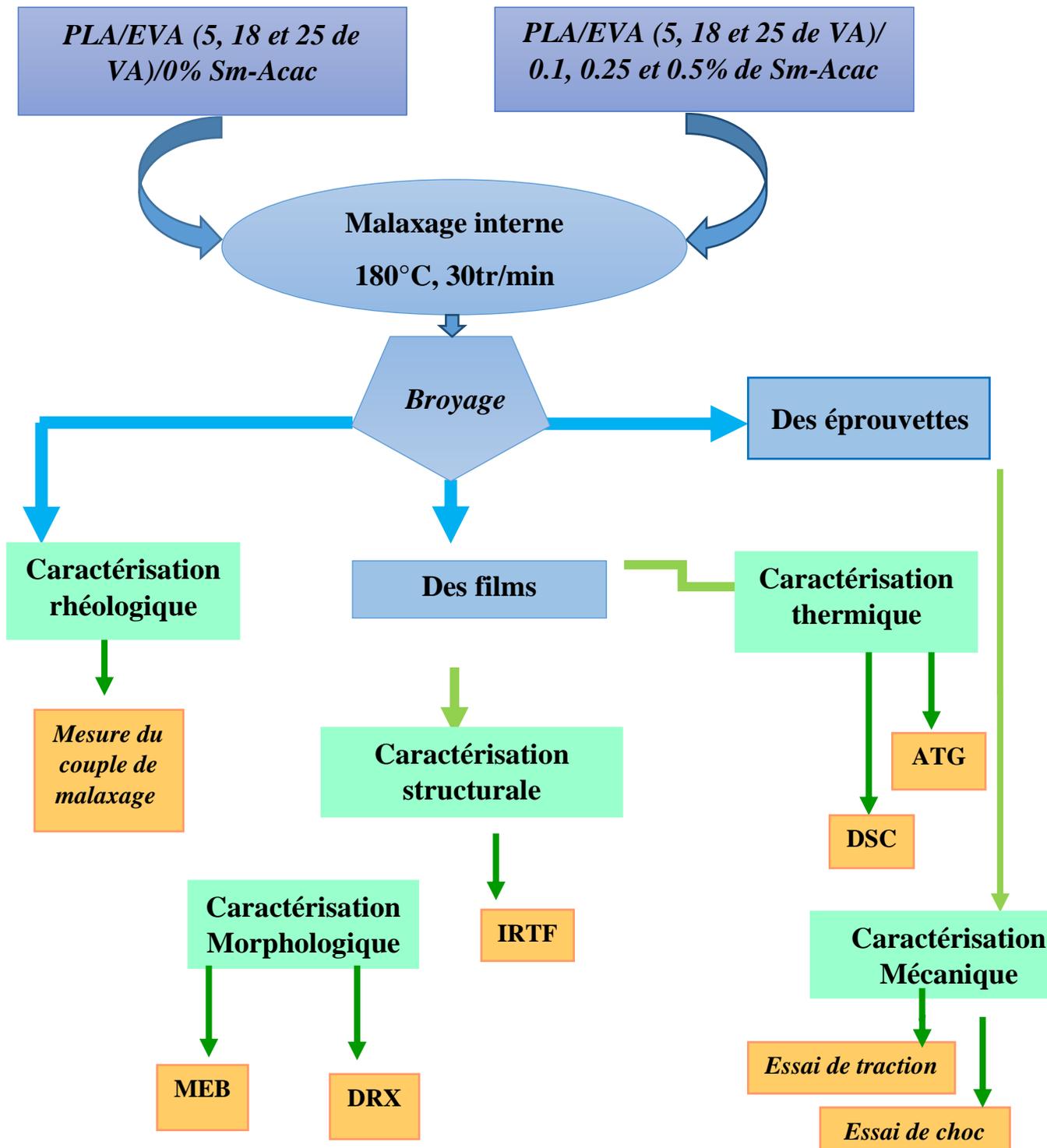


Figure II.1 : Protocole expérimental.

II.3. Matériaux utilisés

II.3.1. Le poly (acide lactique)

Le poly (acide lactique) utilisé dans cette étude porte le nom commercial PLI 005 et il est fourni par la firme NaturePlast. C'est une résine thermoplastique issue de ressources végétales annuellement renouvelables certifiées d'origine non modifiées génétiquement. Le PLI 005 est recyclable, industriellement selon la norme NF EN 13432:2000, et plus spécifiquement élaboré pour les applications d'injection (moulage, soufflage...) [1]. La structure du PLA est donnée par la **figure II.2**.

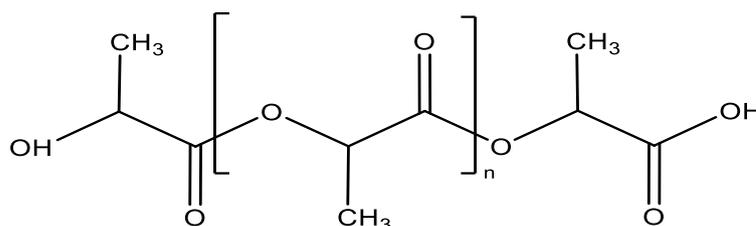


Figure II.2. Structure chimique du PLA .

Les propriétés physiques du PLA, telles qu'elles sont données par le fournisseur, sont récapitulées dans le tableau II.1

Tableau II.1. Caractéristiques du PLI005 [1]

Propriétés physiques	Valeur	Unité	Méthode
Densité	1.25		ISO1183
Propriétés thermiques			
Température de fusion	145 – 155	(°C)	
Propriétés Mécaniaue			
Contrainte de traction maximale	55	(MPa)	ISO527
Allongement en traction a contrainte maximale	2	(%)	ISO527
Contrainte à la rupture	47	(MPa)	ISO527
Allongement à la rupture	3	(%)	ISO527
Module d'élasticité	3300	(MPa)	ISO527
Choc Charpy (sans entaille) 4J	21	kJ/m ²	ISO179

II.3.2. Copolymères Ethylene-vinyl acetate (EVA)

Dans ce travail, nous avons utilisé trois types d'EVA :

- **EVA (Greenflex FD20)** ou copolymère d'éthylène-acétate de vinyle, avec un taux de vinyle acetate (VA)de 5%, adapté à l'extrusion de film. Il a de bonnes propriétés

optiques, une résistance élevée aux chocs, une résistance à la traction, un allongement à la rupture et un faible fluage [2].

- *Sachem EVA 2518* est une résine de copolymère EVA à 18,2 % de vinyle acetate VA, conçue pour une variété d'applications de moulage de mousse [3].
- *DuPontelvax 360A* est un copolymère EVA à 25% de vinyle acetate VA. C'est une résine destinée à diverses applications industrielles. [4].

Les propriétés générales des différents EVA, telles que données par le fournisseur, sont récapitulées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Caractéristiques générales des copolymères EVA [2-4].

Physical properties	EVA 5%	EVA18%	EVA25%
Densité	0.924	0.935	0.95
Indices de fluidité (190°C/2.16Kg) (g/10min)	0.5	2.5	2
acétate de vinyle (%)	5	18.2	25
Température de fusion (°C)	104	87	80
Contrainte de traction maximale MPa	8	5.2	/
Contrainte à la rupture (MPa)	26	14.7	/
Allongement à la rupture %	450	800	/

II.3.3. Catalyseur de transestérification

Le catalyseur de transestérification employé dans cette étude est le samarium (III) acétylacétonate hydrate ($\text{Sm}(\text{acac})_3$), ayant la structure chimique $\text{Sm}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)₃Sm.x H₂O et qui est fourni par Sigma-Aldrich.

II.4. Préparation des mélanges PLA/EVA avec et sans Sm-Acac

Les mélanges PLA/EVA (70/30) ont été préparés avec des copolymères EVA présentant des taux de VA de 5, 18,2 et 25 % et ce sans catalyseur puis avec des concentrations variables de Sm-Acac, notamment de 0,1, 0,25 et 0,5 %. Pour cela, des masses soigneusement pesées correspondant aux formulations indiquées ci-dessous sont étuvées à 40 °C pendant 24 heures puis malaxées dans un mélangeur interne à une température de 180 °C, une vitesse de 30 trs/min et pendant une durée de malaxage de 15 minutes. Le catalyseur est

introduit dans la chambre de malaxage deux minutes après l'introduction des deux polymères et leur fusion totale. Le plastographe utilisé est du type **Brabender**, assisté par un ordinateur pour la programmation des paramètres opératoires (température et vitesse de rotation des palettes de malaxage) et l'enregistrement des variations du couple de malaxage en fonction du temps. Après leur élaboration, les formulations sont broyées dans un broyeur Controlab pour réaliser les essais de caractérisation. Les formulations réalisées sont décrites par le **tableau II.3**.

Tableau II.3. Formulations PLA/EVA (70 /30) avec et sans Sm-Acac

PLA /EVA 70/30			
Vinyle acetate VA%			
	5	18	25
Sm-Acac %	0,1		
	0,25		
	0,5		

II.5. Techniques expérimentales de caractérisation

II.5.1. Préparation des échantillons

Après l'étuvage des mélanges à 40°C pendant une durée de 24 heures, des éprouvettes pour l'analyse mécanique, ainsi que des films pour l'analyse structurale de diffraction des rayons X (DRX) ont été préparés par moulage par compression à l'aide d'une presse hydraulique de marque Caver. Ces différents échantillons ont été réalisés sous les conditions de travail suivantes :

- Température des plateaux : 220°C ;
- Temps de préchauffage : 4 min ;
- Temps de dégazage : 1 min;
- Temps de compression : 4-5 min ;
- Une pression maximale : 150 kg/cm² ;

II.5.2. Etude du couple de malaxage

Le plastographe est un mélangeur interne qui donne les variations de la viscosité du polymère en fonction du temps. Sa fonction principale est de faire fondre les granulés des polymères sous l'effet de la chaleur et du cisaillement. La **figure II.3** représente une courbe typique du couple de malaxage. Le couple montre, au début, un maximum dû à l'introduction

de la matière solide, suivi d'une diminution après la fusion du polymère et le tracé du plateau de stabilité indicateur de la viscosité réelle de celui-ci.

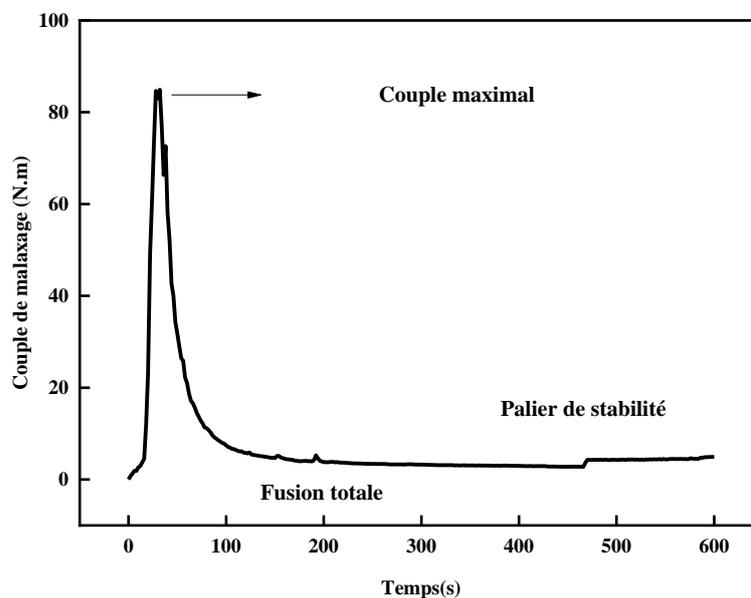


Figure II.3. Représentation de l'évolution du couple de malaxage en fonction du temps

Le comportement rhéologique des systèmes PLA/EVA avec et sans Sm-Acac est examiné à travers l'étude des variations du couple de malaxage en fonction du temps enregistrées lors de la réalisation des formulations. Cette technique est extensivement utilisée étant donné que le couple est directement lié à la viscosité, qui est à son tour, proportionnelle à la masse moléculaire.

II.5.3. spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier-Réflectance Totale Atténuée

La spectroscopie *Infrarouge* à Transformée de Fourier-Réflectance Totale Atténuée (IRTF-ATR) permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques, et les structures dans certaines molécules simples [5]. L'analyse spectrale a été réalisée au moyen d'un spectrophotomètre infrarouge à double faisceaux et à transformée de Fourier du type **Perkin Elmer 1000**. Nous avons analysé le catalyseur sous forme de pastille dans le KBr alors que les formulations à base de polymères ont été analysées sous forme de films minces. Les spectres IRTF ont été enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1}

II.5.4. Caractérisation morphologique**II.5.4.1. Diffraction des rayons X**

La microstructure des formulations PLA/EVA avec et sans Sm-Acac a été analysée par la diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractomètre avancé model Bruker D8 équipé par une cathode de cuivre, un filtre de Nickel et un miroir Göbel. La longueur d'onde (λ) du rayonnement X ($\text{CuK}\alpha$) est égale à 0.1540598 nm. Les diagrammes DRX ont été enregistrés entre 5 et 30° avec un pas de 0.05° et une vitesse de balayage de 3°/min.

II.5.4.2. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des différentes formulations a été observée au moyen d'un microscope électronique à balayage Hitachi S-3000N avec un faisceau d'électrons d'une énergie égale à 15 kV. Les observations sont réalisées sur les surfaces des échantillons fracturées au cours de l'essai de choc.

II.5.5. Caractérisation thermique**II.5.5.1. Analyse calorimétrique différentiel**

Les caractéristiques thermiques des mélanges ont été enregistrées à l'aide d'un DSC Q 200 avec de l'azote gazeux pour atmosphère inerte. Un cycle de rampe chaud-froid-chaud a été exécuté entre -60 et 200 °C à 10 °C /min. Le poids des échantillons a été maintenu à 10 mg. Entre chaque rampe, les échantillons ont été maintenus en condition isotherme pendant 1 min [5-8].

Les propriétés thermiques dont la température de transition vitreuse, la température et l'enthalpie de cristallisation, respectivement T_c et ΔH_c ainsi que la température et l'enthalpie de fusion, respectivement T_f et ΔH_f ont été déterminés à partir des différents thermogrammes

II.4.5.2. Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des systèmes PLA/EVA avec et sans Sm-Acac est évaluée au moyen d'un équipement TA instrument de type TGA-Q500-, fonctionnant sous atmosphère d'azote (débit de 50 ml/min). Un échantillon de 10 à 11 mg est introduit dans un creuset puis il est chauffé de 25 à 600 °C avec une vitesse de 10 °C/min. Les thermogrammes (TG) donnant les variations de la perte de masse en fonction de la température et leurs dérivés par rapport au temps (DTG) permettent d'évaluer les paramètres de dégradation, dont la température de début (T_{d0}) et de fin de décomposition (T_{fd}), les températures à 5 et à 50% de perte de masse de l'échantillon, notées ($T_{5\%}$) et ($T_{50\%}$), respectivement ainsi que la température à laquelle la vitesse de dégradation est maximale notée T_{dmax} et la vitesse de décomposition (V_d).

II.5.6. Caractérisation mécanique**II.5.6.1. Essai de choc Izod**

Les éprouvettes non entaillées de dimensions (63×13×2) mm³ ont été soumises à l'essai d'impact de type Izod, réalisé à la température ambiante en utilisant un appareil de marque Ceast. L'analyse se fait par le lâchement d'un pendule équipé d'un marteau de 7.5 Kg précédemment incliné par un angle de 150°. L'énergie absorbée (A_n) lors de l'impact est marqué sur l'appareil, ensuite la résistance à l'impact (a_n) est calculée à l'aide de l'équation 1 [9] :

$$a_n = \frac{A_n}{b.e} \quad (\text{Équation 1})$$

où b et e sont l'épaisseur et la largeur des éprouvettes, respectivement.

II.5.6.2. Essai de traction

L'essai de traction a été mené pour évaluer les performances mécaniques de l'EVA pur, du PLA et de leurs mélanges. Tout les essais ont été effectués dans les conditions de contrôle de déplacement, un déplacement en hauteur de 5 mm/min et à la température ambiante [10-16]. Les échantillons ont été préparés par moulage par compression grâce à une presse hydraulique de type Carver à 200°C et sous une pression de 150 kg/cm², suivi d'un refroidissement à l'air libre.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Nature Plast PLI 005, Fiche technique du PLA.
- [2] EVA (Greenflex FD20), Fiche technique du EVA.
- [3] Sipchem EVA 2518 Fiche technique du EVA.
- [4] Du pont Elvax 360A Fiche technique du EVA.
- [5] A.H.I. Mourad, M.S. Al Mansoori, L.A. Al Marzooqi, F.A. Genena, and N. Cherupurakal. In Proceedings of “Pressure Vessels and Piping Conference”, Prague, Czech Republic, (2018).
- [6] M.I. Babaghayou, A.H.I. Mourad, and N. Cherunurakal. In Proceedings of “Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)”, Dubai, 1–3, (2020).
- [7] E.B. Mejia, S. Al-Maqdi, M. Alkaabi, A. Alhammadi, M. Alkaabi, N. Cherupurakal, and A.H.I. Mourad. In Proceedings of “Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)”, Dubai, 1–6, (2020).
- [8] R.Z. Habib, M.M.S. Abdoon, R.M. Al Meqbaali, F. Ghebremedhin, M. Elkaashlan, W.F. Kittaneh, N. Cherupurakal, A.H.I. Mourad, T. Thiemann, and R. Al Kindi. Analysis of microbeads in cosmetic products in the United Arab Emirates. *Environmental Pollution*, vol 258, 113831, (2020).
- [9] Z. Rahem. Etude des propriétés du mélange polyéthylène téréphtalate/modificateur de choc. Thèse Doctorat, Université Ferhat ABBAS-Sétif1, Sétif, Algérie, 122, (2019).
- [10] A.H.I. Mourad and N. Zaaroura, J. Mater. Impact of nanofillers incorporation on laminated nanocomposites performance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol 27, 4453-4461, (2018).
- [11] M.S. Mozumder, A.H.I. Mourad, A. Mairpady, H. Pervez, and M.E. Haque. Effect of TiO₂ nanofiller concentration on the mechanical, thermal and biological properties of HDPE/TiO₂ nanocomposites. *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol 27, 2166-2181, (2018).
- [12] A.H.I. Mourad, M.S. Mozumder, A. Mairpady, H. Pervez, and U. M. Kannuri. On the injection molding processing parameters of HDPE-TiO₂ nanocomposites. *Materials*, vol 10(1), 85, (2017).

- [13] A.H.I. Mourad, N. Bekheet, A. El-Butch, L. AbdelLatif, D. Nafee, and D.C. Barton. The effects of process parameters on the mechanical properties of die drawn polypropylene. *Polymer Testing*, vol 24(2), 169-180, (2005).
- [14] A. Dehbi, A.H.I. Mourad, K. Djakhdane, and A. Hilal-Alnaqbi. The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof. *Plastics, Rubber and Composites*, vol 45(8), 346-351, (2015).
- [15] A.H.I. Mourad, A. H. Idrisi, M.C. Wrage, and B. M. Abdel-Magid. Long-term durability of thermoset composites in seawater environment. *Composites Part B: Engineering*, vol 168, 243-253, (2019).
- [16] A.H.I. Mourad, H. Fouad, and R. Elleithy. Impact of some environmental conditions on the tensile, creep-recovery, relaxation, melting and crystallinity behaviour of UHMWPE-GUR 410-medical grade. *Materials & Design*, vol 30(10), 4112-4119, (2009).

Chapitre III.

**Effets des teneurs en EVA et
en Sm-Acac sur les propriétés
du mélange PLA/EVA**

III. Effet de teneur en VA et en Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

III.1. Caractérisations rhéologiques

III.1.1. Variations du couple de malaxage des systèmes PLA, EVA et PLA/EVA

L'effet du VA sur les propriétés rhéologiques de l'EVA et du mélange PLA/EVA, les variations du couple de malaxage en fonction du temps et les rhéogrammes sont reportés dans **la Figures III.1**

On observe qu'au début le couple est généralement élevé en raison de l'état solide des granules. Après la fusion, le couple diminue avec le temps dû à la réduction de la viscosité en raison de l'élimination des interactions entre les chaînes polymères jusqu'à ce que le couple se stabilise ou se maintient presque constant. L'EVA montre un couple de stabilité plus élevé autour de 11 Nm, alors que, dans le cas du PLA, il n'était que de 4 Nm.

Des performances similaires ont été observées pour le PLA/EVA5, PLA/EVA18 et PLA/EVA25 avec et ce qui signifie que la teneur en acétate de vinyle (5, 18, et 25 %) a un effet sur le comportement mais la valeur du couple augmente légèrement avec l'augmentation de la teneur en VA.

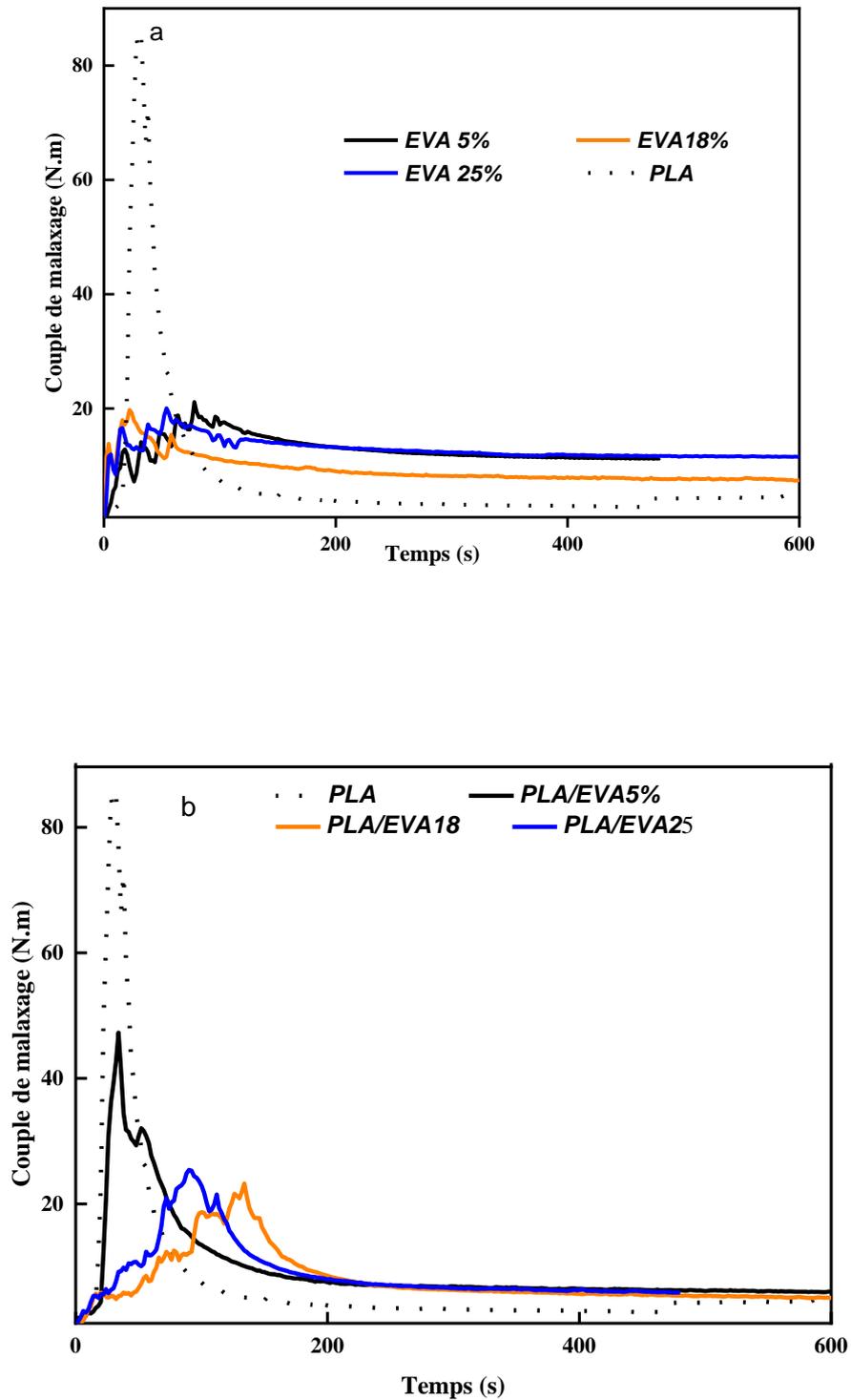


Figure III.1. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps de malaxage : (a) EVA;(b) PLA/EVA

III.1.2. Variations du couple de malaxage des systèmes PLA/EVA avec catalyseur

L'influence de la teneur en catalyseur (0,1 ; 0,25 et 0,5%) sur la courbe de couple de malaxage en fonction du temps pour l'EVA pur, le PLA la **Figures III. 2**

Les valeurs obtenues pour le couple de malaxage des mélanges PLA/EVA avec catalyseurs intermédiaires entre ces deux matériaux 4 et 11 N m. De plus, à mesure que le pourcentage de $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ augmente, le couple diminue en raison de l'effet plastifiant et l'important changement structurel qui s'opère pendant le mélange. La valeur du couple est réduite à son minimum pour une concentration en catalyseur de 0,5 % après 8 min et devient très proche de celle du PLA. Ces résultats sont corroborés par les résultats de [1].

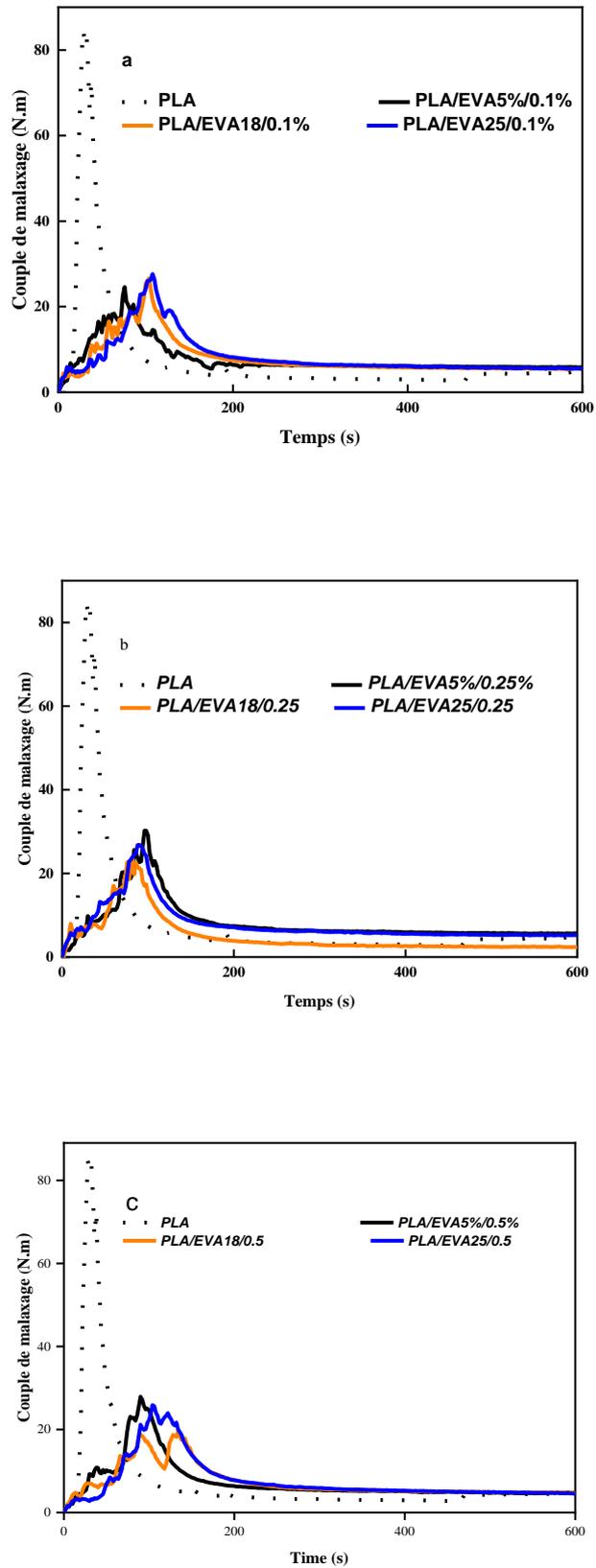


Figure III.2. Évolution du couple de malaxage en fonction du temps des mélanges : PLA /EVA /Sm-Acac (a)0.1, (b) 0.25,et (c) 0.5 Sm-Acac

III.2. Caractérisations structurales des PLA, EVA et des mélanges avec sans catalyseur PLA/EVA

III.2.1. Analyse structurale par IRTF des PLA, EVA et des mélanges sans catalyseur

Une analyse IRTF a été menée pour le PLA et l'EVA purs et leurs mélanges non catalysés.

La **Figure III.3** montre les bandes IRTF caractéristiques pour l'EVA pur. Ces bandes se trouvent à 1739, 1237, 1018 607, 2919, 2850, 1464, 1370 et 720 cm^{-1} . Les quatre premières bandes sont attribuées aux groupes ester de l'EVA tandis que les cinq dernières sont attribuées aux groupes éthylène. Tandis que la bande à 1739 cm^{-1} est attribuée aux groupes carbonyle. A partir des spectres FTIR, on peut voir que l'intensité de la bande augmente d'une manière régulière \ddagger avec la teneur en VA. Le **Tableau III.1** présente les bandes caractéristiques obtenues pour l'EVA et leurs identifications. De plus, les données ont été comparées avec des travaux antérieurs [2, 3–7].

Notre étude FTIR effectuée sur le PLA pur et les mélanges PLA/EVA est représentée sur la **Figure III.4**. Les données obtenues pour le PLA sont compilées dans le **Tableau III.2** et comparées à celles des études précédentes [8-10]. Les bandes à 1181 (1043), 2981 (2854) et 3500 cm^{-1} peuvent être attribuées aux liaisons d'étirement C–O, C–H et O–H du groupe terminal du PLA ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$), respectivement. La bande d'étirement C=O est observée à 1748 cm^{-1} et les bandes à 1455 et 1384 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux flexions $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}$ -symétrique et asymétrique [8].

Pour les spectres FTIR des mélanges PLA/EVA non catalysés, les intensités de bande liées à l'EVA peuvent être observées à 1739 cm^{-1} , tandis que la bande de vibration oscillante du CH_3 (954 cm^{-1}) du de PLA $-\text{CH}_3$ symétrique de flexion (1384 cm^{-1}), et les bandes d'étirement ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 1181 cm^{-1} changent lorsque la teneur en EVA varie. Ceci peut être considéré comme une preuve d'une partie du greffage EVA/PLA. De plus, un petit épaulement à environ 1760 cm^{-1} était présent dans le cas des mélanges non catalysés. Cependant, dans ces mélanges non catalysés, aucun changement n'a été observé avec la variation de la teneur en VA. Même si quelques ouvrages [11] ont obtenu la réaction de transestérification sans catalyseur, les mélanges non catalysés produits n'ont pas montré de changements notables dus à la réaction de transestérification.

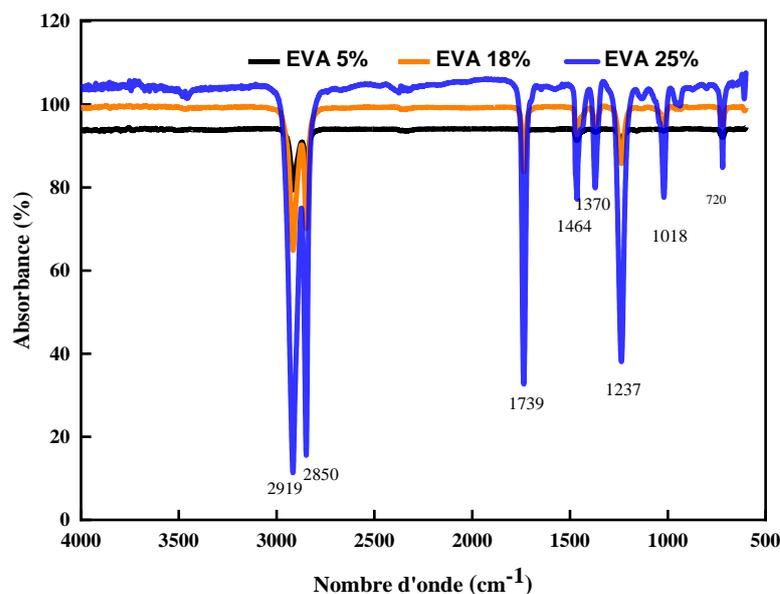


Figure III. 3. Spectres IRTF des formulations : EVA5%, EVA18% et EVA25%.

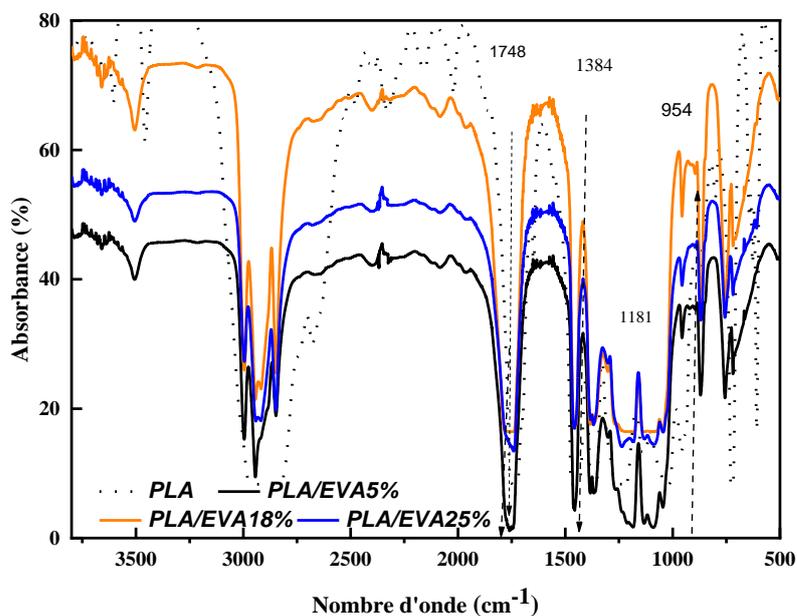


Figure III.4. Spectres IRTF de PLA et des mélanges : PLA/EVA5%, PLA/EVA18% et PLA/EVA25%.

III.2.2. Analyse structurale par FTIR des PLA, EVA et des mélanges avec catalyseur

Pour confirmer les réactions de transestérification entre PLA/EVA avec catalyseur une analyse FTIR a été menée pour les mélanges PLA/EVA catalysés. La compatibilité et

Chapitre III Effet de teneur en VA et Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

l'occurrence de la réaction de transestérification par le catalyseur d'acétylacétonate de samarium (Sm-Acac) ont été étudiés dans l'analyse FTIR.

La **Figure III.5** montre les spectres FTIR des mélanges PLA/EVA catalysés avec 0,1 ; 0,25 et 0,5 % de catalyseur Sm(Acac)₃, respectivement. On peut remarquer que la bande d'absorption à 1739 cm⁻¹ est légèrement décalée vers des nombres d'onde plus élevés et elle devient plus grande que dans les mélanges non catalysés. Ainsi, de nouveaux groupes carbonyles devraient se former à la suite de la réaction.

On suspecte que le Sm(Acac)₃ catalyse la réaction entre les groupements esters du PLA et ceux dus à l'EVA, provoquant ainsi le greffage du PLA sur les squelettes copolymères. Les mélanges avec 0,1% de Sm(Acac)₃ n'ont pas montré une grande changement dans les mélanges. Cela peut être dû à une faible quantité de catalyseur utilisé dans le mélange. Mais dans les mélanges avec 0,5 et 0,25% de catalyseur, les épaules autour de 1760 cm⁻¹ ont été trouvées plus élevées. Cela indique la formation de longues chaînes EVA-PLA par réaction d'échange d'esters. De plus, les vibrations du réseau des liaisons C–O dans le groupe ester peuvent être observées vers 1300 et 1000 cm⁻¹. Les bandes à 1237 et 1018 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'EVA alors que celle à 1043 cm⁻¹ appartient au PLA. Toutes fois, dans les mélanges catalysés avec 0,25 et 0,5%, ces bandes n'étaient pas présentes confirmant la réaction de greffage des mélanges EVA-PLA. De plus, une nouvelle bande à 1064 cm⁻¹ est observée qui indique la réaction entre les groupes ester. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les travaux de Pereira et al. [12] et Zheng et al.[13]. Il a été rapporté que la présence de ce phénomène indique la survenue de réactions de transestérification et la formation de matériau greffé homogène. Ainsi, l'analyse FTIR confirme que la réaction de transestérification catalysée par Sm-Acac a été réalisée dans des mélanges PLA/EVA

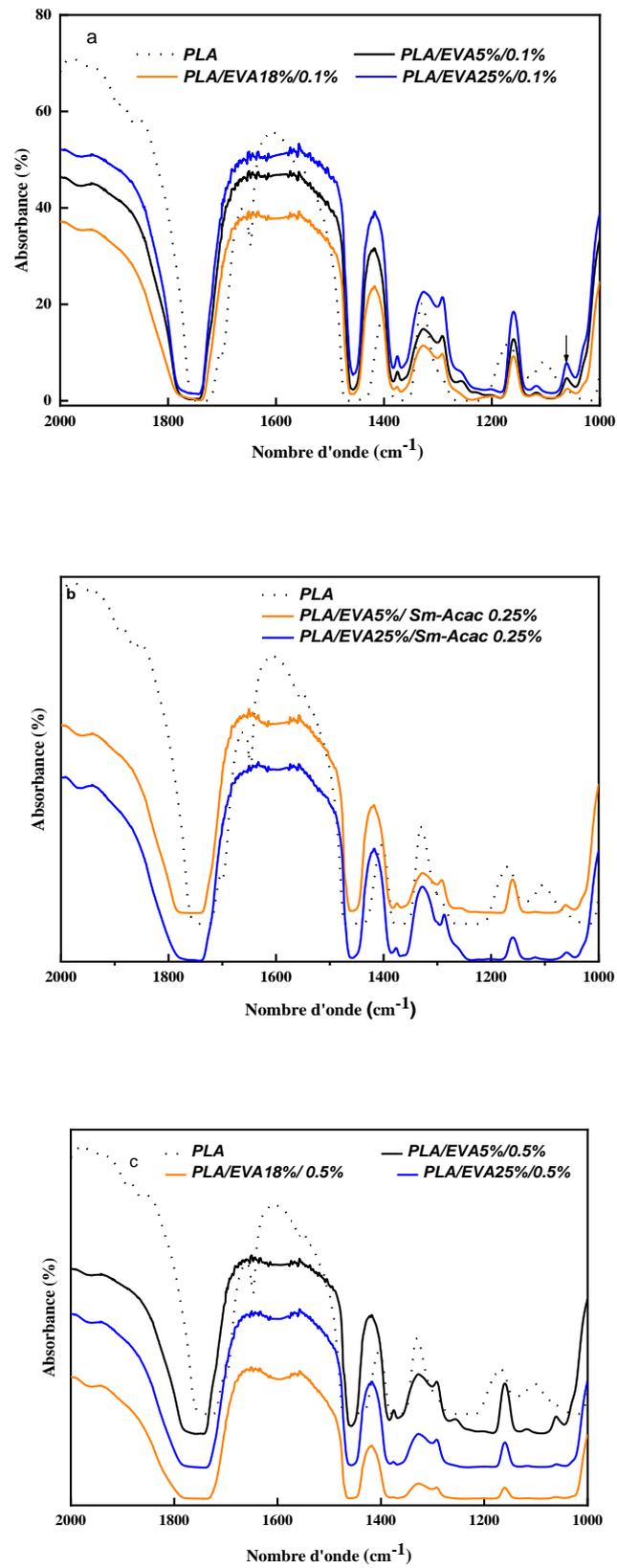


Figure III.5. Spectres ATR-IRTF des mélanges avec catalyseur PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25% : (a) 0,1, (b) 0,25, et (c) 0,5 % de Sm-Acac

Chapitre III Effet de teneur en VA et Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

Tableau III.1. Attribution des bandes d'absorption infrarouge de l'EVA et identification basée sur l'analyse des données de la littérature et des travaux en cours

Attribution	Ref. [2], cm⁻¹	Ref. [3–6], cm⁻¹	Ref. [7], cm⁻¹	Travaux en cours, cm⁻¹
C=O élongation	1734	1740	1735	1739
C–O–C élongation anti-symétrique	1234	1245	1237	1237
C–O–C élongation symétrique	1018	1025	1020	1018
C–H élongation	2915-2846	-	2852-2920	2850-2919
CH ₃ déformation asymétrique	1460	1465	1465	1464
CH ₃ déformation symétrique	1367	1370	1370	1370
–CH ₂	720	720	721	720

Tableau III.2. Attribution des bandes d'absorption infrarouge du PLA et identification basée sur l'analyse des données de la littérature et des travaux en cours

Attribution	Ref. [8], cm⁻¹	Ref. [9], cm⁻¹	Ref. [10], cm⁻¹	Travaux en cours, cm⁻¹
–OH élongation	3571	-	3502	3500
–CH– élongation	2997 (asym.), 2877 (sym.),	-	2989–2936	2981, 2854
C=O	1748	1752	1744	1748
–CH ₃	1456	1453	1448	1456
C–H	1382,1365	-	1356	1384, and 1360
–C–O–	1225	1270		
–C–O– élongation	1194, 1130, 1093	1130, 1088	1177, 1071	1043–1181
–OH	1047	-	-	957 and 872
–CH ₃	956, 921	-	-	954

III.3. Propriétés thermiques de PLA, copolymère EVA et le mélange PLA/EVA sans et avec Sm-Acac

III.3.1.1 Transition vitreuse et comportement de cristallisation sans catalyseur

Les propriétés thermiques du PLA et de l'EVA purs et de leurs mélanges sans catalyseur ont été obtenues à l'aide de la DSC. Les thermogrammes sont présentés dans les **Figures III.6-7** dans lesquels les cycles chauffage-refroidissement-chauffage sont appliqués. L'historique thermique des échantillons est éliminé lors du deuxième cycle de chauffage et il assurera un bon contact avec les pastilles DSC et on obtiendra des résultats fiables. La T_g obtenue à partir de la DSC est une mesure de la mobilité segmentaire amorphe d'un polymère semi-cristallin ou amorphe [14-20]. De plus, T_g peut être utilisée pour déterminer la compatibilité des mélanges de polymères. Dans l'analyse DSC, la T_g apparaît comme une transition progressive et en raison de la relaxation enthalpie qui se chevauche, l'analyse de la T_g à partir du signal de flux de chaleur total peut être difficile dans les instruments DSC conventionnels [21].

Les thermogrammes DSC des copolymères PLA et EVA purs sont présentés sur la **Figures III.6-7**. La T_g du PLA est observée à 62°C suivie d'un pic de cristallisation à froid avec un maximum à T_c autour de 112°C, et deux pics de fusion T_m à 170 et 175°C respectivement. Il indique la présence de deux types d'ordonnement cristallines avec différents degrés de perfection. L'enthalpie totale de fusion était de 55 J/g. Dans des études similaires, Chelghoum et al. [1], ont obtenu une T_g à 59,2°C et une T_c à 99°C. De plus, des températures de fusion ont été obtenues respectivement proches de 150,5 et 156°C. De même, Mayouf et al. [8], ont rapporté des valeurs de T_g à 61°C, T_m à 166 et 176°C, et une enthalpie totale de 62 J/g. De plus, selon les études précédentes que la cristallinité du PLA dépend de la température de traitement pour la cristallisation [7,22 ,23].

L'EVA a une T_g comprise entre -40 et -25°C. Ces résultats confirment les observations de Chen et al.[24], qui ont rapporté une T_g comprise entre -25 et -30°C, [24] Conformément aux résultats attendus, pour l'EVA pur, T_f diminue avec l'augmentation de la teneur en VA, car lorsque la teneur en VA augmente, la longueur de chaîne moyenne de l'éthylène devient plus petite et des défauts sont formés dans le réseau cristallin ce qui rend la fusion à des températures plus basses. Par ailleurs, en comparaison avec l'EVA5 et EVA18, la cristallinité de EVA25 est très faible [24]. Les résultats globaux confirment que la cristallisation de l'EVA a une relation étroite avec la teneur en VA [25].

La **Figures III.8** présente les résultats DSC des mélanges PLA/EVA non catalysés. On peut remarquer que les thermogrammes présentent deux pics pour le PLA et l'EVA. De plus,

Chapitre III Effet de teneur en VA et Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

la T_g des trois échantillons n'a pas changé après le malaxage montrant l'immiscibilité des deux polymères. La T_g des mélanges miscibles présente généralement une seule température, qui dépend des fractions massiques des composants individuels [25].

De plus, la cristallinité des phases EVA et PLA due à la compatibilité a également été analysée à partir des résultats DSC. La T_c du PLA et la T_f de l'EVA se situent autour de 100°C . Par conséquent, la fusion de l'EVA n'a pas pu être étudiée. Les valeurs T_m et T_{cc} du PLA n'ont pas été affectées ou légèrement affectées par l'ajout d'EVA. Par conséquent, le taux de cristallinité (X_c) du PLA diminue avec l'augmentation du contenu en VA. Les effets de la teneur en VA sur le comportement de cristallisation à froid du PLA peuvent être expliqués comme suit. Pendant le processus de chauffage, l'EVA fond en premier et favorise éventuellement la mobilité des segments de chaîne à l'interface entre le PLA et l'EVA, montrant le rôle du plastifiant dans la promotion de la cristallisation à froid de PLA. Le mélange PLA/EVA pur affichait une faible valeur de cristallinité pour la phase PLA, suggérant que le pic de fusion correspondant était dû à la fusion des cristaux formés par cristallisation à froid [26].

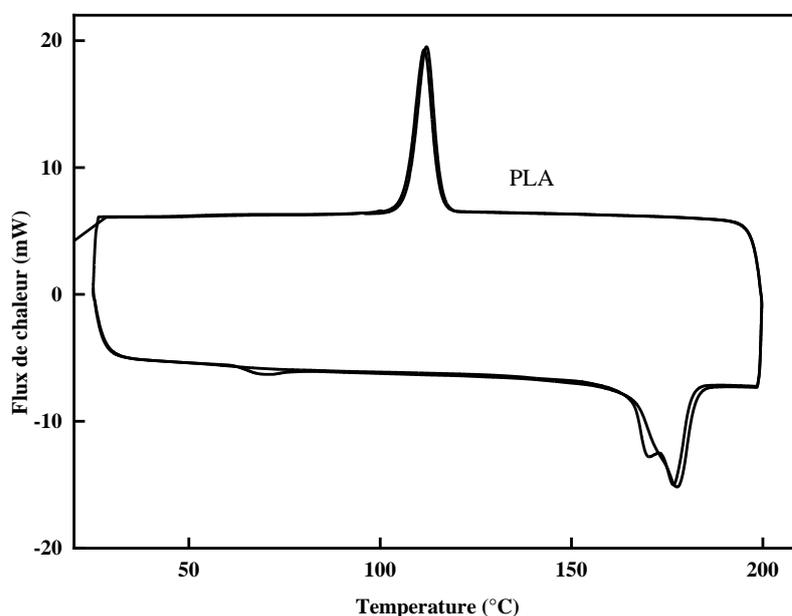


Figure III.6. Thermogrammes DSC de PLA

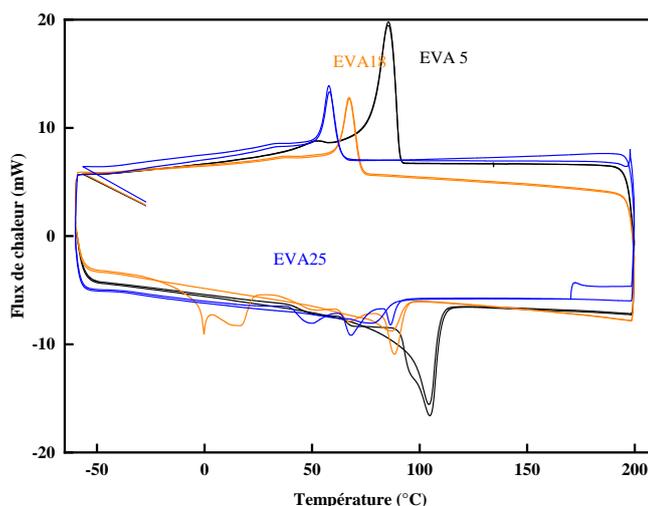


Figure III.7. Thermogrammes DSC des homopolymères EVA

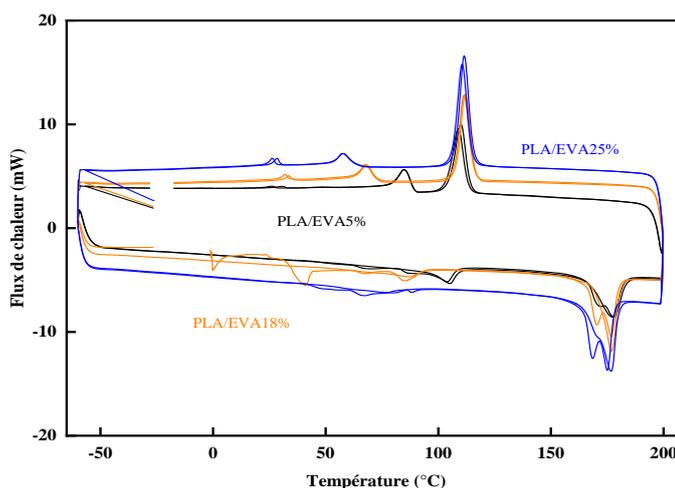


Figure III.8. Thermogrammes DSC des mélanges PLA /EVA 5%, PLA /EVA 18% et PLA /EVA25% .

III.3.1.2 Transition vitreuse et comportement de cristallisation avec catalyseur

La **Figure III.9** montre les thermogrammes DSC de mélanges PLA/EVA préparés avec 0,1 ; 0,25 et 0,5 % de catalyseur $\text{Sm}(\text{Acac})_3$. On peut remarquer que T_g , T_c et T_f pour la phase PLA dans les mélanges ont diminué avec l'incorporation de catalyseur. Confirmant ainsi l'effet plastifiant exercé sur la phase PLA. De plus, la T_g , la T_m et la T_c diminuent avec la concentration de la teneur en catalyseur et favorisent l'effet de plastification. Le Catalyseur a des effet sur la phase du PLA la T_c se deplase vers le temperature plus bass il y a une

Chapitre III Effet de teneur en VA et Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

inhibition c a d il ya retard de la cristalinite dans la phase PLA. Ces résultats sont en accord avec l'analyse FTIR et le Torque.

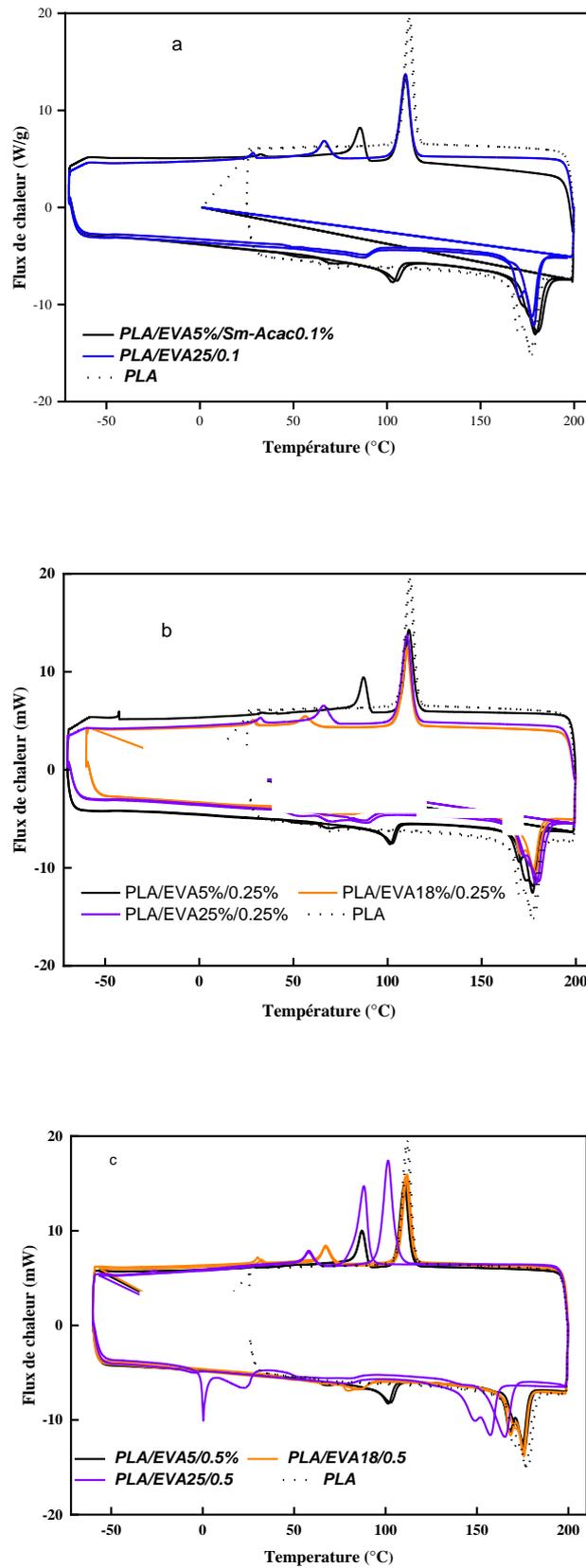


Figure.III.9. Thermogrammes DSC des mélanges : PLA/EVA5, PLA/EVA18, PLA/EVA25 préparé avec (a) 0,1, (b) 0,25 et (c) 0,5% de catalyseur.

III.3.2. Stabilité thermique

III.3.2.1 Stabilité thermique des homopolymères et copolymères PLA et EV%A et leur mélanges sans catalyseur

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour évaluer les effets de la teneur de VA dans l'EVA et pour la stabilité thermique des mélanges PLA/EVA. Les **figures III.10.a, III.10.b et III.11** décrivent, respectivement, les thermogrammes TG et DTG du PLA, de l'EVA et de leurs mélanges avec et sans catalyseur. Les valeurs de température de début de dégradation T_{d0} , de température à la vitesse maximale de dégradation T_{dmax} et de température de dégradation finale T_{df} du polymère pur et des mélanges sont illustrées dans le **Tableau III.3**

Le comportement thermique d'EVA, de PLA et des mélanges préparés PLA/EVA lorsqu'ils sont chauffés de 35 C à 600°C à une vitesse de chauffage de 10 C min⁻¹. Dans le cas de l'EVA, deux étapes de perte de poids peuvent être observées donc présente deux étapes de décomposition, Un premier autour de 300°C attribués à la décomposition des groupes acétate c'est-à-dire la libération d'acide acétique et à environ 370°C une seconde perte de poids, c'est la décomposition de la chaîne polymère éthylénique principale (liaisons C-C et C-H). Cependant le PLA a subi une dégradation en une étape, dont la température de début de décomposition était similaire à celle des groupes acétate de l'EVA [19].

Les mélanges PLA/EVA présentent une dégradation en deux étapes : la première correspondait à la dégradation des chaînes PLA et des groupes acétate du composant EVA où le premier pic observé à environ 335-395°C en raison du PLA tandis que la deuxième étape était liée à la chaîne principale du composant EVA dans le mélange, alors que le deuxième pic est peut être constatée entre 447°C et 500°C et centré autour de 465°C en raison de la dégradation de l'EVA à haute température, comme le confirme le processus de dégradation de l'EVA pur [27]. L'intensité du deuxième pic dans les mélanges augmente en raison de la forte contribution de l'EVA qui a par conséquent augmenté la stabilité thermique du PLA [27-29].

a

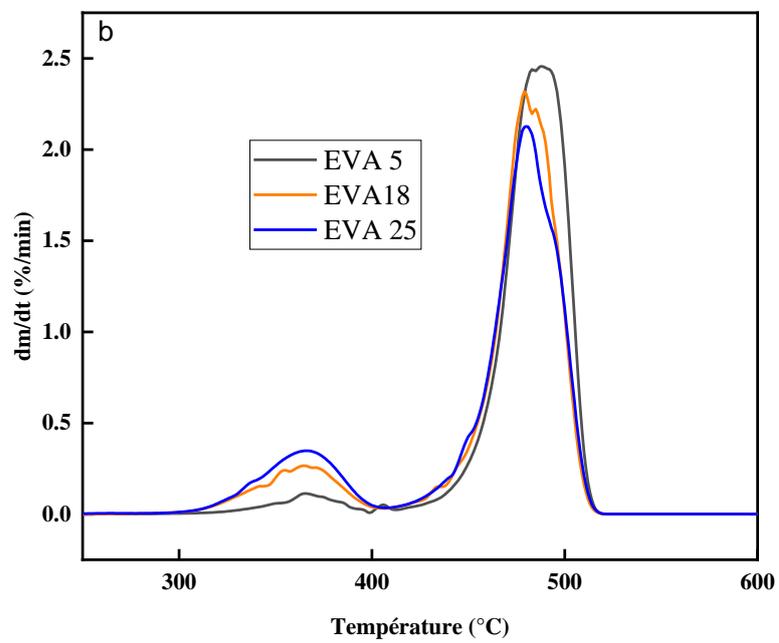
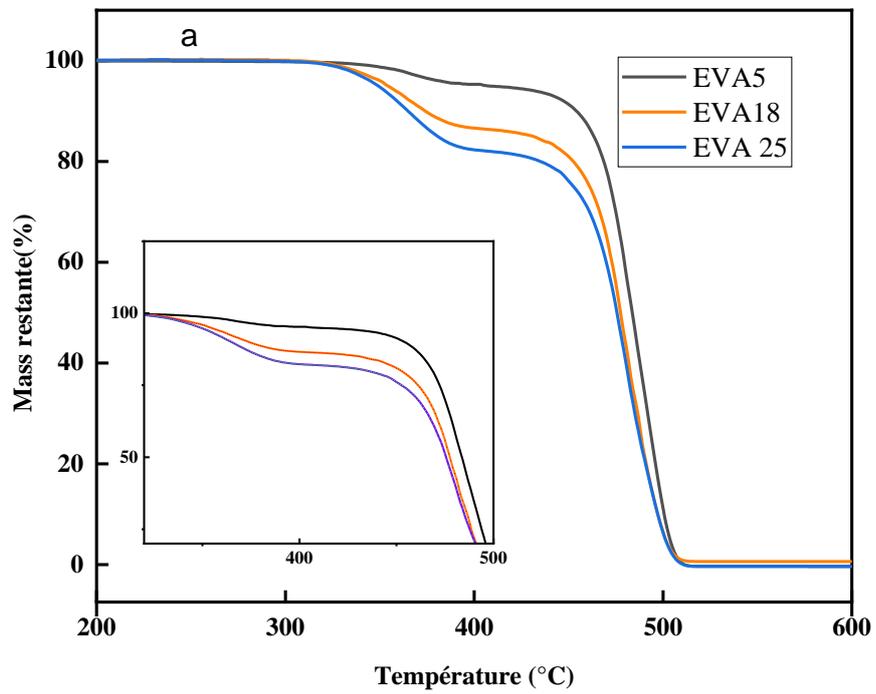


Figure III.10.a : Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG de l'EVA

b

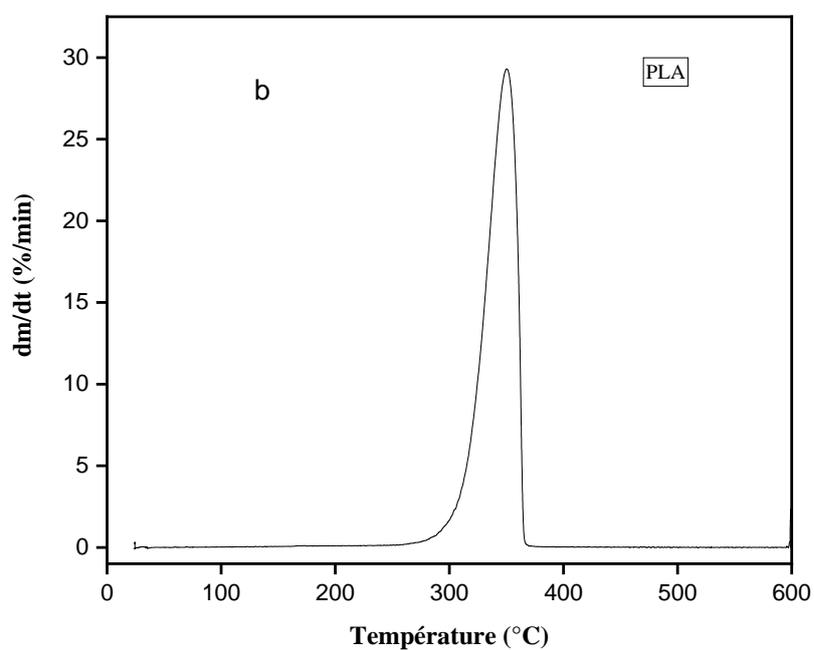
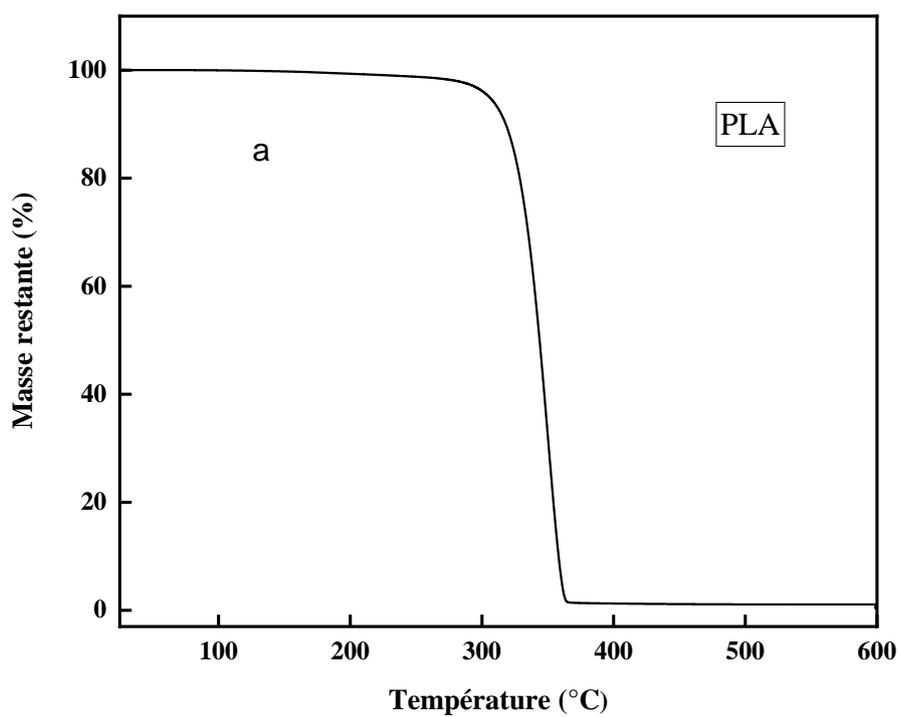


Figure III.10.b : Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG du PLA

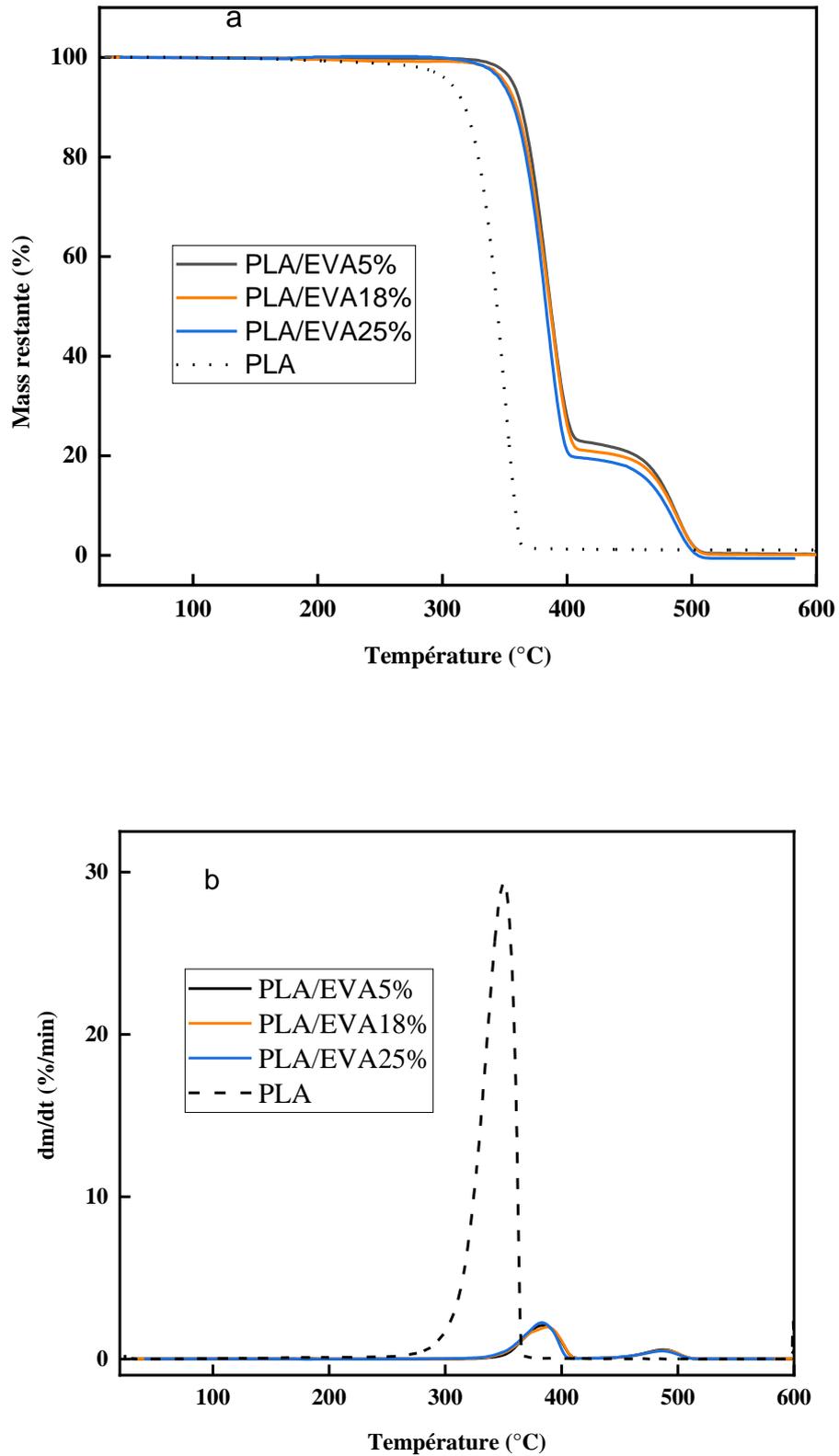


Figure III.11. Thermogrammes : (a) TG et (b) DTG des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25%.

Chapitre III Effet de teneur en VA et Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

Tableau III.3. Paramètres de dégradation du PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18% et PLA/EVA25% déterminés à partir de l'analyse ATG.

	PLA	EVA			PLA/EVA		
Taux de VA		5	18	25	5	18	25
Paramètre	Première étape de décomposition						
T _{d0} (°C)	295	298	317	332	335	346	356
T _{dmax} (°C)	368	373	369	368	382	383	387
T _{df} (°C)	388	386	376	379	399	400	395
	Deuxième étape de décomposition						
T _{d0} (°C)	-	396	448	446	447	444	453
T _{dmax} (°C)	-	487	480	479	486	488	488
T _{df} (°C)	-	508	508	506	506	504	499

III.3.2.2 Stabilité thermique des mélanges PLA/EVA avec catalyseur

La **Figure.III.12.** représente, respectivement, les thermogrammes TG et DTG des homopolymères PLA et de leurs mélanges après l'incorporation de 0.1; 0,25 et 0.5 % de Sm-Acac. Le catalyseur affecte notamment la stabilité thermique du PLA et de l'EVA dont les paramètres de décomposition se déplacent vers des températures plus basses. En conséquence, la stabilité thermique des mélanges PLA/EVA/Sm-Acac diminue également et leurs paramètres de décomposition sont nettement inférieurs à ceux des mélanges purs. Les mélanges catalysés présentent une stabilité thermique plus élevée que celle du PLA mais a 0.1% et 0.25%. Avec 0.5 % de catalyseur diminution de la stabilité thermique des mélanges si inférieure à celle des mélanges et du PLA pur. Sa confirme les résultats de DSC ou observe la diminution de la température de fusion de la phase PLA dans les mélanges. Les paramètres de dégradation des mélanges catalysés sont reportés dans le **tableau III.4**

a

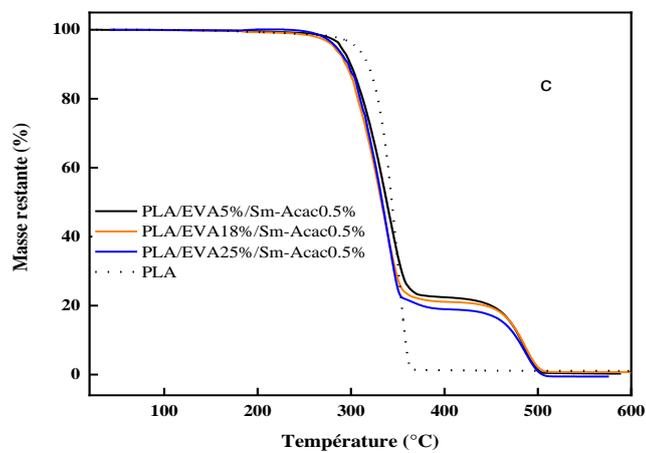
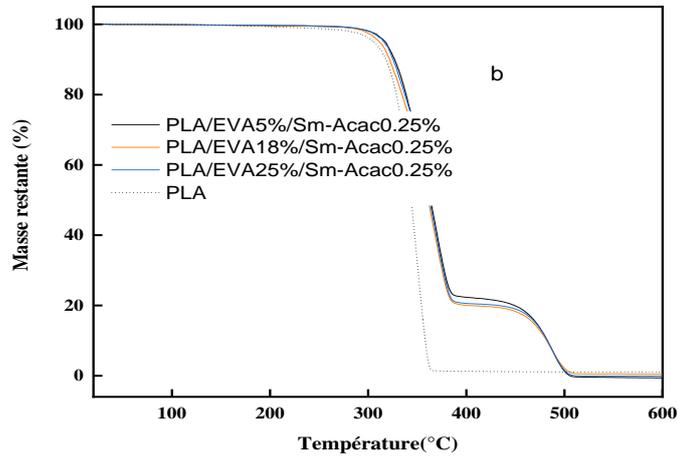
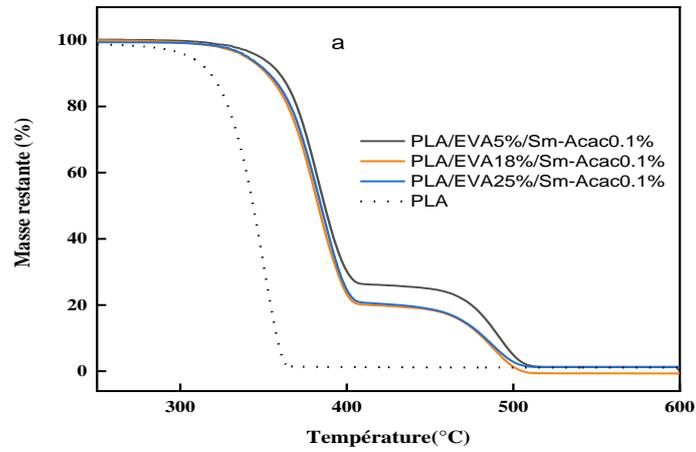


Figure III- 12-a : Courbes TG du PLA et des mélanges PLA/EVA 5 ; 18 et 25% en VA
a : Sm-Acac 0.1% ; b : Sm-Acac 0.25% ; c : Sm-Acac 0.5%

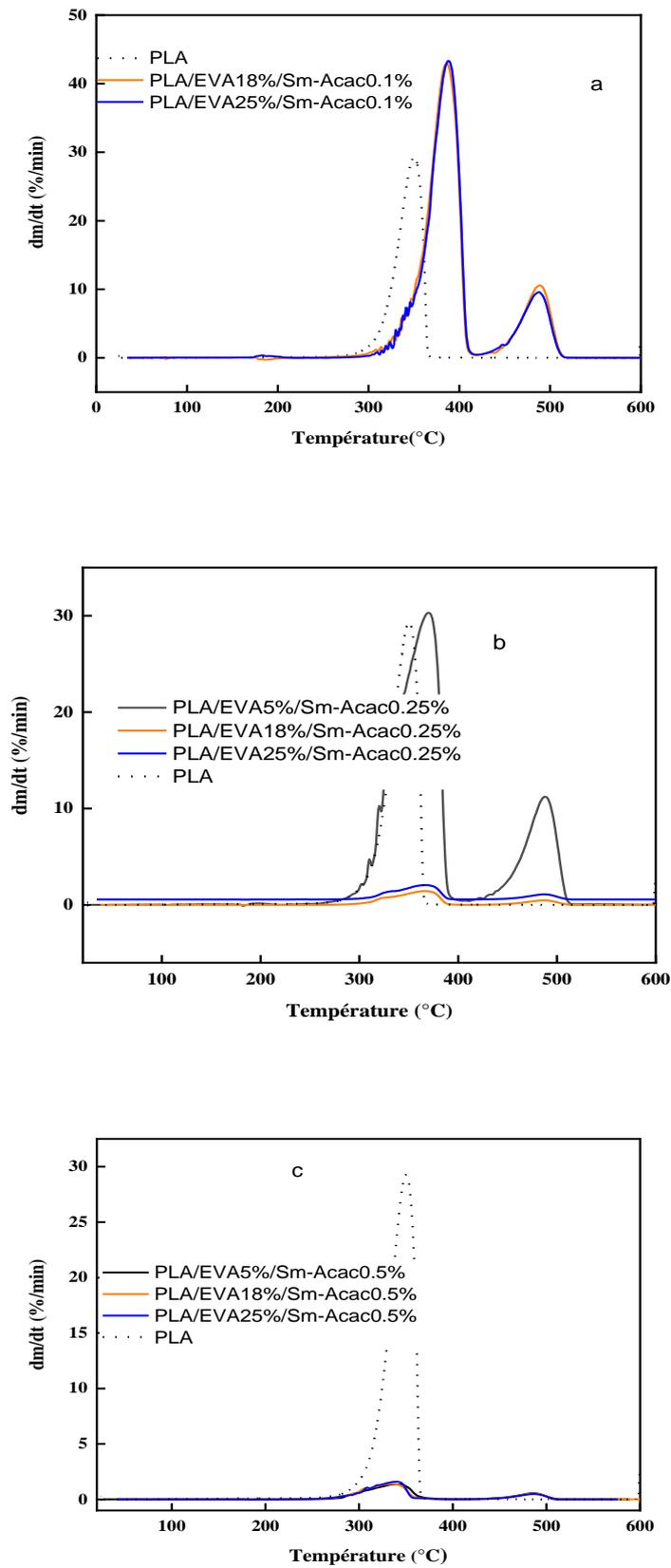


Figure III-12-b : Courbes DTG du PLA et des mélanges PLA/EVA 5 ; 18 et 25% en VA

a : Sm-Acac 0.1% ; b : Sm-Acac 0.25% ; c : Sm-Acac 0.5 %

Tableau III.4. Paramètres de dégradation du PLA et EVA 5, 18, 25 % déterminés à partir de l'analyse ATG.

	PLA/EVA			PLA/EVA			PLA/EVA		
VA	5	18	25	5	18	25	5	18	25
Sm-Acac	0.1			0.25			0.5		
Paramètre	Première étape de décomposition								
T _{d0} (°C)	345	328	329	303	292	294	268	258	254
T _{dmax} (°C)	380	386	387	370	366	366	338	334	339
T _{df} (°C)	394	389	402	382	381	380	357	351	351
	Deuxième étape de décomposition								
T _{d0} (°C)	408	415	417	399	394	393	376	383	376
T _{dmax} (°C)	444	444	452	440	437	444	429	415	423
T _{df} (°C)	500	488	487	487	488	487	486	487	487

III.4. Analyse par Diffraction des rayons X

III.4.1.1 Analyse de la microstructure des formulations PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur

Les diffractogrammes DRX du PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA sont représentés sur les **Figures III.13-14 15**, respectivement. Le diffractogramme du PLA révèle que c'est un matériau semi-cristallin caractérisé par un pic de diffraction assez intense autour de $2\theta = 16^\circ$ correspondant au réseau cristallin (110). D'autres pics de plus faibles intensités sont aussi observés. Toutes ces réflexions impliquent la coexistence de pics de diffraction caractéristiques pour les structures stéréocomplexes et homocristallites qui sont cohérentes avec les structures trigonales et pseudo-orthorhombiques du PLA [30-32]. Le PLA peut être cristallisé à partir de la masse fondue en tant que maille unitaire orthorhombique. Le PLA pur est généralement formé à partir du type hélice 103. Le PLA peut former deux types de cristaux, selon les conditions de cristallisation. Ce sont la forme α avec une forme hélicoïdale 103 et la forme β avec une forme en spirale 3[33-37].

Selon les diffractogramme représentés sur **la Figures III.14**. Il est montré que, tous les copolymères EVA ont deux pics de diffraction perceptibles autour de 21,5, 23,9 du polyéthylène et polyvinyle acétate respectivement. La présence de ces plans cristallographiques diffractifs caractéristiques indiquent clairement que tous les copolymères EVA ont une structure de maille orthorhombique à l'origine [38].

Chapitre III Effet de teneur en VA et Sm-Acac sur les propriétés du mélange PLA/EVA

L'intensité des pics cristallins du PLA diminue à mesure que le taux d'EVA augmente. Cette variation de la hauteur des pics pourrait être due à la variation de la taille moyenne des sphérolites ou de leur distribution, de la déformation aux limites des sphérolites ou tout ordre à longue distance induit dans la structure par la dispersion des domaines EVA dans la matrice PLA. De ce fait, l'élastomère EVA pourrait influencer la structure cristalline du PLA et agit comme agent de nucléation pour les sphérolites PLA. Un comportement similaire a été rapporté par divers chercheurs [39 ,40].

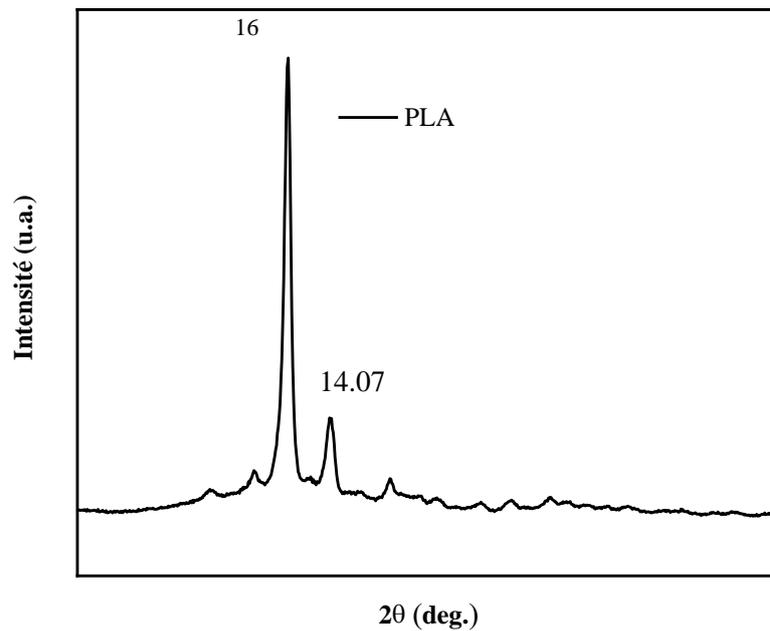


Figure III.13. Diffractogrammes RX du PLA

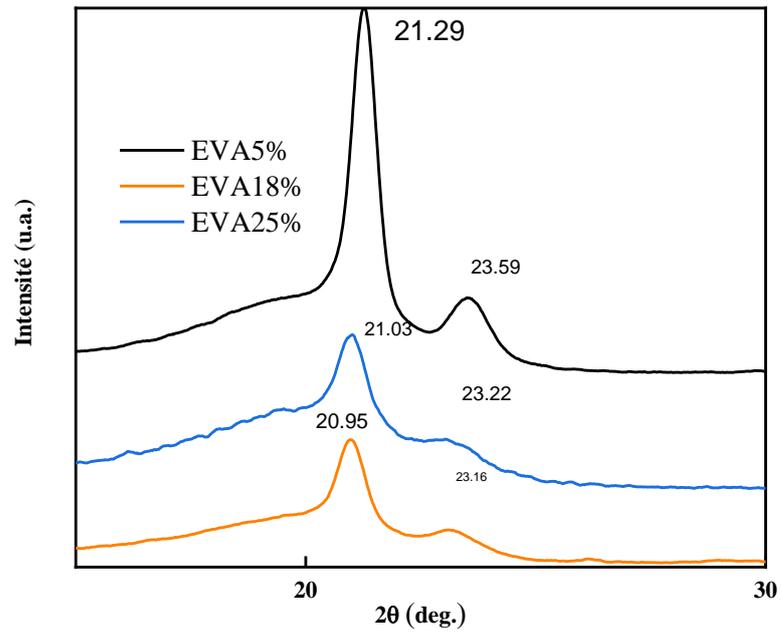


Figure III.14. Diffractogrammes RX du EVA

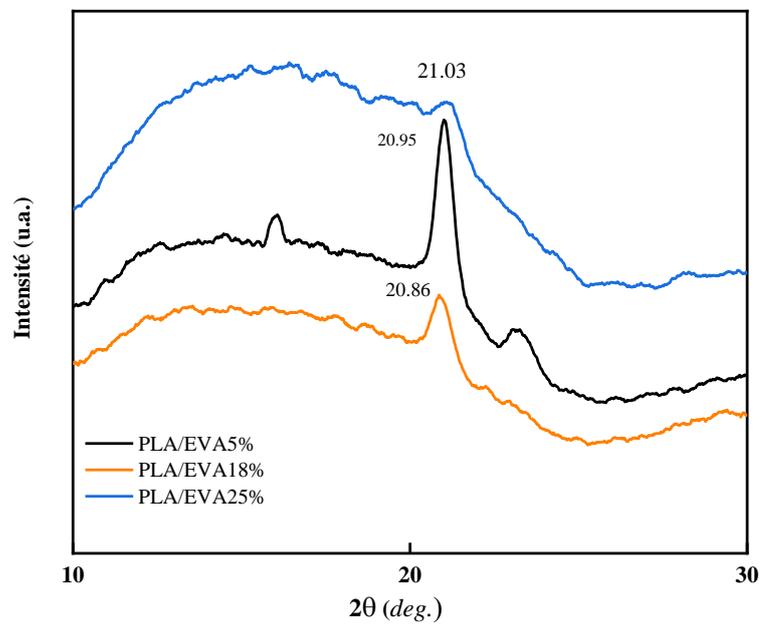


Figure III.15. Diffractogrammes des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25%.

III.4.1.2 Analyse de la microstructure des mélanges PLA/EVA avec catalyseur

Avec La présence de catalyseur de PIA/EVA18/Sm-Acac0.25 on remarque il y a une apparition de trois pic le première pic correspond à la phase PLA et les autre pic correspond a la phase de l'EVA séparation de phase

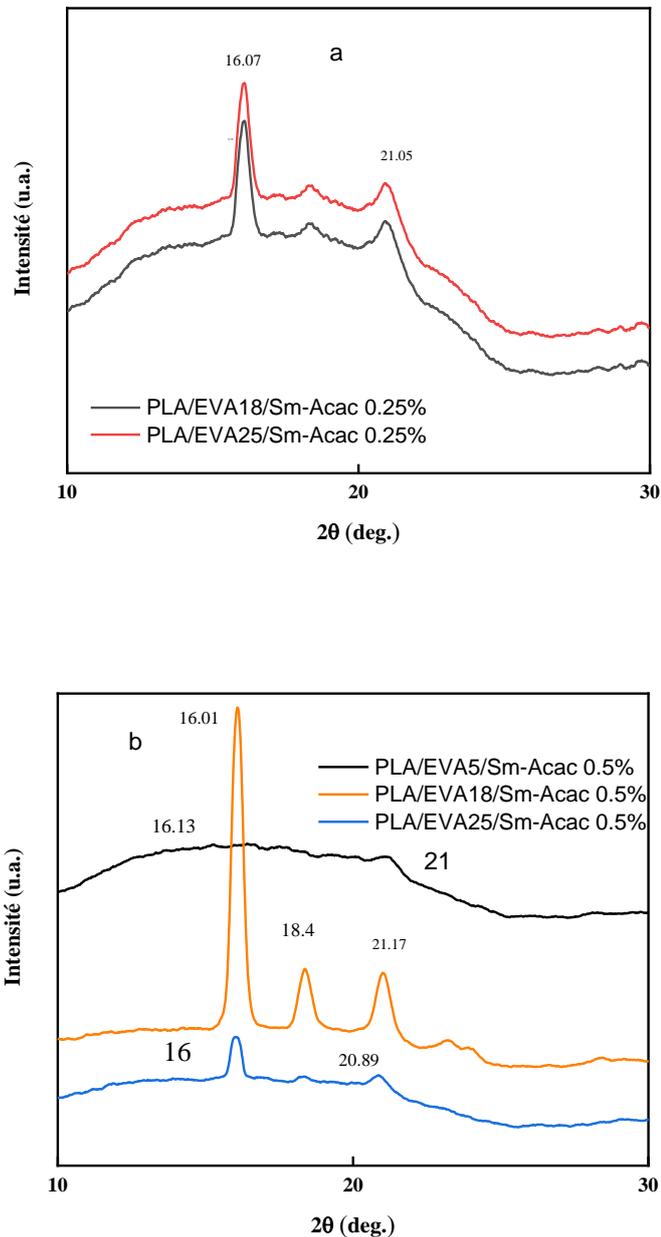


Figure III.16. Diffractogrammes des mélanges PLA/EVA5/Sm-Acac, PLA/EVA18% Sm-Acac, PLA/EVA25% / Sm-Acac (a) 0.25 et (b) 0.5 catalyseur

III.4.2.1 Analyse morphologique des formulations PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur

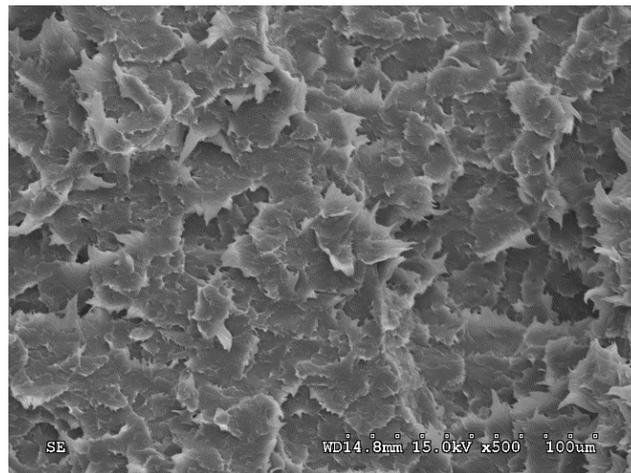
Les observations morphologiques par microscopie électronique ont été effectuées sur les surfaces de fracture des éprouvettes de PLA et des mélanges PLA/EVA, les micrographies obtenues sont illustrées sur la **Figure III.17**.

On remarque le changement de la morphologie du PLA **Figure III.17 a** d'une topographie d'un matériau typiquement fragile, formée de pointes aiguës et irrégulières [40-41]. À une autre stratifiée caractérisée par une diminution importante des discontinuités et des microfissures

L'évolution de la morphologie des mélanges PLA/EVA en fonction de la composition, sans catalyseur Sm-Acac est décrite par les micrographies des surfaces cryofracturées données par la figure III.17. Les micrographies b, c et d montrant, respectivement, la morphologie des mélanges PLA/EVA5%, PLA/EVA18%, PLA/EVA25%, préparés sans catalyseur présentent des domaines sphériques sous formes de gouttelettes de la phase dispersée EVA réparties dans la matrice PLA. L'interface entre les domaines des deux polymères révèle l'existence de vides attribués à la faible adhésion entre les deux phases du mélange immiscible.

Le mélange PLA/EVA affichait une morphologie à phases séparées grossières avec une morphologie non uniforme et grande taille de particule EVA dispersée dans la matrice PLA. Certaines cavitations sont également apparues autour des particules suggérant une mauvaise adhérence interfaciale [42-43].

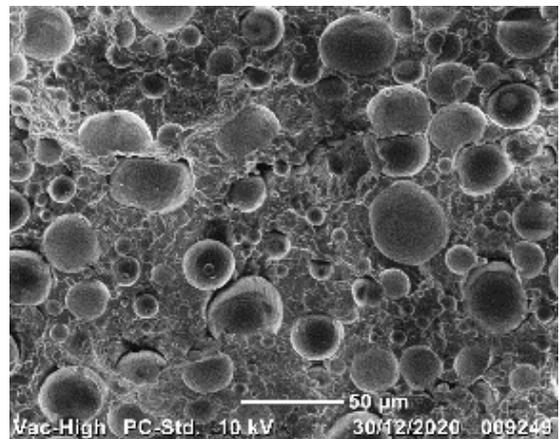
PLA



(b) PLA/EVA5%



(c) PLA/EVA18%



(d) PLA/EVA25%

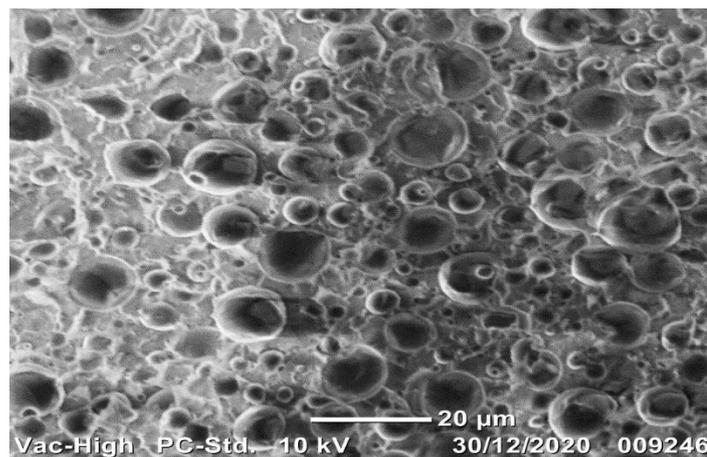
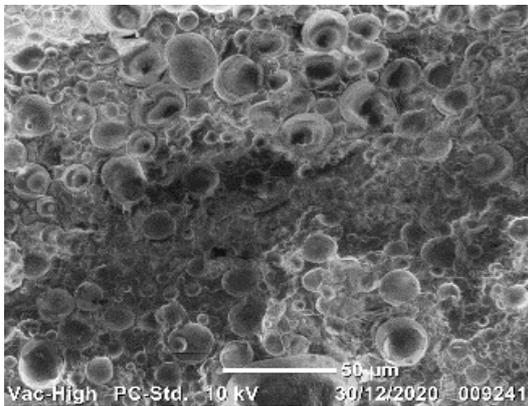


Figure III.17. Micrographies électroniques du : (a) PLA, (b) PLA/EVA5%, (c) PLA/EVA18% et (d) PLA/EVA25%.

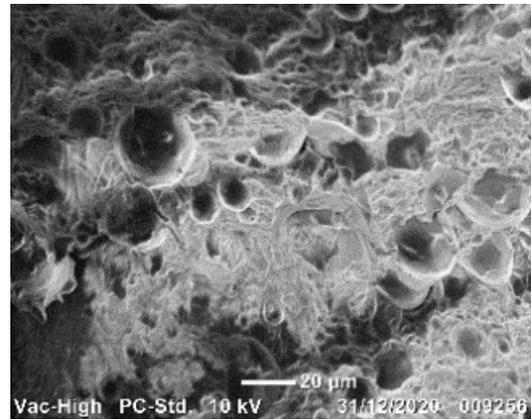
III.4.2.2 Analyse morphologique des mélanges PLA/EVA avec catalyseur

La compatibilité avec Sm-Acac a donné des résultats plus fins mais à 0.1% de catalyseur toujours une dispersion hétérogène de l'EVA dans la matrice PLA avec quelques nodules indiquant que l'adhérence interfaciale n'était pas efficace probablement en raison de la faible quantité de ce composé utilisé dans ce mélange. De plus, la grande affinité de ce composé vers la phase PLA contribue à son confinement dans la phase PLA, diminuant le risque d'atteindre l'interface. L'utilisation Sm-Acac a permis d'obtenir une morphologie plus homogène, suggérant une compatibilité efficace. Le meilleur résultat a été observé en utilisant un taux de catalyseur supérieur à 0,1%. Dans ce cas, les particules dispersées d'EVA étaient uniformément réparties à l'intérieur de la matrice.

PLA/EVA5% /0.5%Sm-Acac



PLA /EVA18%/0.5% Sm-Acac



PLA /EVA25%/0.5 %Sm-Acac

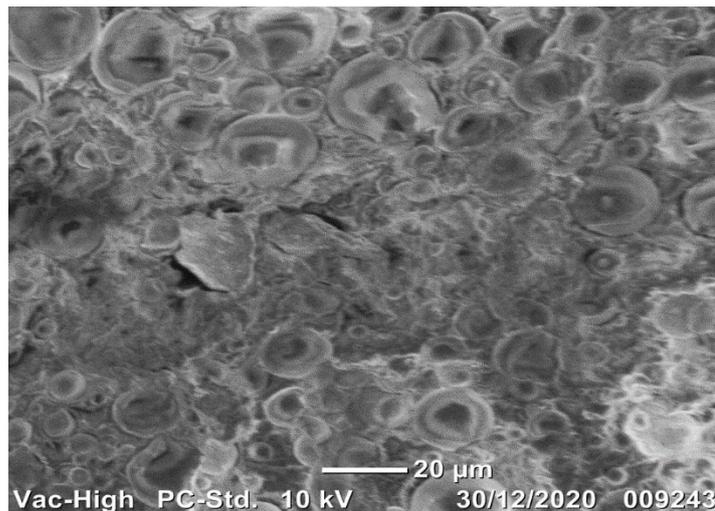


Figure III. 18. Micrographies électroniques des mélanges PLA/EVA/Sm-Acac

III.5. Propriétés mécaniques

III.5.1.1 Résistance au choc des mélanges PLA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur

La Figure III.19 montre le comportement à l'impact des mélanges PLA/EVA (70/30) en fonction de la teneur en VA des copolymères EVA. Le PLA présente une valeur de résilience égale à 7 kJ/m², Pour les faibles teneurs en VA, l'EVA à une mauvaise compatibilité avec le PLA, résultant en une faible adhérence interfaciale et de grandes tailles de particules. En conséquence, les mélanges PLA/EVA (70/30) avec une faible teneur en VA ont un comportement cassant. La ténacité des mélanges atteint un maximum avec l'augmentation de la teneur en VA des copolymères EVA. La compatibilité entre EVA et PLA est telle qu'une séparation de phases suffisante est obtenue avec une adhérence interfaciale requise pour une ténacité efficace de l'élastomère [43-46]. Parallèlement, la résistance aux chocs des mélanges PLA/EVA (70/30) il ne ya pas amélioration dans la résistance au choc à cause d'incompatibilité entre les deux polymères l'effet caoutchoutique se révèle pas pour cela les éprouvette son casse facilement.

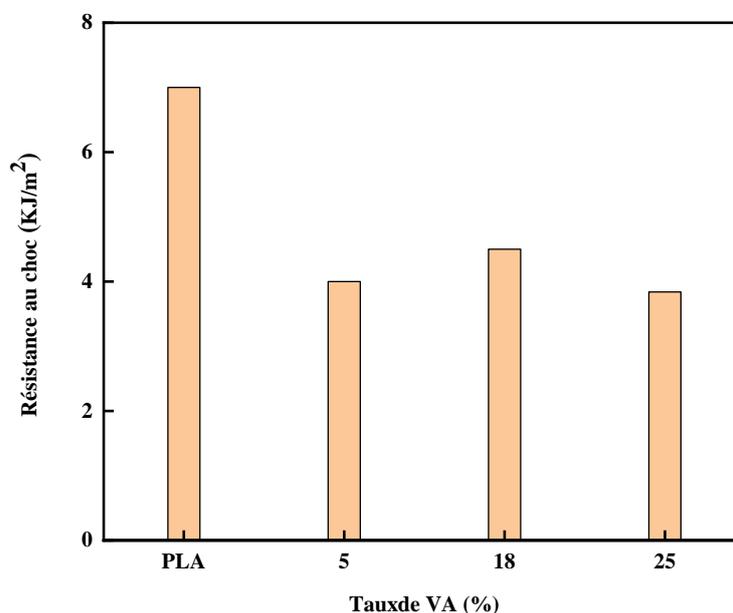


Figure III.19. Variations de la résistance au choc des mélanges PLA/EVA% en fonction de taux VA.

III.5.1.2 Résistance au choc des mélanges PLA/EVA avec catalyseur

La **Figure III.20** montre l'évolution de la résistance au choc pour les formulations PLA/EVA/Sm-Acac en fonction de la concentration de Sm-Acac. Après l'ajout de catalyseur avec 0.1% et 0.25% de catalyseur on observe augmentation de la résistance au choc et les formulations PLA/EVA25%/Sm-Acac0.25% révèlent un maximum évident de la résistance au choc qui atteint des valeurs de 12 kJ/m². Montre qu'il y a une Comptabilisation dans les mélanges avec 0.25% catalyseur. Avec 0.5% diminué des résistances au choc il ya un exe de catalyseur. D'une manière générale avec 0.5%de catalyseur confirme les resulta de DSC et ATG .

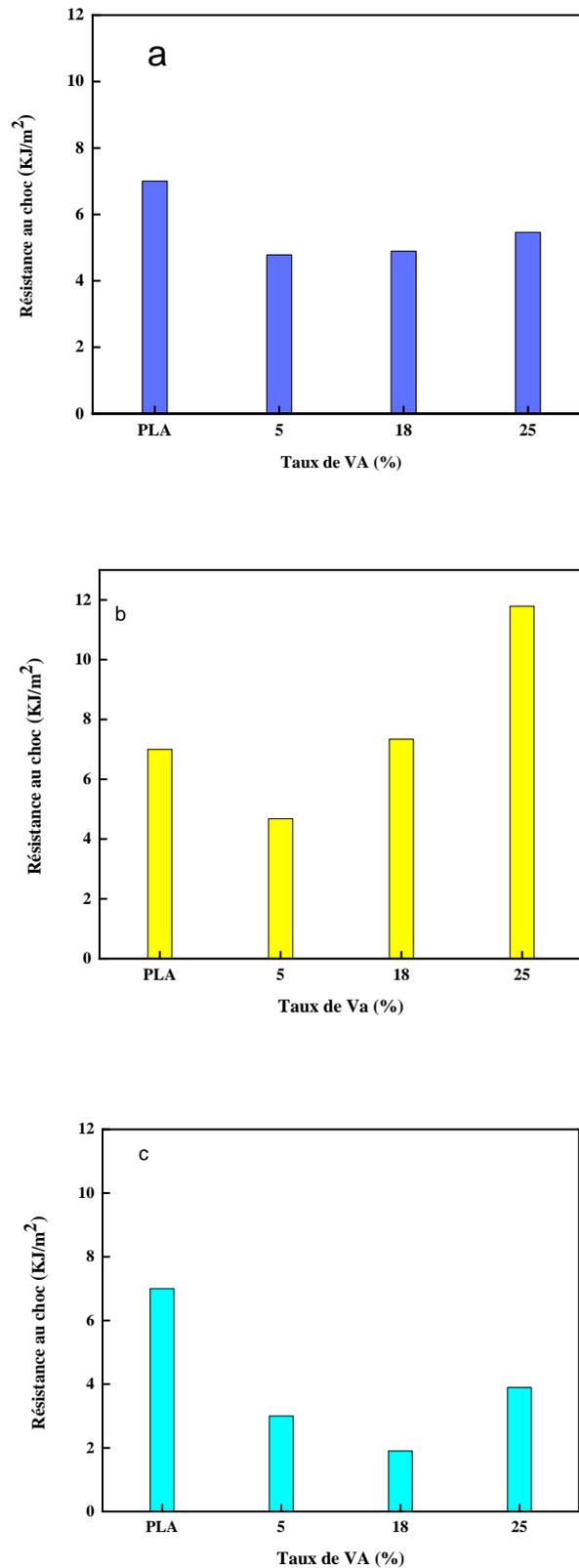


Figure III.20. Variations de la résistance au choc des formulations en fonction du taux de VA. a) PLA/EVA/Sm-Acac 0.1%, (b) PLA/EVA/Sm-Acac 0.25%, (c) PLA/EVA/Sm-Acac 0.5%.

III.5.2. Essai de traction

III.5.2.1. Propriétés en traction de copolymère EVA et des mélanges PLA/EVA sans catalyseur Sm-Acac

La résistance à la traction du PLA, EVA et des mélanges PLA/EVA avec et sans catalyseur sont résumés dans les **Figures. 21 et 22**.

Étant donné que le PLA ayant des caractéristiques fragiles, il présente une résistance à la traction plus élevée (contrainte) et un allongement à la rupture plus faible.

Pour l'EVA, les propriétés mécaniques dépendent fortement de la teneur en VA. A faible teneur en vinyle Acétate, EVA a un allongement à la rupture plu faible et une résistance à la traction plus élevée. Les valeurs de la résistance à la traction ont diminué de 7,4 MPa pour EVA5 à 4,3 MPa pour EVA18 et un minimum de 2,5 MPa a été enregistré pour EVA25. Cela peut être dû à la cristallinité plus élevée de EVA avec une teneur en VA plus faible qui produit la résistance mécanique. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de la DSC.

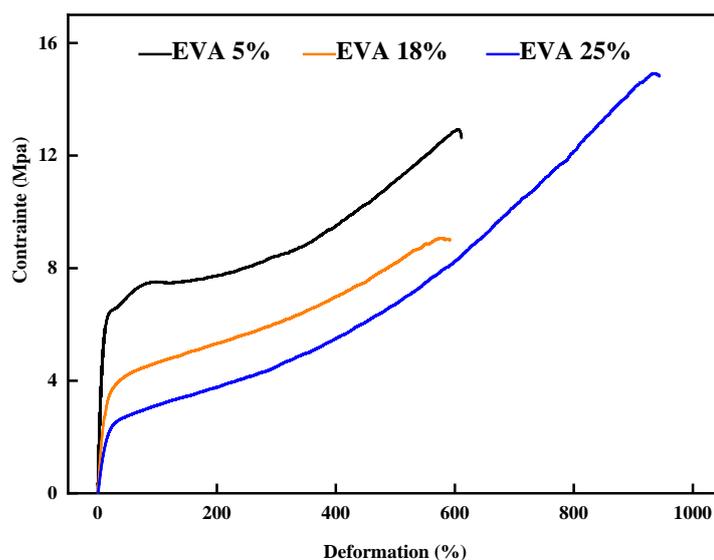


Figure III.21 : Variations des **Propriétés en traction** de copolymère EVA

Figure III.22 représente également les mélanges PLA/EVA (70/30). La résistance à la traction a diminué et l'allongement à la rupture a augmenté par rapport au PLA pur. Des résultats similaires sont rapportés par Zhang et al. [51]. La dépendance de la résistance à la traction en fonction de la teneur du VA a été examinée. En comparaison aux mélanges PLA avec l'EVA5 et l'EVA 18 le PLA/EVA25 a montré une résistance à la traction la plus élevée. Cela montre que l'interaction de PLA et l'EVA25 est plus importante en comparaison avec les

deux autres mélanges. Cependant, il y a peu de fluctuation qui sont notés pour les mélanges PLA / EVA18,-qui peuvent être dues aux morphologies de phase et à l'interaction interfaciale qui ont altéré le comportement mécanique des mélanges. Des observations similaires sont également rapportées par Li et al. [52]. Pour les mélanges PLA / EVA avec quatre différents taux EVA de 7.5, 18, 28, et 40 %.

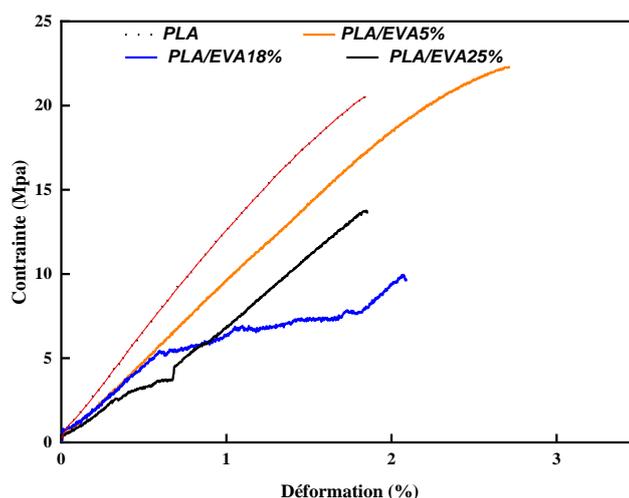


Figure III.22 : Variations des **Propriétés en traction** de copolymère EVA et de mélange PLA/EVA en fonction du taux de VA.

III.5.2.2. Propriétés en traction de copolymère EVA et des mélanges PLA/EVA avec catalyseur Sm-Acac

Dans cette suivante, l'effet du catalyseur a été étudié. Les résultats montrent que la résistance à la traction des mélanges PLA/EVA ont été améliorés avec l'introduction du catalyseur $\text{Sm}(\text{Acac})_3$ **Figure III.23**. Cela est dû à l'amélioration de la compatibilité entre les composants EVA et PLA.

En outre, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture augmentent avec la teneur du catalyseur voir **Figure III.24**. En comparaison aux mélanges PLA/EVA sans catalyseur, le mélange à 0,25% de catalyseur a enregistré une légère augmentation de la résistance à la traction alors que le mélange à 0,5% a montré résistance à la traction la plus élevée 23,5 MPa. Ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par la DSC. Le catalyseur a amélioré la cristallinité des mélanges contribuant ainsi à l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges. Ces résultats sont également en accord avec les études FTIR.

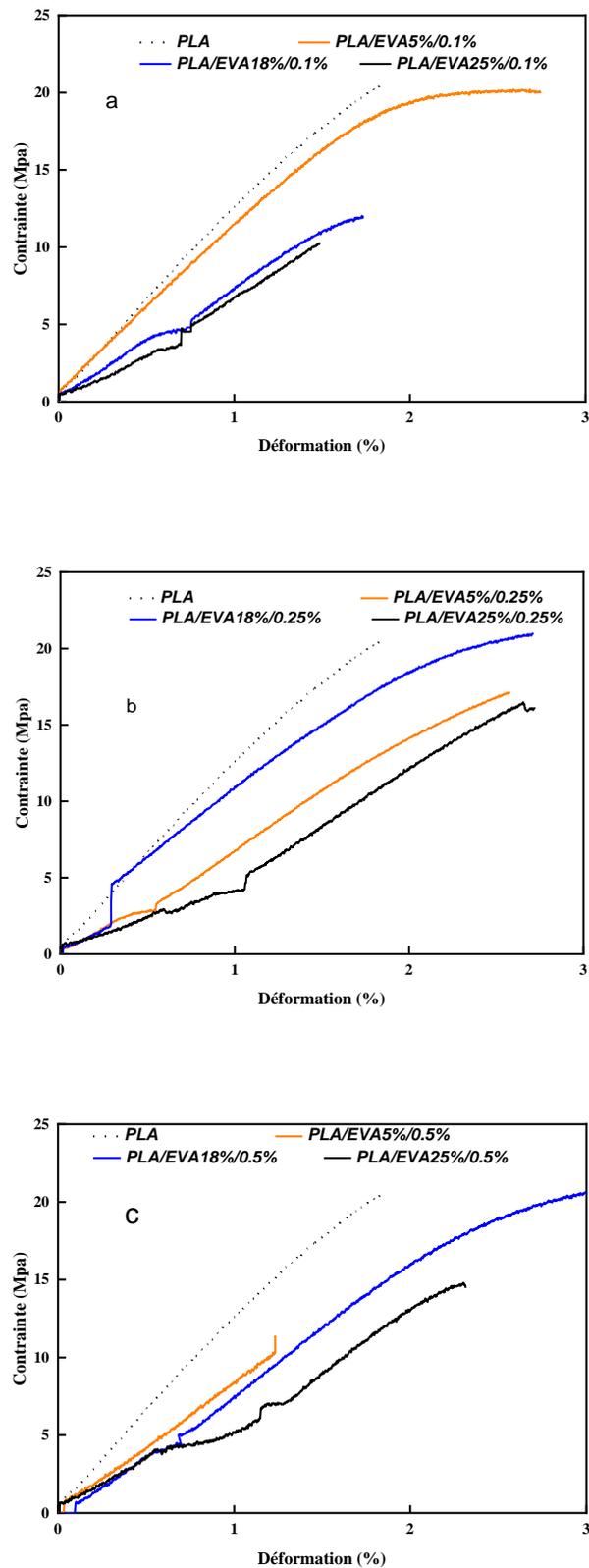


Figure III.23: Variations des Propriétés en traction des de mélanges PLA/EVA%/Sm-Acac en fonction du taux de VA avec catalyseur Sm-Acac (a) PLA/EVA/0.1%, (b) PLA/EVA/0,25%,(c) PLA/EVA/0.5%

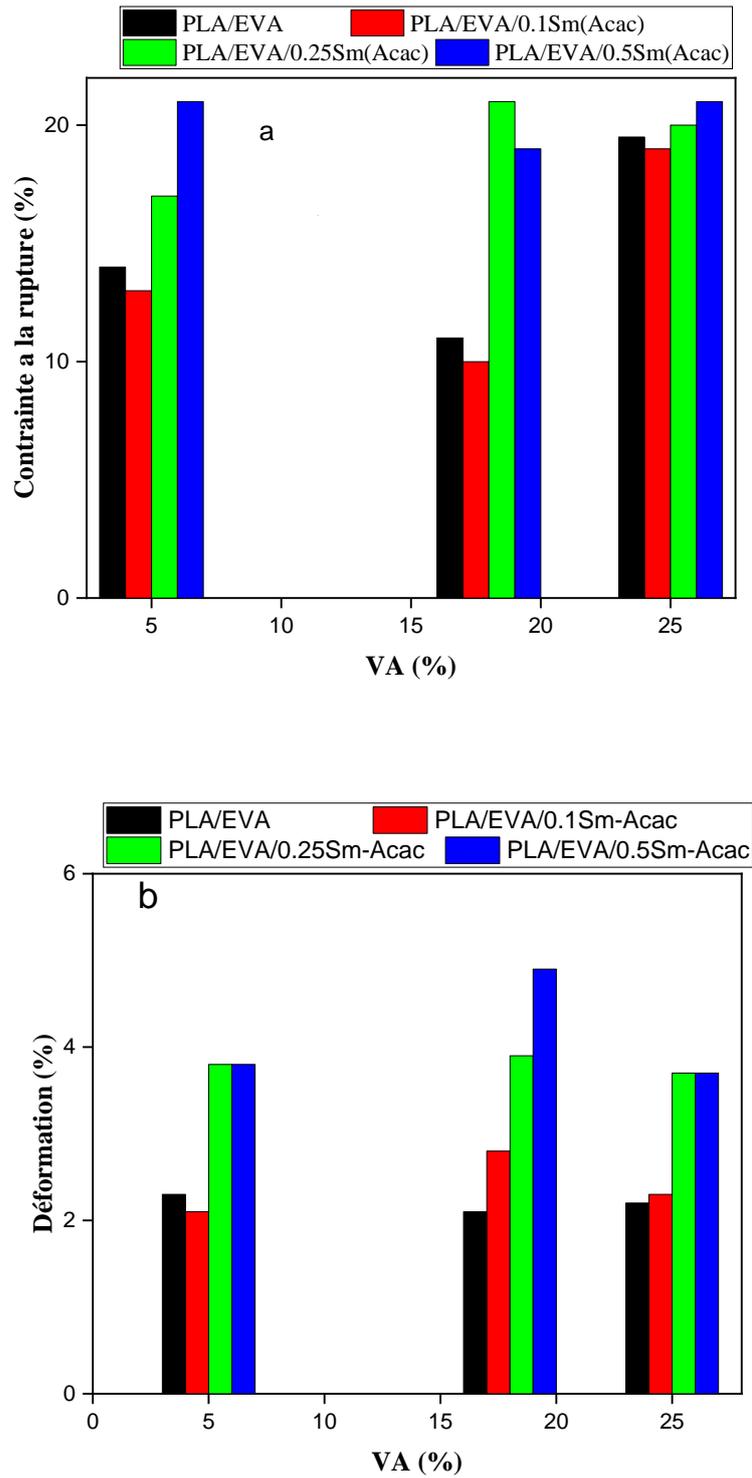


Figure III.24. : Dépendance de (a)contrainte à la rupture et (b) déformation des mélanges : EVA/PLA, EVA/PLA/0.1Sm(Acac)₃,EVA/PLA/0,25Sm(Acac)₃,EVA/PLA/0,5Sm(Acac)₃ à différents teneurs en VA.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N. Chelghoum, M. Guessoum, M. Fois, and N. Haddaoui. Contribution of catalytic transesterification reactions to the compatibilization of poly (lactic acid)/polycarbonate blends: thermal, morphological and viscoelastic characterization. *Journal of Polymers and the Environment*, vol 26, 342-354, (2018).
- [2] M.I. Babaghayou, A-H.I. Mourad, and N. Cherunurakal. In Proceedings of “Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)”, Dubai, 1–3, (2020).
- [3] D. Zhang, H. Liang, J. Bu, L. Xiong, S. Huang, D.D. Zhang, H.B. Liang, J. Bu, L. Xiong, and S. M. Huang. UV curable soybean-oil hybrid systems based on thiol-acrylate and thiol-ene-acrylate chemistry. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 132(24), 42095, (2015).
- [4] L. Bellamy. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*. Springer Science & Business Media, the Netherlands, (2013).
- [5] L. Zhang, L.R. Kucera, S. Ummadisetty, J.R. Nykaza, Y.A. Elabd, R.F. Storey, K.A. Cavicchi, and R.A. Weiss. Supramolecular multiblock polystyrene–polyisobutylene copolymers via ionic interactions. *Macromolecules*, vol 47(13), 4387-4396, (2014).
- [6] J. Glikman, R. Arnaud, J. Lemaire, and H. Seiner. *Chemical physics*, vol 188, 987, (1987).
- [7] J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A.J. Domb. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly (L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules*, vol 41(4), 1352-1357, (2008).
- [8] I. Mayouf, M. Guessoum, M. Fuensanta, and J.M. Martín Martínez. Appraisal of ϵ -caprolactam and trimellitic anhydride potential as novel chain extenders for poly (lactic acid). *Polymer Engineering & Science*, vol 60(5), 944-955, (2020).
- [9] J.R. Rocca-Smith, T. Arbowiak, E. Marcuzzo, A. Sensidoni, F. Piasente, D. Champion, and F. Debeaufort. Impact of corona treatment on PLA film properties. *Polymer Degradation and Stability*, vol 132, 109-116, (2016).
- [10] A.H. Mohsen and N.A. Ali. Mechanical, color and barrier, properties of biodegradable nanocomposites polylactic acid/nanoclay. *Journal Bioremediat. Biodegrad*, vol 9(6), 455, (2018).

- [11] G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert. Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly (lactic acid) s. *Polymer*, vol 39(2), 267-273, (1998).
- [12] E.C.L. Pereira, J.M.F. da Silva, R.B. Jesus, B.G. Soares, and S. Livi. Bronsted acidic ionic liquids: new transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. *European Polymer Journal*, vol 97, 104-111, (2017).
- [13] W. Zheng, Z. Qi, and F. Wang. Studies on the transesterification of polycarbonate/poly (ethylene terephthalate) blends. II: Effect of transesterification on the compatibility and crystallization behaviour of the blends. *Polymer international*, vol 34(3), 307-311, (1994).
- [14] Y-J. Park and H-J. Kim. Hot-melt adhesive properties of EVA/aromatic hydrocarbon resin blend. *International journal of adhesion and adhesives*, vol 23(5), 383-392, (2003).
- [15] A.H.I. Mourad, R.O. Akkad, A.A. Soliman, and T.M. Madkour. Characterisation of thermally treated and untreated polyethylene–polypropylene blends using DSC, TGA and IR techniques. *Plastics, rubber and composites*, vol 38(7), 265-278, (2009).
- [16] K. Djakhdane, A. Dehbi, A.H.I. Mourad, A. Zaoui, and P. Picuno. The effect of sand wind, temperature and exposure time on tri-layer polyethylene film used as greenhouse roof. *Plastics, Rubber and Composites*, vol 45(8), 346-351, (2016).
- [17] A.H.I. Mourad and A. Dehbi. On use of trilayer low density polyethylene greenhouse cover as substitute for monolayer cover. *Plastics, Rubber and Composites*, vol 43(4), 111-121, (2014).
- [18] A.H.I. Mourad, O.G. Ayad, A. Rahman, A. Hilal-Alnaqbi, and B.I. Abu-Jdayil, Experimental investigation of Kevlar KM2Plus nano-reinforced laminated composite thermo-mechanical properties. In *Pressure Vessels and Piping Conference*, American Society of Mechanical Engineers, Vol 50428, (2016).
- [19] A.H.I. Mourad, H. Fouad, and R. Elleithy. Impact of some environmental conditions on the tensile, creep-recovery, relaxation, melting and crystallinity behaviour of UHMWPE-GUR 410-medical grade. *Materials & Design*, vol. 30(10), 4112-4119, (2009).
- [20] M.I. Babaghayou, A.H.I. Mourad, A. Ochoa, F. Beltrán, and N. Cherupurakal. *Polym. Bull.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03363-5>

- [21] K. Agroui, G. Collins, and J. Farenc. Measurement of glass transition temperature of crosslinked EVA encapsulant by thermal analysis for photovoltaic application. *Renewable Energy*, vol 43, 218-223, (2012).
- [22] V.T. Phuong, M.B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, and A. Lazzeri. Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt. *Polymer*, vol 55(17), 4498-4513, (2014).
- [23] A. Alizadeh, L. Richardson, J. Xu, S. McCartney, H. Marand, Y.W. Cheung, and S. Chum. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 1. Ethylene/1-octene copolymers. *Macromolecules*, vol 32(19), 6221-6235, (1999).
- [24] J. Jin, S. Chen, and J. Zhang. UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents. *Polymer degradation and stability*, vol 95(5), 725-732, (2010).
- [25] X. Shi, J. Zhang, D. Li, and S. Chen. Effect of damp-heat aging on the structures and properties of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate contents. *Journal of Applied Polymer Science*, vol 112(4), 2358-2365, (2009).
- [26] E. Bureau, C. Cabot, S. Marais, and J.M. Saiter. Study of the β -relaxation of PVC, EVA and 50. PVC blend. *European Polymer Journal*, vol 41, 1152, (2005).
- [27] E. Fortunati, D. Puglia, J.M. Kenny, M. Minhaz-Ul Haque, M. Pracella. Effect of ethyleneco-vinyl acetate-glycidylmethacrylate and cellulose microfibrils on the thermal, rheological and biodegradation properties of poly(lactic acid) based systems, *Polymer Degradation and Stability*, vol 98, 2742-2751, (2013).
- [28] M.C. Costache, D.D. Jiang and C.A. Wilkie. Thermal degradation of ethylene–vinyl acetate copolymer nanocomposites, *Polymer*, vol 46, 6947-6958, (2005).
- [29] U. Elisabetta, G. Gaetano and M. Michele. Poly (ethylene–co–vinyl acetate)/clay nanocomposites: Effect of clay nature and compatibilising agents on morphological thermal and mechanical properties, *Soft Nanoscience Letters*, vol 1, 105-119, (2011).
- [30] Y. Baimark and S. Kittipoom. Influence of chain-extension reaction on stereocomplexation, mechanical properties and heat resistance of compressed stereocomplex-poly lactide bioplastic films. *Polymers*, vol 10(11), 1218, (2018).

- [31] L. Cui, Y. Wang, Y. Guo, Y. Liu, J. Zhao, C. Zhang and P. Zhu. Effects of temperature and external force on the stereocomplex crystallization in poly(lactic acid) blends. *Advances in Polymer Technology*, vol 37, 962-968, (2016).
- [32] J.Z. Xu, Y. Li, Y.K. Li, Y.W. Chen, R. Wang, G. Liu, S.M. Liu, H.W. Ni and Z.M. Li. Shear-induced stereocomplex cylindrites in polylactic acid racemic blends: Morphology control and interfacial performance. *Polymer*, vol 140, 179 – 187, (2018).
- [33] J. Kobayashi, T. Asahi, M. Ichiki, A. Oikawa, H. Suzuki, T. Watanabe, and al. Structural and optical properties of poly lactic acids. *Journal of Applied Physics*, vol 77(7), 2957-2973, (1995).
- [34] T. Furukawa, H. Sato, R. Murakami, J. Zhang, I. Noda, S. Ochiai, and al. Comparison of miscibility and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyhexanoate)/poly(l-lactic acid) blends with those of poly(3- hydroxybutyrate)/poly(l-lactic acid) blends studied by wide angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, and FTIR microspectroscopy. *Polymer*, vol 48(6), 1749-1755, (2007).
- [35] B. Eling, S. Gogolewski and A.J. Pennings. Biodegradable materials of poly (l-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres. *Polymer*, vol 23(11), 1587-1593, (1982).
- [36] J. Cho, S. Baratian, J. Kim, F. Yeh, B.S. Hsiao and J. Runt. Crystallization and structure formation of poly (l-lactide-co-meso-lactide) random copolymers: a timeresolved wide- and small-angle X-ray scattering study. *Polymer* vol 44(3), 711-717, (2003).
- [37] L. Cartier, T. Okihara and B. Lotz. Triangular polymer single crystals: stereocomplexes, twins, and frustrated structures. *Macromolecules*, vol 30(20), 6313-6322, (1997).
- [38] K.A. Moly, H.J. Radusch, R. Androsh, S.S. Bhagawan and S.Thomas. Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. *European polymer journal*, vol 41(6), 1410-1419, (2005).
- [39] J.K. Kocsis, A. Kallo, A. Shaftner and G.Bodor. Morphological study on the effect of elastomeric impact modifiers in polypropylene systems. *Polymer*, vol 20(1), 20-37, (1979).
- [40] M. Tanniru, Q.Yuan and R.D.K. Misra. On significant retention of impact strength in clay–reinforced high-density polyethylene (HDPE) nanocomposites. *Polymer*, vol 47, 2133-2146, (2006).

- [41] A. Jaszkiwicz, A.K. Bledzki, R. van der Meer, P. Franciszczak and A. Meljon. How does a chain-extended polylactide behave? a comprehensive analysis of the material, structural and mechanical properties. *Polymer Bulletin*, vol 71, 1675, (2014).
- [42] E.C.L. Pereira, J.M.F. Da Silva, R.B. Jesus, and al. Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends. *European Polymer Journal*, vol 97, 104-111, (2017).
- [43] L. Lins, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gérard. Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)/poly(lactid acid) (PBAT/PLA). *RSC Advances*, vol 5, 59082-59092, (2015).
- [44] R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans and H.M. Eichenwald, Impact behaviour of nylon-rubber blends: 6. influence of structure on voiding processes; toughening mechanism. *Polymer*, vol 30(1), 78–83, (1989).
- [45] A.M.L. Magalhães and R.J.M. Borggreve. Contribution of the crazing process to the toughness of rubber-modified polystyrene. *Macromolecules*, vol 28(17), 5841–5851, (1995).
- [46] Z. Liu, X. Zhu, L. Wu, Y. Li, Z. Qi, C. Choy, and al. Effects of interfacial adhesion on the rubber toughening of poly(vinyl chloride) Part 1: impact tests. *Polymer*, vol 42(2), 737–746, (2001).
- [47] A. Lazzeri and C.B. Bucknall. Dilatational bands in rubber-toughened polymers. *Journal of Materials Science*, vol 28(24), 6799–6808, (1993).
- [48] C.B. Bucknall, A. Karpodinis and X.C. Zhang. A model for particle cavitation in rubber-toughened plastics. *Journal of Materials Science*, vol 29(13), 3377–3383, (1994).
- [49] D. Dompas, G. Groeninckx, Toughening behaviour of rubber-modified thermoplastic polymers involving very small rubber particles: 1. a criterion for internal rubber cavitation. *Polymer*, vol 35(22), 4743–4749, (1994).
- [50] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, vol 23(4), 707–757, (1998).
- [51] L. Zhang, L.R. Kucera, S. Ummadisetty, J.R. Nykaza, Y.A. Elabd, R.F. Storey, K.A. Cavicchi, and R.A. Weiss. Supramolecular multiblock polystyrene–polyisobutylene copolymers via ionic interactions. *Macromolecules*, vol 47(13), 4387-4396, (2014).
- [52] Y. Li, L. Liu, Y. Shi, F. Xiang, T. Huang, Y. Wang, and Z. Zhou. Morphology, rheological, crystallization behavior, and mechanical properties of poly (l-lactide)/ethylene-co-vinyl acetate blends with different VA contents. *Journal of applied polymer science*, vol 121(5), 2688-2698, (2011).

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Le principal objectif de la présente étude dans cette thèse consistait à réaliser des systèmes compatibilisés, composés de deux polymères immiscibles, le poly (acide lactique) et de poly (éthylène co-vinyl acétate) et un catalyseur, à savoir le samarium acétylacétonate (Sm-Acac), ajouté dans le but de promouvoir les réactions de transestérification et compatibiliser le mélange in-situ. La caractérisation des mélanges comprenait l'étude des comportements thermiques et mécanique ainsi que l'observation de la morphologie avant et après l'incorporation du Sm-Acac.

La caractérisation des mélanges PLA/EVA avant et après l'incorporation de 0,1 ; 0,25 et 0,5% de Sm-Acac a permis de tirer plusieurs conclusions. Ainsi, la caractérisation des mélanges réalisés en absence de catalyseur a révélé leur immiscibilité pour l'ensemble des compositions étudiées.

La réaction de transestérification en présence du Sm(acac) a réduit le couple de malaxage.

D'après l'analyse FTIR, l'ajout de catalyseur a favorisé les réactions d'échange chimique des mélanges PLA/EVA. L'élargissement de la bande du groupement carbonyle témoigne de la formation d'autres structures comportant ce groupement et résultant des réactions d'interéchange entre le PLA et l'EVA

La compatibilisation réactive du mélange PLA/EVA résulte en l'augmentation de la résistance au choc et en traction pour les taux de Sm(acac) de 0.1 et 0.25%,

Un retard du processus de cristallisation du PLA est constaté suite à la formation de structure copolymères PLA-EVA

La stabilité thermique des mélanges PLA/EVA/Sm-Acac a également diminué et leurs paramètres de décomposition sont nettement inférieurs à ceux des mélanges purs.

Le meilleur compromis résistance thermique/propriété mécanique est obtenu pour le taux de catalyseur de 0.25% de Sm(acac)

Au delà de 0,25% de Sm(acac), la réduction de la viscosité entraîne une diminution de la température de fusion de la phase PLA et des propriétés mécaniques des mélanges.

Perspectives

La réalisation de ce travail a abouti à de nombreux résultats, et pour conforter les résultats obtenus nous avons formulé les perspectives suivantes

- ✓ effectuer d'autres analyses a caractérisation viscoélastique par l'analyse mécanique dynamique (DMA)
- ✓ étude des propriétés environnementales

- ✓ Caractériser le mélange en fonction d'autres concentrations de Sm-Acac
- ✓ Etablir une étude comparative avec d'autres catalyseurs de transestérification

Résumé : L'objectif de cette étude est de compatibiliser le mélange de poly(acide lactique) (PLA) et de Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) afin d'améliorer les performances du PLA; il a été fait appel à la méthode de compatibilisation réactive. Les réactions d'échange entre le poly (acide lactique) et le poly (éthylène-co- vinyle acétate) est catalysé par ajout d'acétylacétonate de samarium visant à créer une réaction de transestérification catalytique et la compatibilité entre les mélanges de polymères. L'impact de la teneur en acétylacétonate de samarium sur les réactions de transestérification a été étudié. L'analyse IRTF montre que tous les échantillons analysés présentaient une absorption accrue de la région carbonyle avec une augmentation de la teneur en acétate de vinyle et en catalyseur. Les résultats de l'analyse du torque montrent que le couple de mélange diminue avec l'augmentation de la teneur en catalyseur en raison de la contribution de son effet plastifiant à la réduction de la viscosité du mélange et des changements structurels importants. L'analyse DSC montre que les valeurs de température de transition vitreuse des deux polymères n'ont pas été affectées après le mélange indiquant leur immiscibilité. Cependant, lors du mélange à l'état fondu des polymères avec le catalyseur, on observe une diminution de la transition vitreuse, des températures de cristallisation et de fusion. Les performances mécaniques du mélange sont améliorées par l'ajout de catalyseur

Mots-Clés: Transestérification, Compatibilisation, Poly(acide lactique), Ethylene viinyle acetate , Samarium acétylacétonate,

Abstract— The objective of this study is to compatibilize the blend of poly(lactic acid) (PLA) and Ethylene vinyl acetate (EVA) in order to improve the performance of PLA, the reactive compatibilization method was used, interchange reactions between poly(lactic acid) and poly(ethylene-co-vinyl acetate) is catalyzed by adding samarium acetylacetonate aiming to create a catalytic transesterification reaction and compatibilization between polymer blends. The impact of the samarium acetylacetonate content on transesterification reactions was studied. The FTIR analysis shows that all exposed samples exhibited an increase in the absorption of the carbonyl region with augmentation of vinyl acetate and catalyst content. The results of torque analysis show that the mixing torque reduces with increasing the content of the catalyst due to the contribution of its plasticizing effect in reducing of the mixture viscosity and the significant structural changes. DSC analysis illustrates that the glass transition temperature values of both polymers were unaffected after blending indicating their immiscibility. However, during melt mixing of polymers with catalyst, decrease of the glass transition, crystallization and melting temperatures are observed. The mechanical performance of blend is enhanced with the addition of catalyst

Keywords: Transesterification, Compatibilization, Poly(lactic acid), ethylene-vinyl acetate, Samarium acetylacetonate, Nanocomposite

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التوفيق بين مزيج بولي (حمض اللاكتيك) (PLA) وأسيئات فينيل الإيثيلين (EVA) من أجل تحسين أداء PLA ، تم استخدام طريقة التوافق التفاعلي ، وتبادل التفاعلات بين بولي (حمض اللاكتيك). و poly (ethylene-co-vinyl acetate) عن طريق إضافة أسيتونات الساماريوم بهدف إنشاء تفاعل استرة تحفيزي وتوافق بين خلائط البوليمر. تمت دراسة تأثير محتوى أسيتونات الساماريوم على تفاعلات الأسترة التحويلية.

يوضح تحليل FTIR أن جميع العينات المكشوفة أظهرت زيادة في امتصاص منطقة الكربونيل مع زيادة محتوى أسيئات الفينيل ومحتوى المحفز. أظهرت نتائج تحليل عزم الدوران أن عزم الخلط يتناقص مع زيادة محتوى المحفز بسبب مساهمة تأثيره اللدني في تقليل لزوجة الخليط والتغيرات الهيكلية الكبيرة. يوضح تحليل DSC أن قيم درجة حرارة التزجج لكلا البوليمرات لم تتأثر بعد المزج مما يشير إلى عدم قابليتها للامتزاج. ومع ذلك ، أثناء الخلط المنصهر للبوليمرات مع المحفز ، لوحظ انخفاض التزجج ، والتبلور ودرجات حرارة الانصهار. يتم تحسين الأداء الميكانيكي للخليط بإضافة المحفز

كلمات مفتاحية: تبادل استر-استر، التوافق التفاعلي، البولي ، مركبات نومترية Acac-Sm ، الساماريوم أسيتونات PLA لاكتيك أسيد