

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



Université Abderrahmane MIRA-Bejaïa

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté par

BENSEGHIR Sabrina

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

---

**La plastification du Poly (acide lactique) PLA par des bio-plastifiants**

---

Soutenue le 14 /12 /2011

Devant le jury composé de :

|                       |   |            |
|-----------------------|---|------------|
| M. DJIDJELLI Hocine   | Professeur (U. A. Mira- Bejaïa)           | Président  |
| M. BOUKERROU Amar     | Maître de Conférence (U. A. Mira- Bejaïa) | Examineur  |
| M. HABI Abderrahmane  | Maître de Conférence (U. A. Mira- Bejaïa) | Examineur  |
| M. BENANIBA Med Tahar | Professeur (U. F. Abbas- Sétif)           | Rapporteur |

*A mes deux familles je dédie ce travail.*

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des matériaux polymériques multiphasiques (LMPMP) de l'université de Sétif (UFAS).

Tout d'abord, qu'il me soit permis d'adresser ma reconnaissance à Monsieur le professeur BENANIBA Mohamed Tahar pour la confiance qu'il ma témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et pour avoir dirigé avec compétence tout ce travail.

Je remercie Monsieur le professeur DJIDJELLI Hocine d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'avoir également présidé le jury de soutenance.

Je remercie Monsieur BOUKERROU Amar et Monsieur HABI Abderrahmane d'avoir accepté de juger ce travail en tant que examinateurs.

Mes remerciements s'adressent également à Mr A. RADJI, Mr A. ZOUAOUI et Mr T. SADOON qui m'ont aidé pour réaliser ce travail.

Aussi, je tiens à remercier les techniciens du laboratoire de génie des polymères de l'université de Sétif, Mr L. BENIDIRI le responsable du laboratoire de caractérisation par DRX et Mme BRADAI responsable du MEB de l'université de Béjaïa.

J'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire (LMPMP), ainsi que les membres de la bibliothèque périodique de l'université de Sétif.

Enfin, je tiens à remercier mes parents sans qui je ne serai pas arrivé jusque là et également mon mari qui m'a soutenu et supporté durant cette période, Fares merci...

# Sommaire

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| Introduction générale ..... | 1 |
|-----------------------------|---|

## Chapitre I

### Poly (acide lactique)

|   |    |
|---|----|
| I-1. Le poly (acide lactique).....  | 3  |
| I-2. L'acide lactique .....   | 3  |
| I-3. Synthèse de poly (acide lactique).....                                 | 4  |
| I-4. Cristallinité du PLA .....   | 6  |
| I-4-1. Phase $\alpha$ .....   | 6  |
| I-4-2. Phase $\beta$ .....  | 7  |
| I-4-3. Phase $\gamma$ .....   | 7  |
| I-5. Propriétés du poly (acide lactique).....                               | 7  |
| I-5-1. Propriétés physiques .....   | 7  |
| I-5-2. Propriétés thermiques .....  | 8  |
| I-5-3. Propriétés mécaniques .....  | 8  |
| I-5-4. Propriétés Rhéologiques .....  | 9  |
| I-6. Dégradation du PLA .....   | 10 |
| I-6-1. Facteurs influençant la biodégradation de poly (acide lactique)..... | 11 |
| I-7. La migration .....   | 12 |
| I-8. Le recyclage du PLA.....   | 12 |
| I-9. Le Marché du PLA .....   | 12 |

## Chapitre II

### Généralités sur les plastifiants

|   |    |
|---|----|
| II-1. Introduction .....  | 14 |
| II-2. Aperçu historique sur les plastifiants .....                                      | 14 |
| II-3. Principe d'action des plastifiants .....  | 15 |
| II-4. Classification des plastifiants .....   | 15 |
| II-5. Théories de la plastification.....  | 16 |
| II-5-1. Théorie de la lubrification.....  | 16 |
| II-5-2. Théorie de gels.....  | 17 |
| II-5-3. Théorie du volume libre.....  | 17 |
| II-5-4. Théorie mécanistique.....   | 19 |
| II-6. Types des plastifiants.....   | 19 |
| II-6-1. Phthalates.....   | 19 |
| II-6-2. Époxydes.....   | 19 |
| II-6-3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques: adipates, sébaçates, azélates.... | 20 |
| II-6-4. Ester époxydé .....   | 20 |
| II-6-5. Polyesters ou plastifiants polymériques.....                                    | 21 |
| II-6-6. Phosphates.....   | 21 |
| II-7. Plastifiants aux films de bio-polymères.....                                      | 22 |

## Chapitre III

### Méthodologie Expérimentale

|  |    |
|--|----|
| III- Matériaux et Techniques utilisées.....                              | 23 |
| III-1. Matériaux.....  | 23 |
| III-1-1. Polymère.....   | 23 |
| III-1-2. Additifs et solvants.....                                       | 23 |
| III-2. Techniques de mise en œuvre.....                                  | 24 |
| III-2-1. Epoxydation d'huile de tournesol.....                           | 24 |
| III-2-2. Préparation des mélanges PLA/ plastifiant.....                  | 26 |
| III-2-2-1. Solvatation dans le chloroforme .....                         | 26 |
| III-2-2-2. Mélange dans le Brabender.....                                | 27 |
| III-3. Techniques de caractérisation.....                                | 27 |
| III-3-1. Caractérisation thermique .....                                 | 27 |
| III-3-1-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC) .....                | 27 |
| III-3-2. Caractérisation structurale.....                                | 28 |
| III-3-2-1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 28 |
| III-3-2-2. Diffraction des rayons X (DRX).....                           | 28 |
| III-3-2-3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....                | 29 |
| III-3-2-4. Résonance magnétique nucléaire (RMN- <sup>1</sup> H).....     | 29 |
| III-3-3. Caractérisation mécanique.....                                  | 29 |
| III-3-3-1. Analyse mécanique dynamique (DMA).....                        | 29 |
| III-3-4. Caractérisation Rhéologique.....                                | 30 |
| III-3-4-1. Mesure de l'indice de fluidité (MFI).....                     | 30 |

## Chapitre IV

### Résultats et Discussions

|   |    |
|---|----|
| IV-1. Propriétés thermiques.....                                      | 31 |
| IV-1-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC).....                 | 31 |
| IV-2. Propriétés structurales.....                                    | 37 |
| IV-2-1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)..... | 39 |
| IV-2-2. Diffraction des rayons X.....                                 | 46 |
| IV-2-3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....                | 48 |
| IV-3. Caractérisation mécanique.....                                  | 49 |
| IV-3-1. Analyse mécanique dynamique (DMA).....                        | 49 |
| IV-4. Caractérisation Rhéologique.....                                | 54 |
| IV-4-1. L'indice de fluidité (MFI).....                               | 54 |
| Conclusion générale.....  | 55 |
| Références bibliographiques.....                                      | 57 |
| Annexes.....  | 67 |

## Liste des abréviations

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone.  
DEHP : Di (2-éthylhexyl) phthalate  
DEI : Diester isosorbide.  
DMA : Analyse mécanique dynamique.  
DOP : Dioctyle phthalate.  
DOTP : Dioctyle teriphthalate.  
DRX : Diffraction des rayons X.  
DSC : Analyse enthalpique différentielle.  
E'' : Module de perte.  
E' : Module de conservation.  
HBr : Acide Bromhydrique.  
HCl : Acide chlorhydrique.  
HDPE : polyéthylène haute densité.  
HSE : Huile de soja époxydée.  
HT : Huile de tournesol.  
HTE : Huile de tournesol époxydée.  
IRTF : Infra rouge à transformée de Fourier.  
KDa : Kilodalton.  
LDPE : polyéthylène basse densité.  
L'UIPAC : L'union internationale de chimie pure et appliquée.  
MFI : Indice de fluidité.  
PA6 : Polyamide 6.  
PDLLA : Poly (D,L- acide lactique).  
PHB : Poly (3-hydroxybutyrate).  
PLLA : Poly (L- acide lactique).  
PLA : Poly (acide lactique).  
PP : Poly propylène.  
PPG : Poly (propylène glycol).  
PS : Poly styrène.  
PTT : Poly (triméthylène terephthalate).  
PVA : poly (butural de vinyl).  
PVAc : poly (acétate de vinyle).  
PVC : Poly chlorure de vinyle.  
T<sub>c</sub> : Température de cristallisation.  
T<sub>f</sub> : Température de fusion.  
T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse.  
tan δ : Tangente delta.

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| Figure 1. Cycle de vie du PLA.....  | 1  |
| Figure I-1. Représentation de l'acide lactique sous ces deux formes stéréoisomères L&D.....   | 3  |
| Figure I-2. Les méthodes de synthèse du PLA.....  | 4  |
| Figure I-3. Représentation des différents types de lactides.....  | 5  |
| Figure I-4. Schéma de la synthèse du PLA.....   | 6  |
| Figure I-5. Réaction d'hydrolyse du PLA.....  | 10 |
| Figure I-6. Le mécanisme de dégradation du PLA.....   | 11 |
| Figure II-1. Insertion du plastifiant (L) entre les chaînes du polymère (P).....  | 17 |
| Figure II-2. Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....   | 17 |
| Figure II-3. Sources de volume libre utilisées pour la plastification.....  | 18 |
| Figure II-4. Formule chimique des phthalates.....   | 19 |
| FigureII-5. Formules chimiques de quelques esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques   | 20 |
| Figure II-6. Formule chimique de polyadipates de glycol.....  | 21 |
| Figure II-7. Formule générale des phosphates.....   | 21 |
| Figure III-1. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale...  | 24 |
| Figure III-2. L'appareil de mesure de l'indice de fluidité.....   | 30 |
| Figure IV-1. Thermogrammes d'un granulé de PLA 2002D (1) et du PLA élaboré Par Brabender (2).....   | 31 |
| Figure IV-2. Thermogrammes d'un granulé du PLA 3051D (1) et du film de PLA élaboré Par Brabender (2).....   | 31 |
| Figure IV- 3. Variation du flux thermique en fonction de la température du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant HTE.....             | 33 |
| Figure IV- 4. Variation du flux thermique en fonction de la température du PLA seul 100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant DEI.....              | 35 |
| Figure IV-5. Variation du flux thermique en fonction de la température du PLA du type 3051D en présence HTE obtenu par solvataion dans le chloroforme, par le Brabender (*) | 37 |
| Figure IV-6. Déplacements chimiques des triglycérides avant (a), et après époxydation (b)..   | 38 |
| Figure IV-7. Le spectre RMN de l'huile de tournesol avant (a), et après époxydation (b).....  | 38 |
| Figure IV- 8. Le spectre IRTF de l'HTE.....   | 39 |
| Figure IV- 9. Le spectre IRTF de l'HT et de l'HTE.....  | 39 |
| Figure IV-10. Le spectre IR du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant HTE.....   | 41 |
| Figure IV-11. Site d'interaction possible entre PLA et l'HTE.....   | 42 |
| Figure IV-12. Le spectre IRTF de DEI.....   | 43 |
| Figure IV- 13. Le spectre IR du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant DEI.....  | 44 |
| Figure IV-14. Le spectre IRTF de DEI seul, du PLA et du PLA plastifié par le DEI.....   | 45 |
| Figure IV-15. Site d'interaction possible entre PLA et le DEI.....  | 46 |
| Figure IV-16. Les spectres DRX du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.....  | 47 |
| Figure IV-17. Micrographies MEB sur la surface des films du PLA (a) 2002D seul, (b) contenant 20% de l'HTE, (c) contenant 20% de DEI.....                                   | 48 |
| Figure IV-18. Evaluation de module de conservation E' du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.....   | 49 |

|  |    |
|--|----|
| Figure IV-19. Evaluation de la tangent de l'angle de perte du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI..... | 50 |
| Figure IV-20. Evaluation de module de perte E'' du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.....            | 51 |
| Figure IV-21. L'indice de fluidité du PLA plastifié.....   | 52 |

## Liste des tableaux

|  |    |
|--|----|
| Tableau I-1. Les températures de transition vitreuse et de fusion des différents copolymères du PLA .....                                      | 8  |
| Tableau I-2. Les propriétés mécaniques de quelques polymères .....   | 9  |
| Tableau I-3. Les principaux producteurs du PLA au monde .....  | 13 |
| Tableau III-1. Les différents produits chimiques utilisés .....  | 23 |
| Tableau III-2. Les différentes formulations réalisées.....   | 26 |
| Tableau IV-1. Les différents paramètres obtenus de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PLA 2002 D ou 3051D plastifié par l'HTE.....  | 34 |
| Tableau IV-2. Les différents paramètres obtenus de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PLA 2002 D ou 3051D plastifié par le DEI..... | 36 |
| Tableau IV-3. Principales bandes caractéristiques du PLA.....  | 40 |
| Tableau IV-4. Les valeurs de Tg et de la zone de Tg (FWHM).....  | 53 |
| Tableau IV-5. Les valeurs d'MFI du PLA et du PLA plastifié .....   | 52 |

# Introduction générale



Des tentatives ont été faites pour améliorer la souplesse et d'autres propriétés en mélangeant le PLA avec d'autres polymères tels que le polycaprolactone, le succinate de polybutylène, ou de polyéther [2-5], et le polyéthylène téréphtalate [6]. Des plastifiants de faible poids moléculaire tels que le polyéthylène glycol, les esters de citrate [7-10], l'huile de soja époxydée [11-13] et l'huile du palm époxydée [14,15] ont été également utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA.

Dans cette étude, l'huile de tournesol époxydée (HTE) et le Diester isosorbide (DEI) sont utilisés comme des plastifiants pour le PLA séparément à l'aide de deux méthodes, la solvataion dans le chloroforme et le mélange dans le Brabender à cinq compositions : 5 ; 7,5 ; 10 ; 15 et 20%, dans le but d'améliorer la souplesse et la flexibilité du PLA.

Le **Chapitre I** est consacré à l'étude bibliographique du PLA, sa synthèse, ses propriétés et sa dégradation. Le **Chapitre II** est consacré à la présentation de quelques généralités sur les plastifiants, la classification et les théories de la plastification. Le **chapitre III** présente les matériels et les techniques expérimentales utilisées. Le **chapitre IV** présente la caractérisation de huile de tournesol époxydée et les mélanges PLA/Plastifiants, Les propriétés thermiques, structurales, mécaniques et rhéologiques des mélanges ont été étudiées au moyen de l'Analyse enthalpique différentielle (DSC), Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF), Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Analyse mécanique dynamique (DMA) et la mesure de l'indice de fluidité (MFI).

Enfin, la dernière partie de ce manuscrit regroupera les conclusions qui ont été tirées de ce travail ainsi que des perspectives.

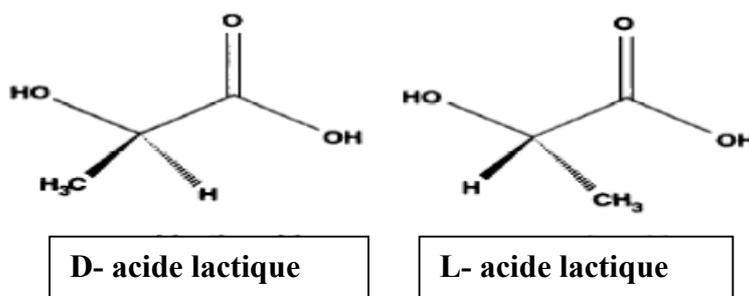
# Chapitre I

### I-1. Le poly (acide lactique)

Le poly (acide lactique) ou PLA est un polyester aliphatique linéaire thermoplastique et biodégradable issu de ressources renouvelables. Sa synthèse a été initialement réalisée à partir des produits dérivés du pétrole. Depuis les années 50, le PLA est un matériau bio-sourcé qui peut être synthétisé aussi à partir de sucre et des amidons de maïs et de blé. Ces matières premières, sont ensuite transformées par le biais d'une fermentation bactérienne en acide lactique qui constitue la base chimique pour la synthèse du PLA. Leur domaine d'application initial est le secteur du biomédicale, en raison de leur caractères biorésorbable et biocompatible dans le corps humain [16-32], telle que fils de suture et les implants, et plus récemment pour l'encapsulation des molécules actives [33,34]. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que le PLA est potentiellement utilisable dans certains secteurs de l'emballage [35-47] et dans le domaine du textile [48-50]. Actuellement, le PLA est utilisé dans des sacs compostable pour encourager le recyclage et le compostage [51]. Il peut être mis en œuvre par de nombreux procédés: extrusion, thermoformage, injection, soufflage, filage et étirage [52]. Il peut être imprimé et scellé à chaud. De plus, le PLA est transparent et brillant mais il a tendance à être fragile [53]

### I-2. L'acide lactique

L'acide lactique ou (2- hydroxypropanoïque),  $\text{CH}_3\text{-CHOHCOOH}$ , est le plus simple des acides hydroxycarboxyliques avec un atome de carbone asymétrique, il a été découvert en 1780 par le chimiste Carl Wilhelm Scheele, qui a isolé l'acide "de lait" à partir de lactosérum acide [55,56]. Il peut être produit par synthèse chimique ou par fermentation. La synthèse chimique de l'acide lactique est principalement basée sur l'hydrolyse de l'actonitrile par des acides forts [57]. L'acide lactique existe sous deux formes stéréoisomères, l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I-1).



**Figure I-1.** Représentation de l'acide lactique sous ces deux formes stéréoisomères L et D.

Selon Carothers et col [58], une synthèse chimique de l'acide lactique conduit à un mélange racémique (50% D et 50% L), alors que l'acide lactique issu d'une réaction de fermentation sera composé de 99,5 % de l'isomère L et 0,5 % de l'isomère D.

Depuis quelques décennies, l'acide lactique de synthèse est en concurrence avec l'acide lactique obtenu par fermentation, mais actuellement la quasi-totalité d'acide lactique est produite par fermentation [59].

Les bactéries lactiques et certains champignons filamenteux sont les sources microbiennes principales de l'acide lactique telles que les lactobacilles amylophilus et les lactobacilles acidophilus [60]. La source de carbone pour la production microbienne de l'acide lactique peut être soit du sucre à l'état pur comme le glucose, saccharose, lactose etc, ou des matériaux contenant du sucre tels que la mélasse de canne à sucre, de lactosérum, bagasse et le manioc bagasse, matières amylacées de pomme de terre, du blé [61].

### I-3. Synthèse de poly (acide lactique)

Trois voies permettant la polymérisation du PLA, comme le montre la figure I-2.

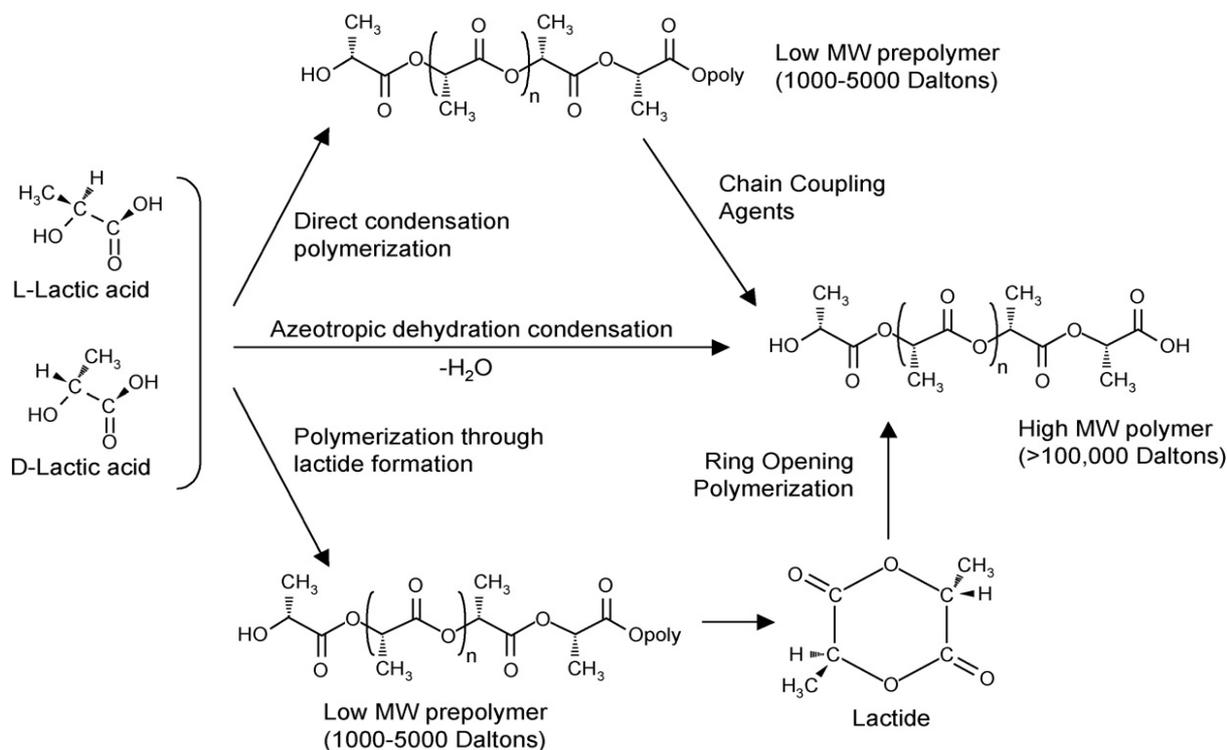


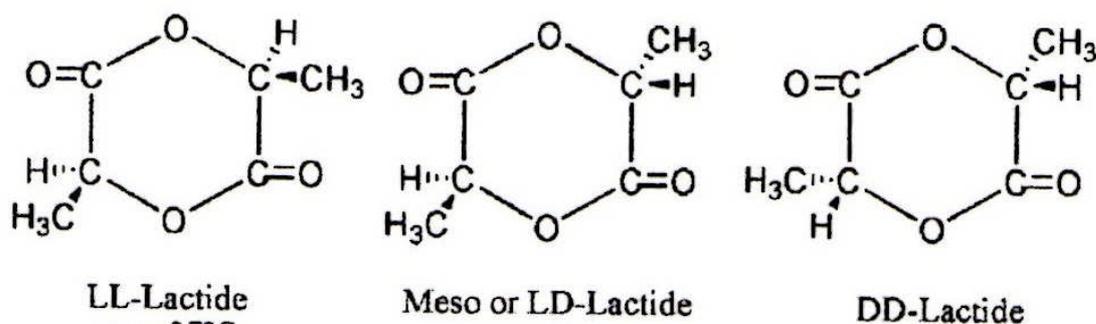
Figure I-2. Les méthodes de synthèse du PLA. [62]

Dans la première, l'acide lactique est polymérisé par polycondensation directe, une réaction d'estérification entre la fonction alcool d'une unité monomère et l'acide carboxylique d'une autre unité. Ce qui donne un polymère de faible masse molaire inutilisable tel quel dans la plupart du temps.

La deuxième développée par Mitsu Toatsu [63] nécessite l'utilisation d'un solvant azéotropique pour passer directement du monomère au PLA de haute masse molaire par polycondensation et extraction en continu de l'eau produite.

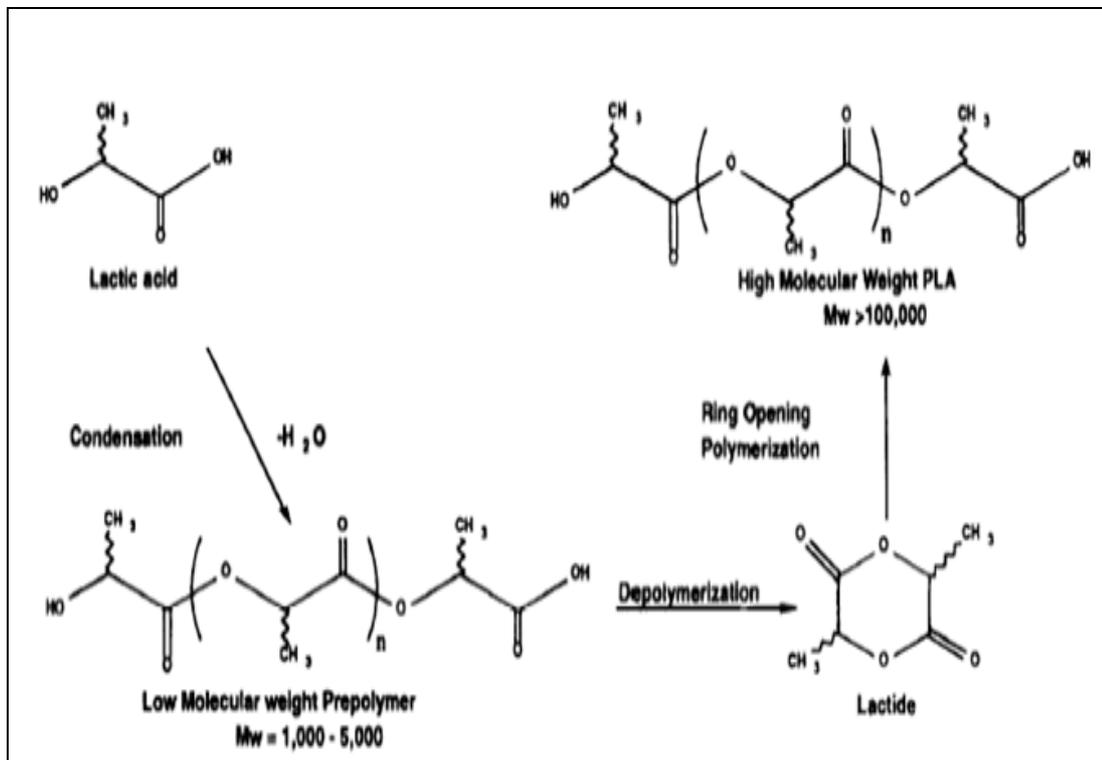
La troisième voie a été brevetée par la société Cargill [64]. Elle consiste à former des PLA de faibles masses molaires, puis de les dépolymériser pour obtenir des dimères cycliques nommés lactide. Ces lactides sont ensuite maintenus à l'état liquide et purifiés par distillation. Enfin la polymérisation se déroule par ouverture du cycle des lactides .

Le lactide est un dimère chiral qui possède deux carbones asymétriques, il est donc possible, comme l'illustre la figure I-3, d'obtenir trois types de lactides : LL-lactide, le DD-lactide et le méso-lactide (LD-lactide).



**Figure I-3.** Représentation des différents types de lactides.

Les matériaux utilisés dans cette étude proviennent de la société NatureWorks qui utilise le procédé suivant :



**Figure I-4.** Schéma de la synthèse du PLA [65]

Durant ce procédé, l'acide lactique est tout d'abord polymérisé par polycondensation pour obtenir un poly (acide lactique) de faible masse molaire. Ce dernier est ensuite dépolymérisé en lactide qui sera, lors d'une étape finale, repolymérisé par ouverture de cycle en PLA de haute masse molaire.

#### I-4. Cristallinité du PLA

Le PLA, comme de nombreux polymères semi-cristallins, est polymorphe. Il possède trois formes cristallines connues à ce jour et désignées  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Cependant la structure cristalline de ces phases n'est pas encore très bien élucidée.

#### **I-4-1. Phase $\alpha$**

La phase  $\alpha$  est la forme cristalline la plus commune. Elle est décrite comme une maille pseudo-orthorhombique [66] ayant pour paramètres mesurés à partir d'une fibre,  $a = 10,7 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,45 \text{ \AA}$  et  $c = 27,8 \text{ \AA}$ . Kalb et col [67] mesurent des paramètres un peu plus faibles sur un monocristal,  $a = 10,34 \text{ \AA}$  et  $b = 5,97 \text{ \AA}$ . Cette phase cristalline est caractérisée par une raie de diffraction intense à  $16,6^\circ$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) correspondant aux plans cristallographiques (200) et/ou (110). Elle possède une structure en hélice.

#### **I-4-2. Phase $\beta$**

Cette phase a été observée en premier en 1982 par Eling et col [68], au cours d'une étude de fibres de PLA possédant une forte orientation et un taux de cristallinité élevé. Cette phase donne des réflexions plus diffuses et correspond à une structure d'hélice étirée ( $c = 8,8 \text{ \AA}$ ) par rapport à la phase  $\alpha$ . Ces auteurs mentionnent une transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  au cours de l'étirage.

#### **I-4-3. Phase $\gamma$**

Cette phase a été découverte récemment par Cartier [69] par cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylbenzène. La maille est de type orthorhombique, contient deux hélices anti-parallèles et a pour paramètres  $a = 9,95 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,25 \text{ \AA}$  et  $c = 8,8 \text{ \AA}$ .

### **I-5. Propriétés du poly (acide lactique)**

Les propriétés thermiques, mécaniques et celles de la biodégradation du PLA dépendent en grande partie du taux et de la distribution des deux stéréoisomères de l'acide lactique dans la chaîne de polymère [70], et du mode de synthèse comme par exemple le choix du catalyseur qui conditionne la masse molaire [71].

#### **I-5-1. Propriétés physiques**

Les propriétés physiques du PLA, ainsi que d'autres polymères, dépendent de leurs caractéristiques moléculaires telles que la cristallinité, la morphologie et l'orientation des chaînes. Le PLA de haute masse moléculaire, peut être amorphe ou semi-cristallin à la température ambiante, en fonction des taux de L, D et le méso lactide dans sa structure, et il peut être produit totalement amorphe ou jusqu'à 40% de cristallinité. Le PLA contenant plus de 93% d'acide L-lactique est semi-cristallin, alors que le PLA de 50-93% d'acide L-lactique est strictement amorphe [72,73]. La présence de la forme méso et le D-lactide dans la chaîne

du PLA, provoque des imperfections dans la structure cristalline et par conséquent la réduction du taux de cristallinité.

Selon Kharas et col [74], le PLA est soluble dans le dioxane, l'acétonitrile, le chloroforme et le chlorure de méthylène.

### I-5-2. Propriétés thermiques

Comme tout polymère thermoplastique, le PLA présente une température de transition vitreuse ( $T_g \sim 58^\circ\text{C}$ ) relativement élevée. A des températures supérieures à  $T_g$ , le PLA est caoutchouteux, et dans le cas contraire ( $T < T_g$ ) il devient vitreux et cassant.

Comparé aux autres polymères thermoplastiques, le PLA présente une température de fusion relativement faible [52].

La température de transition vitreuse dépend à la fois de la masse moléculaire et la composition stéréochimique en acide lactique. Le PLA avec des teneurs élevés en L-lactide à des valeurs de  $T_g$  plus élevées que celle du PLA de même teneur en D-lactide [75], et des relations similaires ont été signalés par Tsuji et Ikada [72]. Le tableau I-1 montre les températures de transition vitreuse et de fusion des différents PLA produits avec différents rapport de copolymères.

Pour un PLA stéréochimiquement pur (L), la température de fusion est pratiquement aux environs de  $180^\circ\text{C}$ , et un enthalpie de 40-50 J/g. La présence de méso-lactide dans la structure du PLA peut faire diminuer  $T_f$  d'environ  $50^\circ\text{C}$ , cette baisse de  $T_f$  présente plusieurs implications, comme la réduction de la dégradation thermique, hydrolytique et affaiblissement de la formation de lactide [52].

**Tableau I-1.** Les températures de transition vitreuse et de fusion des différents copolymères du PLA [76].

| Rapport de copolymères | $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) | $T_f$ ( $^\circ\text{C}$ ) |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 100/0 (L/ D, L) PLA    | 63                         | 178                        |
| 95/5 (L/ D, L) PLA     | 69                         | 164                        |
| 90/10 (L/ D, L) PLA    | 56                         | 150                        |
| 85/15 (L/ D, L) PLA    | 56                         | 140                        |
| 80/20 (L/ D, L) PLA    | 56                         | 125                        |

### I-5-3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA ont été étudiés par divers chercheurs [77-79]. Le PLA a un module de Young élevé et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [80]. La comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec celles des autres polymères synthétiques est présentée dans le tableau I-2.

Perego et col [78], ont constaté une augmentation de près de 20% dans la module d'élasticité pour le poly (L- acide lactique) par rapport au poly (D, L- acide lactique), en outre ils ont démontré que la résistance a été forcément influencé par la cristallinité.

Le PLA de masse moléculaire élevée présente une résistance mécanique importante, par exemple, l'augmentation de la masse moléculaire de PLLA de 23 à 67 KDa, la résistance à la flexion sera augmentée de 64 à 106 MPa, mais la résistance à l'étirement reste la même 59 MPa. L'augmentation de la masse moléculaire de PDLA de 47.5 à 114 KDa, la résistance à la flexion et la résistance à l'étirement seront augmentées de 49 à 53 MPa et de 84 à 88 MPa respectivement [81]. De plus, la résistance au choc et la température de ramollissement vicat augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire et la cristallinité [62,79].

**Tableau I-2.** Les propriétés mécaniques de quelques polymères [82].

| Polymère | Contrainte à la rupture (MPa) | Module d'Young (GPa) | Température Max d'utilisation (°C) |
|----------|-------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| LDPE     | 6 -17                         | 0,1 - 0.2            | 90                                 |
| HDPE     | 20 - 37                       | -                    | 121                                |
| PET      | 69                            | 2,8 – 4,1            | 204                                |
| PS       | 41 - 52                       | 3,1                  | 78                                 |
| PA 6     | 62 - 83                       | 1,2 – 2,8            | -                                  |
| PP       | 33 - 38                       | 1,1 – 1,5            | 121                                |
| PLA      | 40 - 60                       | 3,0 – 4,0            | 50-60                              |

#### I-5-4. Propriétés Rhéologiques

Les propriétés rhéologiques du PLA, ont un profond effet sur la façon dont le polymère s'écoule lors de sa transformation, elles dépendent de la température, la masse moléculaire et le taux de cisaillement. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe [65]. La température du travail du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant [84].

#### I-6. Dégradation du PLA

Un autre point qui mérite une attention particulière est celui de la dégradation du PLA. En effet, ce matériau étant biodégradable, il apparaît légitime de se poser la question de sa stabilité dans le temps. Deux processus majeurs ont été rapportés pour la dégradation du PLA.

D'une part la dégradation par hydrolyse, processus durant lequel, comme l'illustre la figure I-5, les molécules d'eau vont couper les chaînes au niveau des liaisons esters et ainsi engendrer une diminution de sa masse molaire [65]. Ce processus peut être accéléré par des acides ou des bases, l'humidité et la température [85].

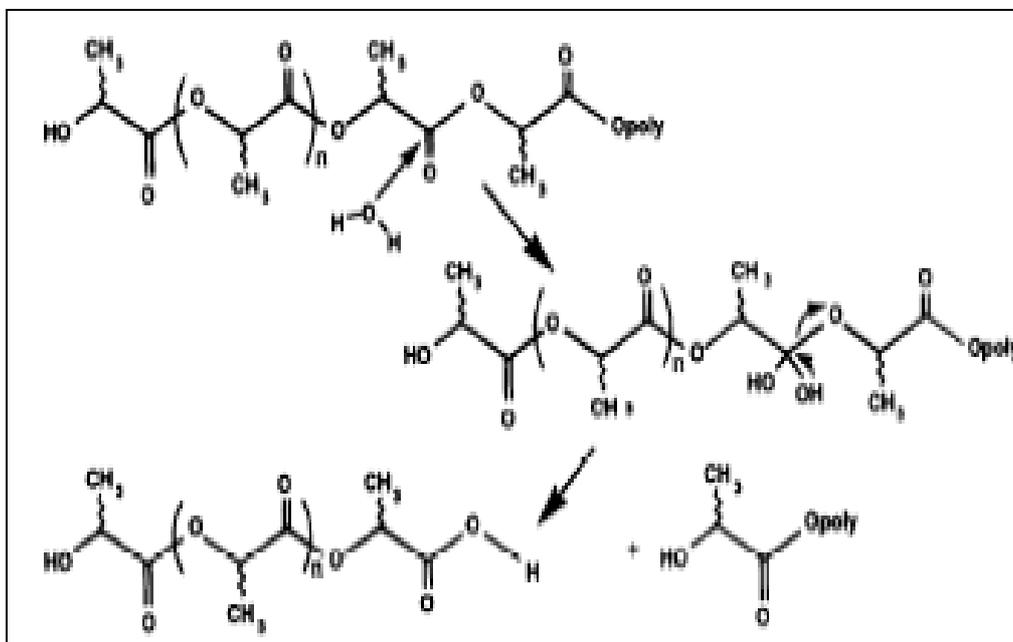


Figure I-5. Réaction d'hydrolyse du PLA. [65]

L'autre processus de dégradation du PLA est la biodégradation, c'est-à-dire la décomposition enzymatique par les microorganismes. Dans cette phase, les microorganismes interviennent pour poursuivre le processus de dégradation par la transformation des oligomères de faible masse moléculaire en dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et l'eau en présence d'oxygène [86], ou méthane en absence d'oxygène [87]. La figure I-6 explique le mécanisme de la biodégradation du PLA.

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

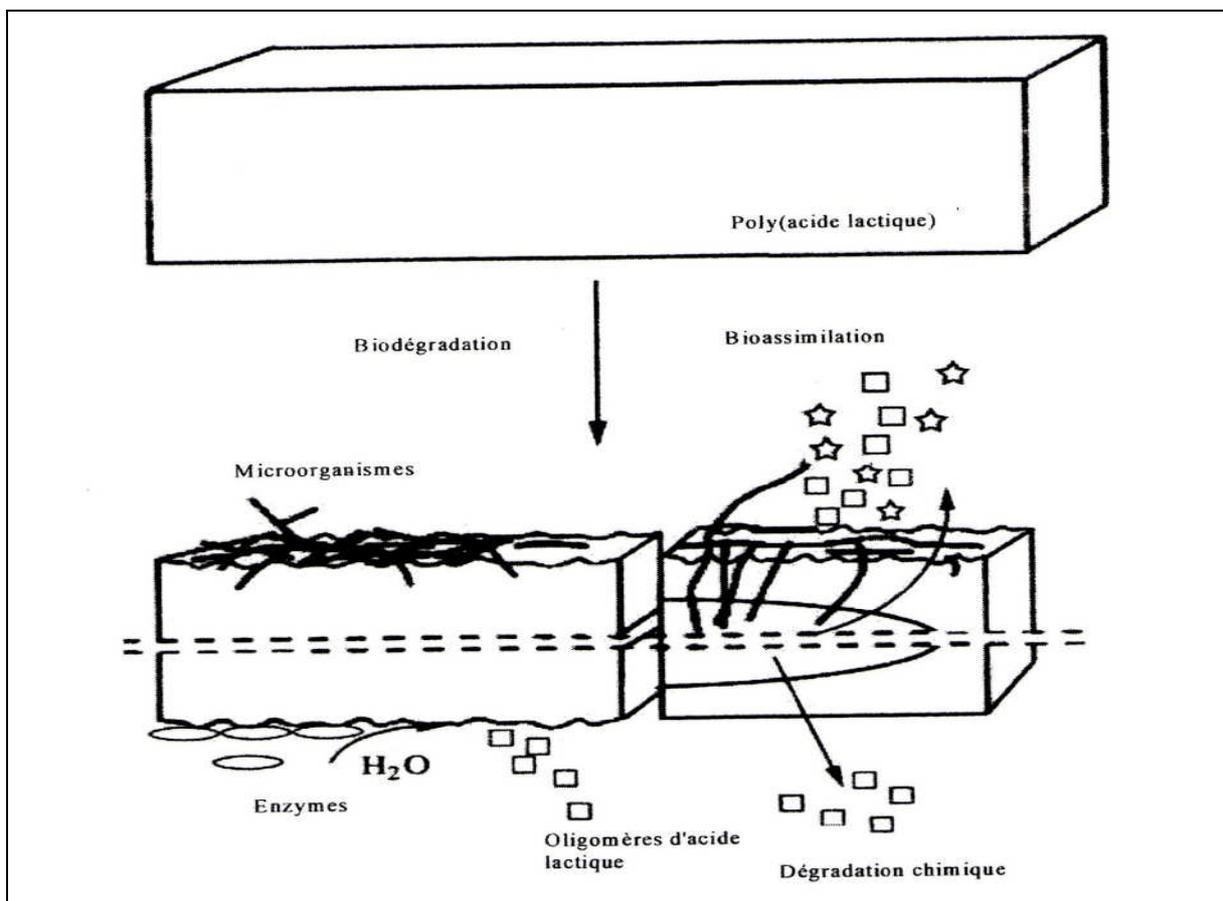


Figure I-6. Le mécanisme de dégradation du PLA [87].

### **I-6-1. Facteurs influençant la biodégradation de poly (acide lactique)**

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

- Facteurs associés avec la structure du 1<sup>er</sup> ordre (structure chimique, masse moléculaire et la distribution de la masse moléculaire).
- Facteurs associés avec la structure d'ordre supérieur (température de transition vitreuse ( $T_g$ ), température de fusion ( $T_f$ ), la cristallinité et le module d'élasticité).
- Facteurs reliés aux conditions superficielles (propriétés hydrophobes et hydrophiles).

En effet, plusieurs études ont montrés que la partie cristalline du PLA est beaucoup plus résistante à la biodégradation que la partie amorphe. Les polymères de masse moléculaire élevée se dégradent lentement comparés à ceux de faible masse moléculaire, et la température de fusion des polyesters affecte considérablement leur dégradation enzymatique. La biodégradation est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de fusion [88]. De plus les impuretés métalliques, ont une incidence sur le polymère et le taux de dégradation [89-95].

### **I-7. La migration**

Dans le secteur agroalimentaire, Conn et col [96], Auras et col [97] ont étudié la sécurité alimentaire des films à base du PLA en analysant en particulier l'effet toxicologique des molécules du film qui peuvent migrer vers le produit alimentaire. L'acide lactique, l'acide lactoylactique (dimère), le trimère et le lactide sont les seules molécules susceptibles de migrer du film vers l'aliment. Des valeurs inférieures à 0,018 ppm ont été obtenues avec les différents modèles alimentaires testés. L'extrapolation à l'homme a montré que l'on ne dépasse pas 0,054 mg par personne, qui correspond à 0,25 % des valeurs réglementaires de l'acide lactique en tant qu'additif alimentaire. Les auteurs ont conclu donc, la non toxicité des films à base de PLA.

### **I-8. Le recyclage du PLA**

Peu d'études sur le recyclage de PLA ont été effectuées. Le PLA et PLA orienté peuvent être hydrolysés par l'eau bouillante ou à la vapeur pour donner l'acide lactique, qui peut être recyclé. Cette technique pourrait conduire à de recyclage moléculaires et permettrait le recyclage des matériaux à la fois dans l'usine de fabrication et de post-consommation

emballage [97]. Tsuji et col [98] ont montré que PLLA pourrait être hydrolysé à 180 à 350°C pendant 30 min, et l'obtention de l'acide L-lactique comme produit final.

### I-9. Le Marché du PLA

Globalement, les bioplastiques représentent près de 300 000 tonnes de plastiques du marché. Même si elle ressemble beaucoup, mais ne représente que moins de 1% des 181 millions de tonnes de matières plastiques synthétiques que le monde produit chaque année. Néanmoins, le marché bioplastique augmente de 20-30% chaque année, mais elle n'est pas suffisante pour répondre à tous les besoins.

En 1954, Du Pont a breveté un PLA de haut poids moléculaire. Actuellement, Nature Works LLC est le leader en technologie des polymères lactiques au cours des dernières 10 ans., Nature Works LLC a construit une usine d'acide lactique dans majors Blair, Etats-Unis, avec une capacité de 300 millions de tonne par an pour la production d'acide lactique et du PLA [99,100]. Les principaux producteurs du PLA sont présentés dans le tableau I-3.

**Tableau I-3.** Les principaux producteurs du PLA au monde [101].

| Logo  | Nom de polymère | Pays  | Société                          |
|---|-----------------|---|----------------------------------|
|  | Natureworks®    |   | Cargill Dow                      |
|  | Solanyl®        |   | Polymix                          |
|  | HM® LM®<br>XM®  |   | HYCAIL                           |
|  | Lacea®          |  | Mitsui<br>Chemical               |
|  | Galactic®       |   | Galactic                         |
|  | Biophan®        |   | Treofan                          |
|  | Biop®           |   | Biopolymer<br>Technologies<br>AG |

# Chapitre II

## II-1. Introduction

Les plastifiants sont une classe importante de composés de faible poids moléculaire, non volatile qui sont largement utilisés dans les industries des polymères comme additifs [102]. Le rôle principal de ces substances est d'améliorer la flexibilité et faciliter le processus de la mise en forme des polymères en abaissant la température de transition vitreuse ( $T_g$ ).

L'UIPAC (l'Union internationale de chimie pure et appliquée) a défini un plastifiant comme "une substance ou les matériaux incorporés dans un matériau (généralement une matière plastique ou élastomère) dans le but d'accroître sa flexibilité et sa malléabilité. Ces substances réduisent la tension de la déformation, la dureté, la densité, la viscosité et la charge électrostatique d'un polymère, en même temps que l'augmentation de la flexibilité des chaînes, la résistance à la rupture et la constante diélectrique [103]. D'autres propriétés sont également touchées, tels que le degré de cristallinité et la résistance à la dégradation biologique [104]. Pour le film en polymère, Celles-ci sont ajoutées pour augmenter la flexibilité, diminuer la fragilité et pour lui éviter de se rétrécir pendant la manipulation et le stockage [105-107].

## II-2. Aperçu historique sur les plastifiants

Au cours de la dernière décennie, la production mondiale des plastifiants était d'environ 5 millions de tonnes par an. Ils ont été appliqués à environ 60 polymères et plus de 30 groupes de produits [104]. L'utilisation des plastifiants pour la modification des polymères n'est pas une nouvelle pratique. Son application a commencé dans les années 1800. Dans ces premiers jours, les fabricants de laques de celluloïd utilisent le camphre naturel et l'huile de ricin à des fins de plastification, mais elles ont été insatisfaisantes pour de nombreuses utilisations finales. Plus tard, en 1912, le triphényl phosphate a été testé pour remplacer l'huile de camphre, ce qui présente le début des plastifiants esters. Les esters d'acide phtalique trouvent des applications comme plastifiants pour la première fois en 1920 et continuent d'être la plus grande classe de plastifiants dans le 21<sup>e</sup> siècle [108]. Le di-2-éthylhexyl phthalate (DEHP), également connu sous le nom de dioctyle phthalate (DOP) est le plastifiant le plus largement utilisé depuis les années 1930.

Industriellement, les polymères plastifiés les plus connus sont le polychlorure de vinyle (PVC), poly (butural de vinyl) PVA et le poly (acétate de vinyle) PVAc. Dont le PVC consomme plus de 80% de production en plastifiants [104,108].

Aujourd'hui, il ya un intérêt croissant pour l'utilisation des plastifiants à base de ressources naturelles, qui sont caractérisés par une faible toxicité et une faible migration. Ce groupe comprend les époxydes triglycérides des huiles végétales à partir d'huile de soja, huile

de lin, l'huile de ricin, huile de tournesol, et les esters d'acides gras [109]. En outre, cette recherche de plastifiants à base naturelle est également liée à l'intérêt accru des chercheurs et les industries dans le développement de nouveaux biomatériaux, fabriqués à partir de ressources renouvelables et biodégradables dans le but de réduire l'utilisation des produits classiques en matières plastiques. Les plastifiants pour les biopolymères devraient de préférence être biodégradables [110]. À cet égard, la plupart des plastifiants traditionnels utilisés en transformation des polymères synthétiques ne sont pas appropriés pour certains thermoplastiques biodégradables tels que le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), renforçant la nécessité d'investigations complémentaires et le développement dans ce domaine.

### **II-3. Principe d'action des plastifiants**

Les plastifiants sont, généralement des liquides à haute point d'ébullition avec des poids moléculaires moyens entre 300 et 600, et des chaînes linéaires ou cycliques de carbone entre (14-40 carbones) [111,112]. La taille et le faible poids moléculaire d'un plastifiant lui permet d'occuper les espaces intermoléculaires entre les chaînes de polymère, et change ainsi l'organisation moléculaire tridimensionnelle et par conséquent l'augmentation du volume libre et la mobilité moléculaire [113]. Pour les polymères cristallins, la région cristalline reste inchangée, parce que les plastifiants occupent seulement les régions amorphes des polymères [114].

Le degré de plasticité des polymères dépend en grande partie de la structure chimique du plastifiant, le poids moléculaire et les groupements fonctionnels [115]. Le choix pour un système spécifique est normalement basé sur la compatibilité entre les composants ; la quantité requise pour la plastification; caractéristiques de traitement ; propriétés thermiques, électriques et mécaniques désirées du produit final; résistance à l'eau, aux produits chimiques et au rayonnement solaire; toxicité et le coût [116,117]. Au-dessus d'une concentration critique, le plastifiant peut dépasser la limite de compatibilité avec le biopolymère, et la séparation de phase avec l'exclusion de plastifiant est habituellement observée [118].

### **II-4. Classification des plastifiants**

Les plastifiants peuvent être définis en tant qu'interne ou externe. Les plastifiants externes sont des substances peu volatiles ajoutées aux polymères. Dans ce cas, les molécules de plastifiants agissent les une sur les autre avec les chaînes de polymère, mais ne sont pas

chimiquement attachées par des liaisons et ne peuvent pas se perdre par évaporation, migration ou extraction.

D'une part, les plastifiants internes sont des parties inhérentes de polymère, qui peuvent copolymériser ou être mis à réagir avec le polymère original [119]. Les plastifiants internes ont généralement des structures encombrantes, qui fournissent aux polymères plus d'espace pour se déplacer, par conséquent, ils ramollissent le polymère en abaissant la Tg et réduisant le module élastique [120].

Les plastifiants peuvent également être classés comme primaires et secondaires [121], si le polymère est soluble dans le plastifiant à une concentration élevée, il est alors un plastifiant primaire. Ces types de plastifiants sont employés comme plastifiant unique ou comme élément principal de plastifiant, ils devraient gélifier le polymère rapidement à la température ambiante de traitement. Les plastifiants secondaires ont une compatibilité limitée avec le polymère. Ils sont typiquement mélangés avec les plastifiants primaires pour améliorer les propriétés du produit ou pour réduire le coût [103,108].

Les plastifiants utilisés pour les films de biopolymères peuvent être divisés en hydrosoluble et insoluble dans l'eau [122].

## **II-5. Théories de la plastification**

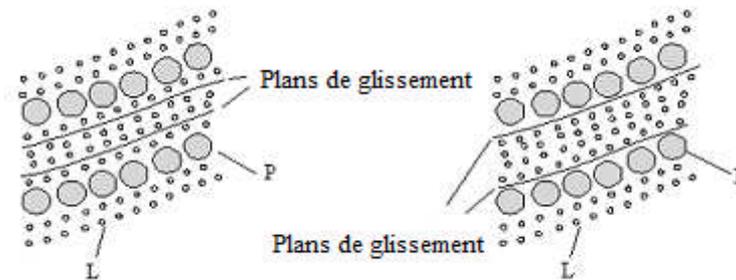
La compréhension du mécanisme de la plastification s'est affinée au cours du temps, mais de nombreux phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants [123].

Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants [124].

### **II-5-1. Théorie de la lubrification**

La théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les forces de liaisons inter-chaînes. Cette théorie reflète ce qui se passe à des températures légèrement inférieures à la température de fusion, pour les quelles l'effet

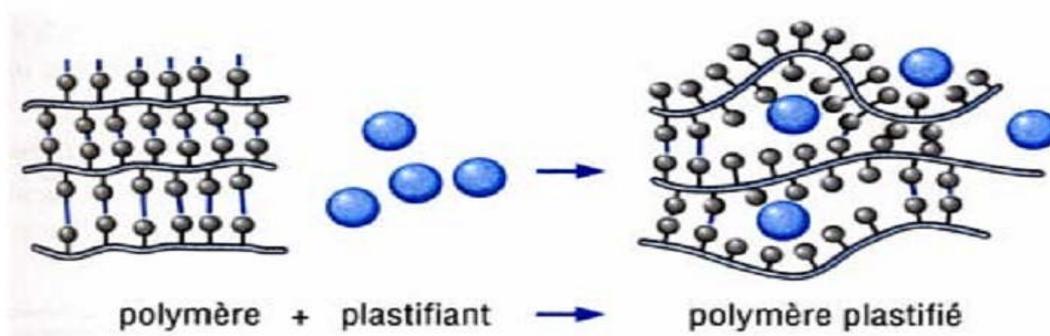
plastifiant est très dépendant du coefficient de friction des chaînes de polymère mais, à plus basse température, cette théorie conduit à représenter les portions de chaînes de polymère non liées à d'autres chaînes [123,125] (figure II-1).



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

### II-5-2. Théorie de gels

La théorie de gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle [126]. Le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points (Figure II-2).



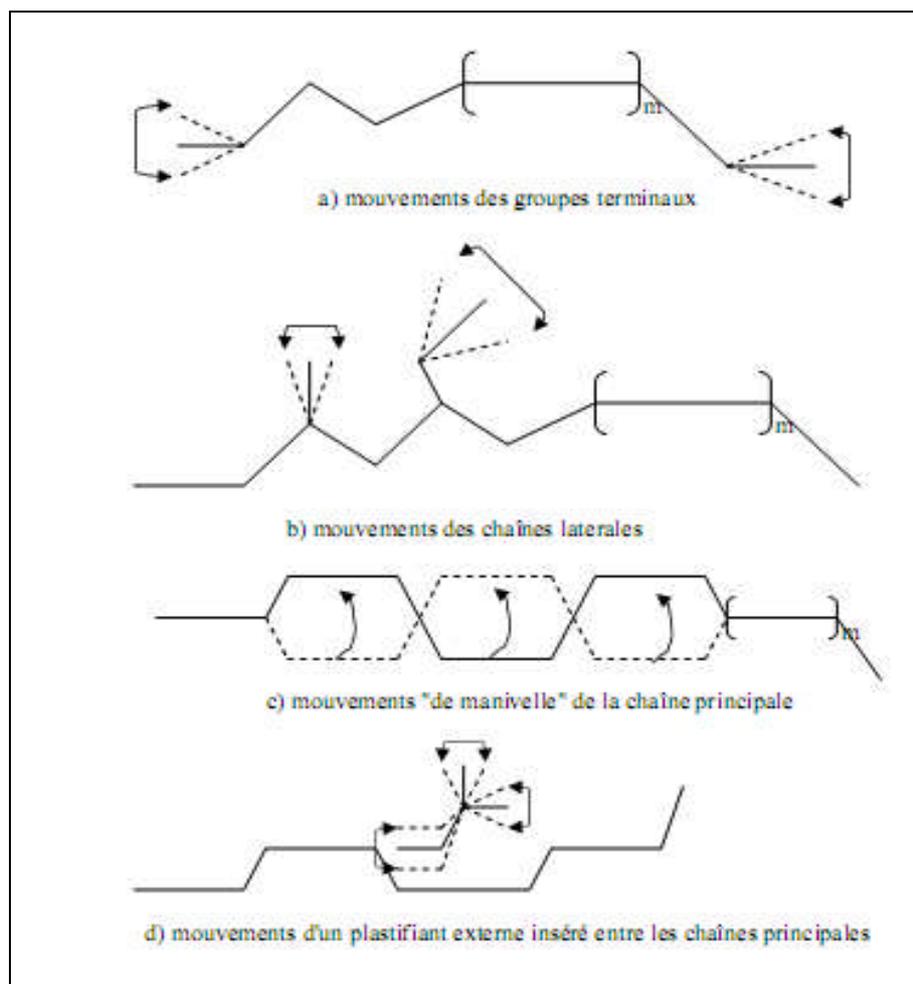
**Figure II-2.** Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

### II-5-3. Théorie du volume libre

La théorie du volume libre explicite le fait que, même à 0 K, le volume d'un cristal réel inclut des "trous" permettant des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur les différentes sources

(Figure II-3): (a) augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire); (b) augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne); (c) faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne); (d) insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et relativement de faible masse moléculaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant.

Les plastifiants idéaux sont miscibles et compatibles en n'importe quelle proportion avec les composants plastiques et ils peuvent être rajoutés dans la solution des polymères (technique de dispersion) ou après l'évaporation des solvants (technique d'absorption) [127,128].



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

#### II-5-4. Théorie mécanistique

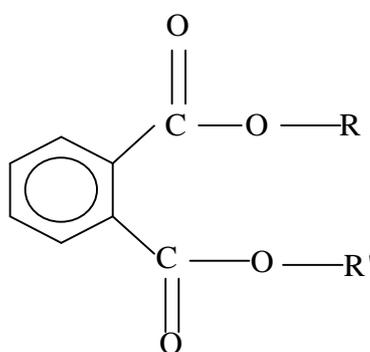
Enfin, on a proposé une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvataion et d'une désolvataion du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une solution solide. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de pression interne, de paramètre de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère [129]

#### II-6. Types des plastifiants

##### II-6-1. Phthalates

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

Les phthalates d'alcools linéaires ou semi-linéaires de même masse moléculaire sont à recommander pour leurs performances aux basses températures, mais sont plus onéreux [129].



**Figure II-4.** Formule chimique des phthalates.

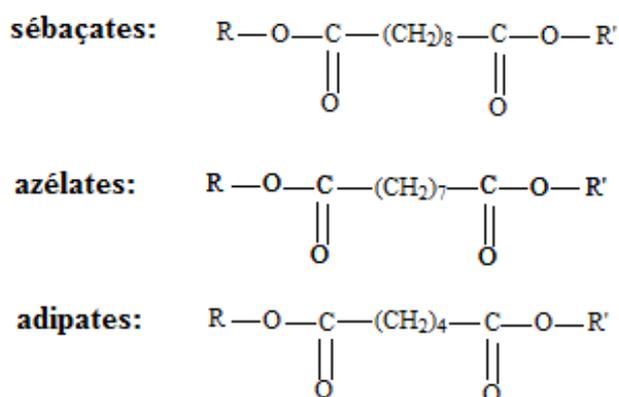
##### II-6-2. Époxydes

Ce sont, le plus souvent, les dérivés époxydés d'acides gras dont les plus connus sont l'huile de soja époxydée, les époxy-stéarates et époxy-tallates d'octyle. Ces produits sont principalement utilisés comme coadjuvants dans les systèmes de stabilisation thermique des mélanges de PVC plastifiés. Comme les quantités à mettre en œuvre sont relativement

importantes (de 3 à 7 pcr), leur action plastifiante ne peut être négligée. Ils sont en effet d'excellents plastifiants par eux-mêmes, mais leur prix très élevé limite, en général, leur utilisation comme plastifiants à des cas exceptionnels. Il faut signaler les bonnes performances à froid de l'époxy-stéarate d'octyle [129].

### II-6-3. Esters d'acides aliphatiques dicarboxyliques: adipates, sébaçates, azélates

La linéarité d'une partie de la chaîne carbonée de ces esters se traduit par une amélioration des caractéristiques aux basses températures des produits plastifiés. Il existe toute une série de ces esters, en particulier les adipates, fabriqués à partir d'acide adipique par réaction avec des mono alcools linéaires ou non. Ces plastifiants sont toujours considérés comme des spécialités (à cause de leur coût) et utilisés, en association avec des phthalates, pour obtenir les caractéristiques requises aux basses températures. Leur compatibilité avec le PVC est d'ailleurs limitée quand ils sont utilisés seuls [129].



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

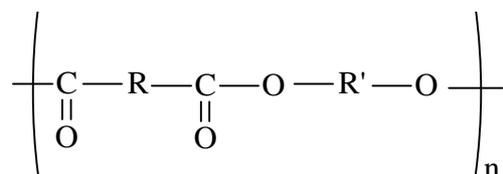
### II-6-4. Ester époxydé

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

Les huiles de tall sont préparées à partir des acides gras d'huile de tall et des alcools C5-C8 [130].

### II-6-5. Polyesters ou plastifiants polymériques

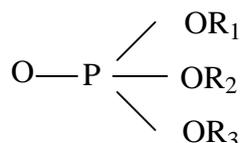
Ce sont les produits de la réaction d'un diacide aliphatique sur un diol. Les plus courants sont des polyadipates de glycol, de masses moléculaires variées (de 800 à 10000). La volatilité de ces produits est, bien entendu, fonction de leur masse moléculaire. Plus celle-ci est élevée, plus faible sera leur perte par évaporation à une température donnée. Ces plastifiants, souvent difficiles à mettre en œuvre, ne s'utilisent que dans les applications pour températures élevées, où ils confèrent une longévité convenable aux objets plastifiés. Leur excellente résistance à l'extraction par les solvants et l'eau savonneuse augmente avec leur masse moléculaire [129].



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

### II-6-6. Phosphates

Très utilisées dans les anciennes formulations du PVC, les orthophosphates d'alkyle ou (et) d'aryle sont souvent mixtes. Le plus ancien est le phosphate de tricrésyle mais les phosphates de diphenyl-octyle (ou de diphenyl-isodécyle) sont, en général, préférés car ils confèrent de bonnes performances à froid. Leur utilisation quasi unique exploite leur excellente résistance à la propagation de la flamme par formation d'une couche carbonée isolante la zone ignée de l'air ambiant. Pour augmenter l'effet ignifugeant, on peut utiliser des alcools chlorés estérifiant l'acide ortho phosphorique [129].



**Figure II-7.** Formule générale des phosphates.

### II-7. Plastifiants aux films de bio-polymères

L'utilisation des films à base de biopolymères dépend de plusieurs dispositifs comprenant le coût, disponibilité, propriétés mécaniques (force et flexibilité), qualité optique (lustre et opacité), conditions requises de barrière (vapeur d'eau, perméabilité à O<sub>2</sub> et à CO<sub>2</sub>), et la résistance de la structure à l'eau. Ces caractéristiques sont considérablement influencées par des paramètres tels que le type de matière employé en tant que matrice structurale (conformation, masse moléculaire, distribution de charge), états de fabrication de film (dissolvant, pH, concentration, température, etc.), le type et la concentration d'additifs (plastifiants, agents réticulant, antioxydants, etc.) [131]. Habituellement, les biopolymères et les plastifiants sont hygroscopiques et donc la teneur en eau de film est affectée par des conditions ambiantes. En outre, l'eau est le dissolvant principal en technologie des biopolymères. Ses molécules réduisent la T<sub>g</sub> et augmentent le volume libre des matières biologiques, et sont considérées ainsi comme plastifiants. En effet, l'eau est le plastifiant naturel le plus puissant des films hydrocolloïdes [117,132]. En plus de l'eau, les plastifiants les plus utilisés généralement sont les polyols, mono, les di et les oligosaccharides. Le glycérol était ainsi, presque systématiquement incorporé dans la plupart des films hydrocolloïdes [133]. Le glycérol est en effet une molécule fortement hygroscopique généralement supplémentaire aux solutions filmogènes pour empêcher la fragilité de film [132,134].

Récemment, beaucoup d'études se sont concentrées sur l'utilisation des polyols tels que glycérol [117,135-153], éthylène glycol, diéthylène glycol, triéthylène glycol, et polyéthylène glycol [116,154,155], sorbitol [155-157] et mannitol [158]; acides gras [155,159-160] ; monosaccharides (glucose, mannose, fructose, sucrose) [133,153,161]; éthanol amine [162] ; urée [152] ; tri-éthanol amine [140]; huiles végétales; lécithine; cires [158,164] ; acides aminés [163]; agents tensio-actifs [164] et l'eau [117, 132, 134] comme plastifiants des films biodégradables.

# Chapitre III

### III- Matériaux et Techniques utilisés

#### III-1. Matériaux

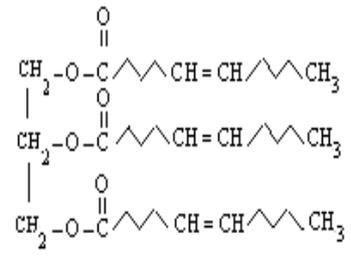
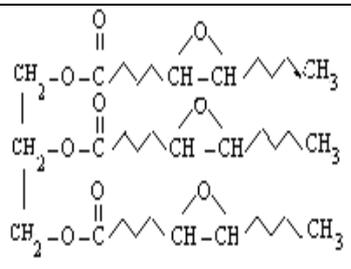
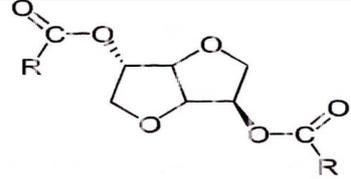
##### III-1-1. Polymère

Le Poly (acide lactique) PLA, utilisé dans cette étude a été fourni par la société NatureWorks. Ce produit est référencé sous la dénomination commerciale 2002D, 3051D. Ils se présentent sous forme de grains, dont les caractéristiques essentielles sont définies dans la fiche de fournisseur (Annexe 1 et Annexe2).

##### III-1-2. Additifs et solvants

Le tableau suivant représente l'ensemble des produits chimiques utilisés lors de cette étude.

**Tableau III-1.** Les différents produits chimiques utilisés.

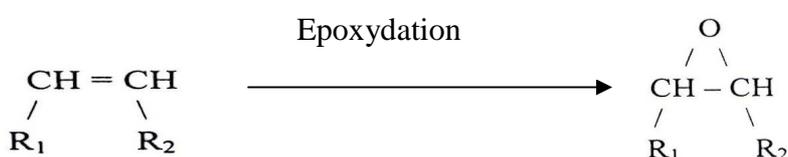
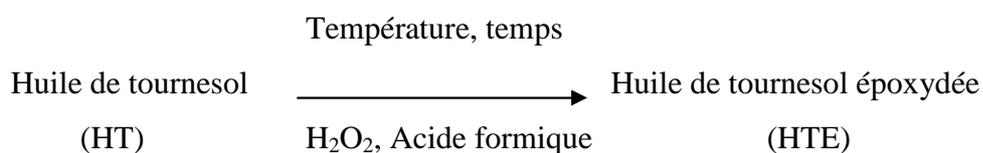
| Produit                           | Nature  | Formules chimiques   | Aspect                                 | Producteur                  |
|-----------------------------------|---|--|--|-----------------------------|
| Huile de tournesol<br>Commerciale | Huile de tournesol<br>Commerciale<br>(100% tournesol) |   | Liquide<br>huileux<br>jaune            | CEVITAL<br>Bejaia - Algérie |
| Agent<br>d'époxydation            | Eau oxygénée  | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | Liquide                                | Biochem                     |
| Bio Plastifiants                  | Huile de tournesol<br>Epoxydée<br>(HTE)               |  | Liquide<br>visqueux<br>jaune<br>claire | Laboratoire<br>(LMPMP)      |
|                                   | Diester isosorbide<br>(DEI)                           |  | Liquide<br>huileux<br>limpide          | Roquette<br>(Annexe 3)      |
| Solvants                          | Acide formique  | HCOOH  | Liquide                                | FLUKA                       |
|                                   | Acide acétique  | CH <sub>3</sub> COOH   | Liquide                                | Riedel-de Haën              |
|                                   | Chloroforme   | CHCl <sub>3</sub>  | Liquide                                | Riedel-de Haën              |

### III-2. Techniques de mise en oeuvre

#### III-2-1. Epoxydation d'huile de tournesol

La première partie de notre travail concerne l'époxydation de huile de tournesol commerciale.

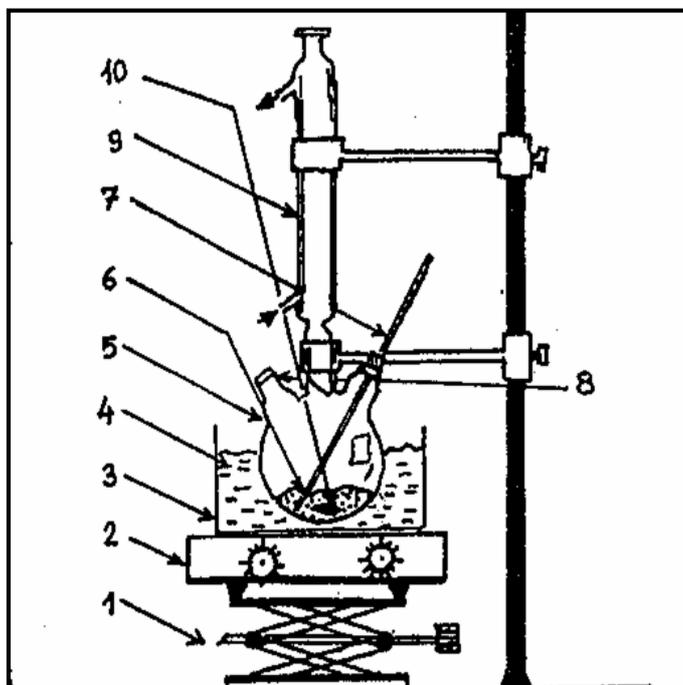
- Principe de la réaction



Avec:



- Montage expérimental



- 1- Support
- 2- Plaque Chauffante
- 3- Cristallisoir
- 4- Huile Diathermique
- 5- Ballon à 3 cols (250ml)
- 6- Milieu réactionnel
- 7- Thermomètre
- 8- Bouchon
- 9- Réfrigérant
- 10- Barreau Magnétique

Figure III-1. Montage expérimental de l'époxydation de l'huile de tournesol commerciale.

- **Composition des réactifs**

- 60 ml Huile de tournesol commercial (HT).
- 60 ml Eau oxygénée (35 %).
- 35 ml acide formique (98 %).

- **Mode opératoire**

Dans un ballon tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'un agitateur, et d'un thermomètre. Introduire 60 ml de l'huile de tournesol commerciale (100%), 60 ml eau oxygénée (35%) puis ajouter 35 ml d'acide formique (goutte à goutte) en utilisant une ampoule à décanter. Le milieu réactionnel est agité et chauffé (55°C) pendant 2 heures. Après décantation de la solution, élimination de la phase aqueuse puis lavage de la phase huileuse par l'eau distillée jusqu'à la purification totale de la phase organique.

- **Calcul de l'indice d'oxyrane**

L'indice d'oxyrane de l'huile de tournesol époxydée a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57). Dans une burette graduée, mettant le HBr et dans un Erlen Meyer fermé mettant 10 ml d'acide acétique et 0,3 - 0,4 g (HTE), et on ajoute 3 gouttes de l'indicateur violet, puis on le titre par l'HBr goutte à goutte en agitant le mélange jusqu'à l'obtention d'une couleur bleu verte, ensuite on mesure le volume consommé (Annexe 4).

Avec la relation suivante on calcule l'indice d'oxyrane :

$$(\%) \text{ Indice d'Oxyrane} = N \cdot 1,6 \cdot (V_f - V_i) / m$$

N : normalité 0,15N.

$V_f, V_i$  : étant volume final et initial du HBr.

m : la masse d'HTE utilisée.

- **Préparation de l'indicateur violet**

On dissout 0,1 g de cristal violet (poudre) dans 100 ml de l'acide acétique glacial (100%).

### III-2-2. Préparation des mélanges PLA/ plastifiant

Deux types de formulations ont été réalisées à base du PLA (2002D et 3051D) et en présence de deux plastifiants : Diester isosorbide (DEI) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) en quantités variables. Les feuilles plastifiées sont obtenues par deux modes :

- 1/ Par dissolution dans le chloroforme ensuite séchage à l'air ambiant.
- 2/ Les mêmes formulations aussi ont été réalisées par malaxage dans un mélangeur interne du type Plastographe-brabender à T=190°C pendant 10 minutes.

#### III-2-2-1. Solvatation dans le chloroforme

Les quantités requises du PLA, HTE et DEI ont été dissous dans le chloroforme séparément.

21,6 g de PLA dans 280ml de chloroforme.

18g de l'HTE dans 50 ml de chloroforme.

18g de DEI dans 50 ml de chloroforme.

La solution de plastifiant a ensuite été transférée dans la solution de PLA avec une éprouvette goutte à goutte et une agitation continue. En suite le mélange est chauffé au reflux pendant 2h, le verser dans une boîte de pétri de 20 cm de diamètre, et laisser sécher à l'aire ambiant [14,15]. Les compositions utilisées sont présentées dans le tableau III-2.

**Tableau III-2.** Les différentes formulations réalisées.

| <b>Compositions</b> | <b>% PLA<br/>(2D ou 51D)</b> | <b>% Plastifiant<br/>(HTE ou DEI)</b> |
|---------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 100/0               | 100                          | 0                                     |
| 95/5                | 95                           | 5                                     |
| 92,5/7,5            | 92,5                         | 7,5                                   |
| 90/10               | 90                           | 10                                    |
| 85/15               | 85                           | 15                                    |
| 80/20               | 80                           | 20                                    |

Notant par:

2D : 2002D.

51D : 3051D.

### III-2-2-2. Mélange dans le Brabender

Dans cette partie, le Brabender de type PLASTI-CORDER est utilisé pour la réalisation des mélanges PLA/ plastifiant.

Le volume de la chambre du mélange est de 60 cm<sup>3</sup>, qui correspond à une masse à peu près de 55g, et comme les densités de PLA, ainsi que l'HTE et DEI sont respectivement 1,024 et 1,02 les masses sont confondues avec le volume. Le tableau III-2 présente les compositions massiques des différentes formulations.

La température de Brabender est de 190°C, et le temps de séjour est de 10 min à une vitesse de 30 tr/s, avec un temps de préchauffage avant chaque formulation. Ce procédé permet d'obtenir des masses en bloc transformés en films par une presse hydraulique.

## III-3. Techniques de caractérisation

### III-3-1. Caractérisation thermique

#### III-3-1-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

##### • Principe

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

La température de transition vitreuse (si elle est observable) est déterminée à mi-hauteur du saut de capacité calorifique. Les endothermes de fusion sont caractérisés par la température de fusion (mesurée au maximum du pic) et par l'enthalpie de fusion (aire sous le pic, entre l'endotherme et la ligne de base). Les taux de cristallinité ( $X_c$ ) sont calculés en divisant les enthalpies de fusion ( $\Delta H_f$ ) par l'enthalpie de fusion du 100% cristallin ( $\Delta H_{f0}$ ). Les valeurs pour chaque matériau sont données dans la littérature, même si les valeurs ne sont pas toujours identiques d'un auteur à l'autre. Fischer et col [165] proposent une valeur entre 81,3 et 93 J/g alors que Sarasua et col [166] indiquent plus récemment un  $\Delta H_{f0}$  de 106 J/g mesuré par dépression du point de fusion. Enfin, Cohn et col [167] déterminent un enthalpie de fusion de 55,1 J/g pour un échantillon dont le taux de cristallinité est de 37%, ce qui représente un  $\Delta H_{f0}$  de 148 J/g. Nous retiendrons la valeur de 93 J/g qui est couramment utilisée dans la littérature.

$$\%(X_c) = (\Delta H_f / \Delta H_{f0}) \times 100$$

- **Appareil et conditions expérimentales**

Les essais sont réalisés au moyen d'une DSC "TA instruments, Q500" pilotée par un logiciel TA Universal Analysis, dont les conditions sont :

- Refroidissement à -82°C pendant 3min.
- Chauffage 10°C/min jusqu'à 220°C, isotherme à 220°C pendant 3 min, et refroidissement à -80 °C.

Les deux fours sont balayés par un flux d'azote gazeux afin de pouvoir travailler sous atmosphère inerte.

### **III-3-2. Caractérisation structurale**

#### **III-3-2-1. Spectroscopie Infrarouge (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'interaction entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

Cette technique a été utilisée dans le cadre de la caractérisation structurale des films de PLA plastifiés obtenu par le Brabender.

L'appareil utilisé pour les films du PLA plastifié est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, et pour le DEI et l' HTE, l'appareil utilisé est de type IRAFFINITY-1 shimadzu, des pastilles ont été préparées par compression en mélangeant une goutte de DEI dans 100g de KBr.

#### **III-3-2-2. Diffraction des rayons X (DRX)**

- **Principe**

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

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau de rayons X et  $\theta$  est l'angle de diffraction.

- **Appareil et conditions expérimentales**

L'appareil de diffraction utilisé fonctionne à une tension accélératrice de 40kV. L'anticathode de cuivre produit un rayonnement  $K\alpha$  de longueur d'onde  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ . Les expériences sont réalisées sur des films du PLA obtenus par le Brabender.

### **III-3-2-3. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Ce type de microscopie permet d'avoir une vision rapide de la topographie de la surface de l'échantillon. Le principe du MEB est qu'un faisceau d'électrons émis par un canon balaye la surface de l'échantillon ; l'interaction matériau-électrons incidents génère ainsi des électrons secondaires caractéristiques de la topographie de l'échantillon ainsi que des électrons rétro diffusés qui sont quant à eux plutôt caractéristiques de la composition de l'échantillon, chaque type d'électron émis étant recueilli sur un détecteur spécifique. Le nombre de ces électrons est proportionnel au volume d'interaction (poire de diffusion) dont la forme dépend de l'intensité et de la tension d'accélération du faisceau incident.

Dans cette étude des films du PLA et du PLA plastifié par le Brabender ont été observées à l'aide d'un appareil MEB-FEI QUANTA 200. La tension accélératrice est variable et sera précisée sur chaque cliché.

### **III-3-2-4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

Le principe de la Résonance Magnétique Nucléaire repose sur le comportement du moment magnétique de certains noyaux atomiques sous l'influence de champs magnétiques externes et des champs locaux induits par les noyaux environnants.

Les expériences de RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisées sur l'huile de tournesol commercial et l'huile de tournesol époxydée par un spectromètre de type Nicolet et  $\text{CDCl}_3$  comme solvant.

## **III-3-3. Caractérisation mécanique**

### **III-3-3-1. Analyse mécanique dynamique (DMA)**

- **Principe**

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

- **Appareil et conditions expérimentales**

L'appareil utilisé est de RSA Rheometrics. Les propriétés ont été obtenues en utilisant une déformation de 0,6%, pour des températures allant de  $-80^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et fréquence de 1 Hz. Les échantillons utilisés pour ce type d'expérience sont obtenus par séchage du solvant dont les dimensions :  $8 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ .

### III-3-4. Caractérisation Rhéologique

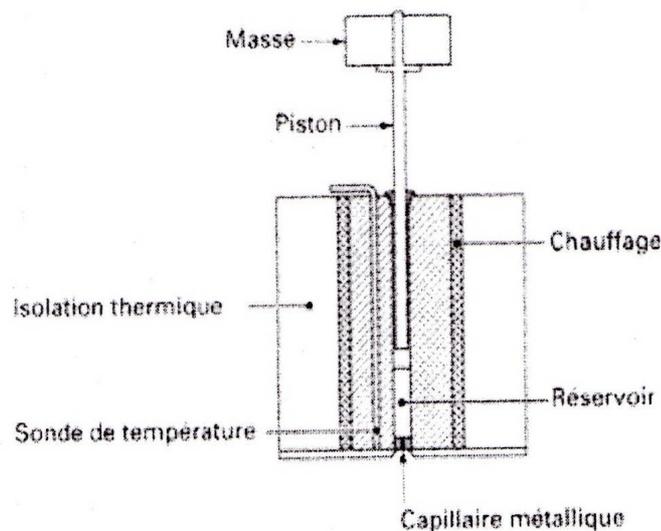
#### III-3-4-1. Mesure de l'indice de fluidité (MFI)

- **Principe**

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

- **Appareil et conditions expérimentales**

L'appareil utilisé est un MFI Controlab Melt Flow Rate apparatus Model 5, environ 7g de l'échantillon caractérisé est introduit dans le réservoir possédant un diamètre de quelque millimètre (figure III-2)



**Figure III-2.** L'appareil de mesure de l'indice de fluidité

La température est réglée à 190°C dans notre cas. Un temps d'attente de 3 minutes est observé pour s'assurer que le polymère est bien fondu. Une masse de 2,16 Kg est ensuite appliquée sur le piston, obligeant le polymère à s'écouler par la filière métallique. Des jongs sont découpés toutes les 10s puis pesée pour calculer l'indice de fluidité (MFI).

Le test est réalisé sur des échantillons du PLA granulé pour la caractérisation de la matière première et sur le PLA plastifié obtenu par le Brabender.

$$\text{MFI} = 600 \times m / t$$

Où

m : masse (g) ; t : temps (s).

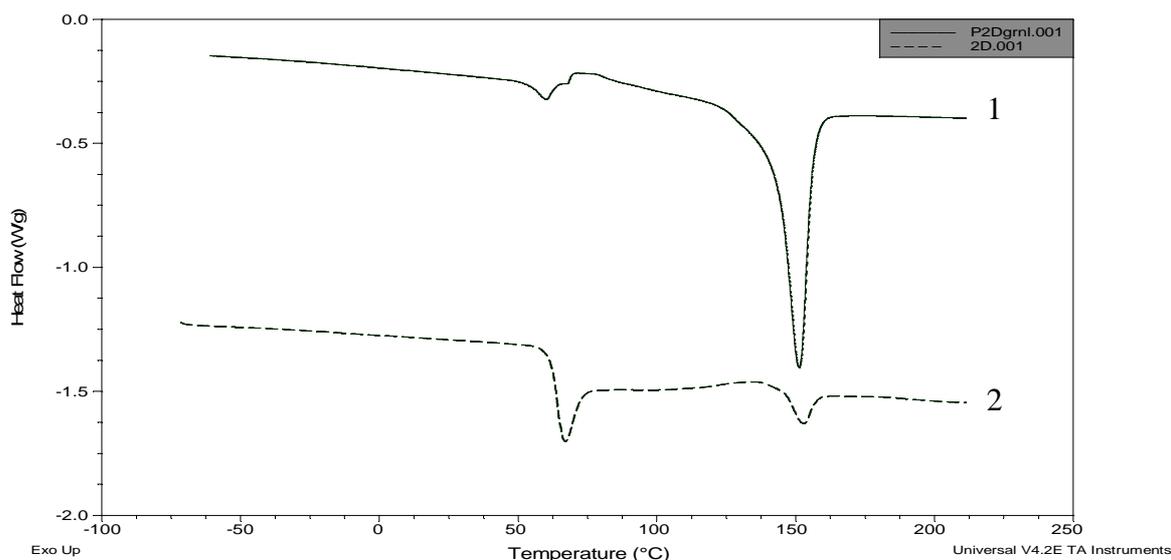
# Chapitre IV

## IV-1. Propriétés thermiques

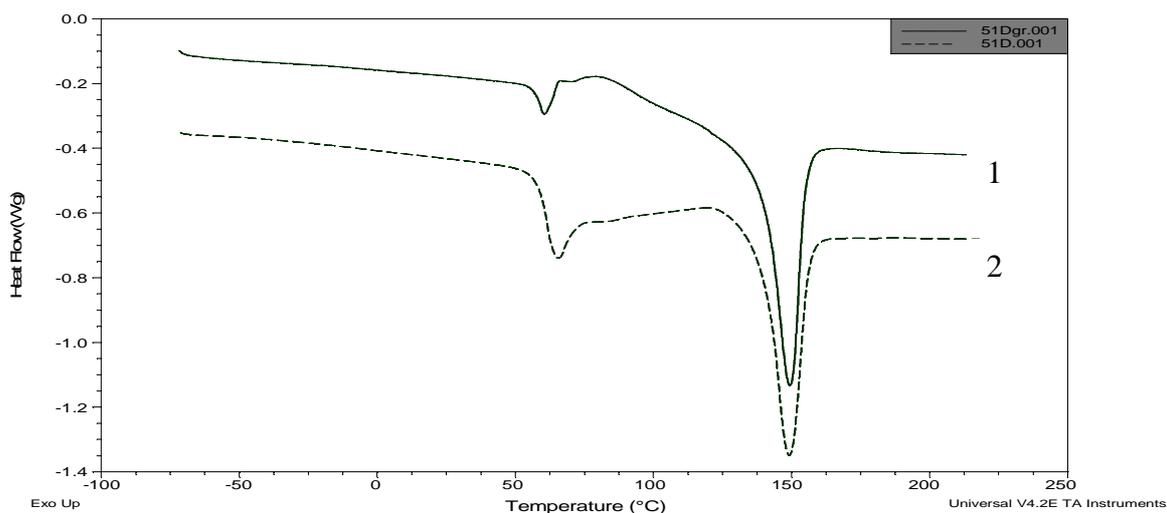
### IV-1-1. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Nous nous intéresserons tout d'abord à caractériser le comportement thermique et la cristallisation du PLA commercial (2002D et 3051D).

La figure IV-1 représente les thermogrammes d'un granulé de PLA 2002D tel que reçu, et du PLA élaboré par le Brabender à  $T = 190^{\circ}\text{C}$ , pendant 10 min.



**Figure IV-1.** Thermogrammes d'un granulé de PLA 2002D (1) et du PLA élaboré par Brabender (2).



**Figure IV-2.** Thermogrammes d'un granulé du PLA 3051D (1) et du film de PLA élaboré par Brabender (2).

Concernant le granulé du PLA 2002D, on note la présence d'un saut de capacité calorifique vers 60°C caractéristique de la température de transition vitreuse du matériau. Une transition endothermique s'étalant de 120°C à 160°C avec un maximum du pic à 150°C est ensuite observée. Cette dernière correspondant à la fusion des cristaux de PLA indiquant que le granulé fourni est initialement semi-cristallin. Dans le cas du film élaboré par le Brabender et la presse, on peut noter que la température de transition vitreuse du matériau se situe aussi vers 60°C. De plus, une faible transition exothermique, qui peut être liée à la cristallisation, est observée vers 120°C. Celle-ci est suivie d'un faible pic endothermique qui correspond à la fusion des cristaux. Le calcul du taux de cristallinité nous montre que les films du PLA ainsi élaborés sont quasiment amorphes ( $X_c = 3,6\%$ ).

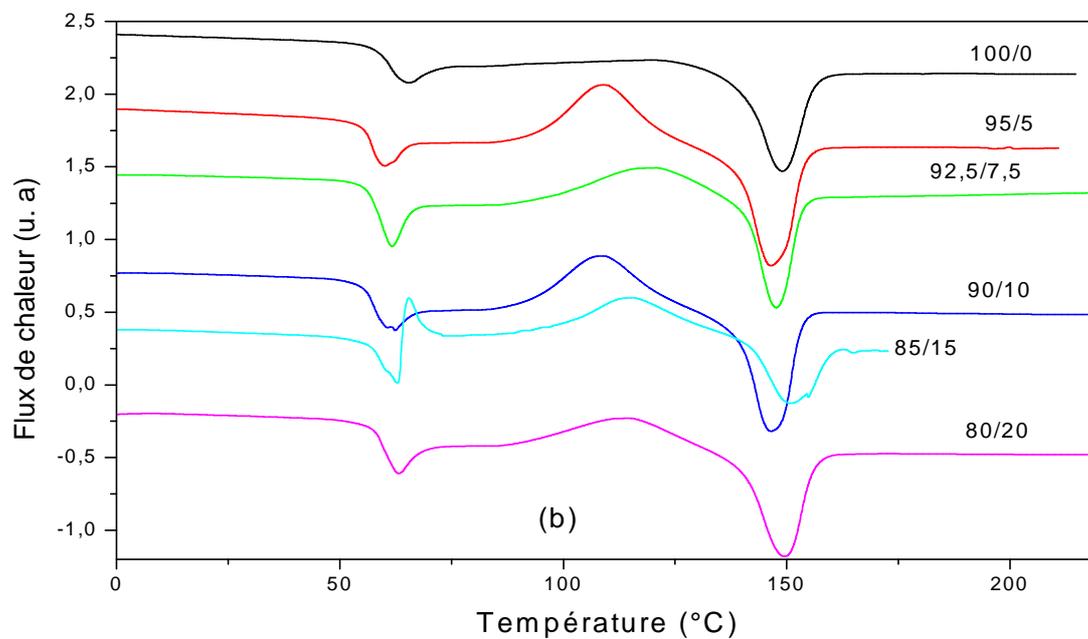
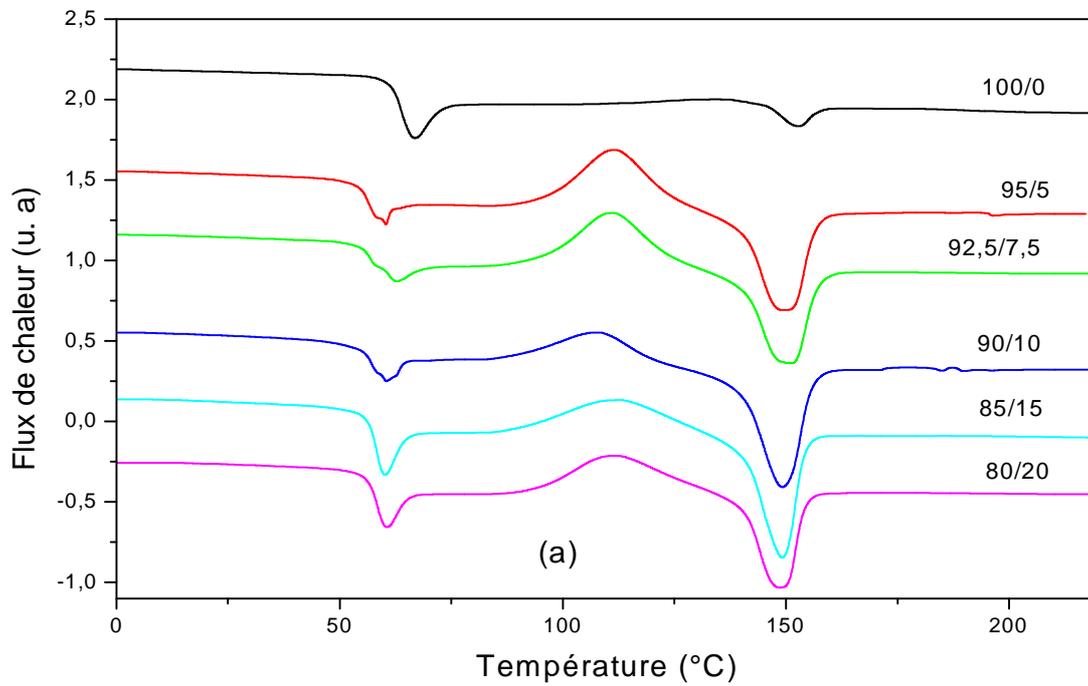
Pour le PLA 3051D présenté sur la figure IV-2, le granulé et le film mise en œuvre par le Brabender, possèdent tout les deux un saut de capacité calorifique vers 58°C caractéristique de la température de transition vitreuse, et une transition endothermique s'étalant de 120°C à 160°C avec un maximum du pic à 150°C, correspondant à la fusion des cristaux du PLA indiquant que le granulé fourni et le film élaboré sont semi-cristallin, avec un taux de cristallinité ( $X_c = 23,1\%$ ) pour le film.

La figure IV-3 illustre les thermogrammes DSC du PLA et du PLA plastifié par l'HTE. Les différents paramètres DSC sont résumés dans le tableau IV-1. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  étaient inférieures à celle du PLA seul. La  $T_g$  est passée de 61,6°C à 55,1°C pour le 2D/HTE (92,5/7,5), et pour le 51D/HTE la  $T_g$  est passée de 58,4°C à 55,3°C pour (95/5). Cette baisse de  $T_g$  est une bonne indication de l'étendu de la plastification par l'HTE. Ce résultat est en bon accord avec ceux rapportés par Labreque et col [168] et Zhongjie et col [10] sur les effets de la plastification du PLA.

La température de cristallinité  $T_c$  est diminuée par l'ajout de l'HTE, elle est passée de 130,4°C à 107,4°C pour le 2D/HTE, et de 120,8°C à 108°C pour le 51D/HTE. Etant donné que les mélanges sont préparés dans les mêmes conditions, le changement de  $T_c$  en fonction de la composition pourrait être considéré comme le résultat d'interaction entre le PLA et l'HTE en référence à la littérature [169-170].

D'après le tableau IV-1, le taux de cristallinité du PLA plastifié est plus élevé que celui du PLA seul. Pour le 2D/HTE, la plus grande cristallinité est observée à (95/5) pour une valeur de 25,8%, et un taux de 28,6% pour le 51D/HTE (90/10). Cette augmentation indique que la cristallisation du PLA devient plus facile avec la mobilité des chaînes provoquée pa

l'HTE. La cristallinité est aussi influencée par la température de transition vitreuse au cours de malaxage dans le Brabender et aussi lors de l'obtention des films dans la presse.



**Figure IV- 3.** Variation du flux thermique en fonction de la température du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant HTE.

| <b>2D/HTE</b>  | <b>T<sub>g</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>c</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>f</sub> (°C)</b> | <b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b> | <b>X<sub>c</sub> (%)</b> |
|----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| 100/0          | 61,6                      | 132,4                     | 151,9                     | 3,42                        | 3,6                      |
| 95/5           | 60,5                      | 111,4                     | 149,1                     | 21                          | 22,9                     |
| 92,5/7,5       | 5,1                       | 110,6                     | 151                       | 20,6                        | 22,1                     |
| 90/10          | 55,6                      | 107,4                     | 149,1                     | 24                          | 25,8                     |
| 85/15          | 56,37                     | 110,6                     | 148,9                     | 20,5                        | 22,1                     |
| 80/20          | 60,1                      | 110                       | 148,5                     | 17,2                        | 18,5                     |
| <b>51D/HTE</b> | <b>T<sub>g</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>c</sub> (°C)</b> | <b>T<sub>f</sub> (°C)</b> | <b>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</b> | <b>X<sub>c</sub> (%)</b> |
| 100/0          | 58,4                      | 120,8                     | 149                       | 21,5                        | 23,1                     |
| 95/5           | 55,3                      | 108,8                     | 146,4                     | 26,6                        | 28,6                     |
| 92,5/7,5       | 56,                       | 120,7                     | 147,6                     | 18,7                        | 20,1                     |
| 90/10          | 56                        | 108,2                     | 146,4                     | 24,7                        | 26,6                     |
| 85/15          | 55,9                      | 114,2                     | 150,3                     | 15,2                        | 16,4                     |
| 80/20          | 57,9                      | 114,3                     | 149,5                     | 22,6                        | 24,3                     |

**Tableau IV-1.** Les différents paramètres obtenus de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PLA 2002 D ou 3051D plastifié par l'HTE.

Notons par :

T<sub>g</sub> : Température de transition vitreuse.

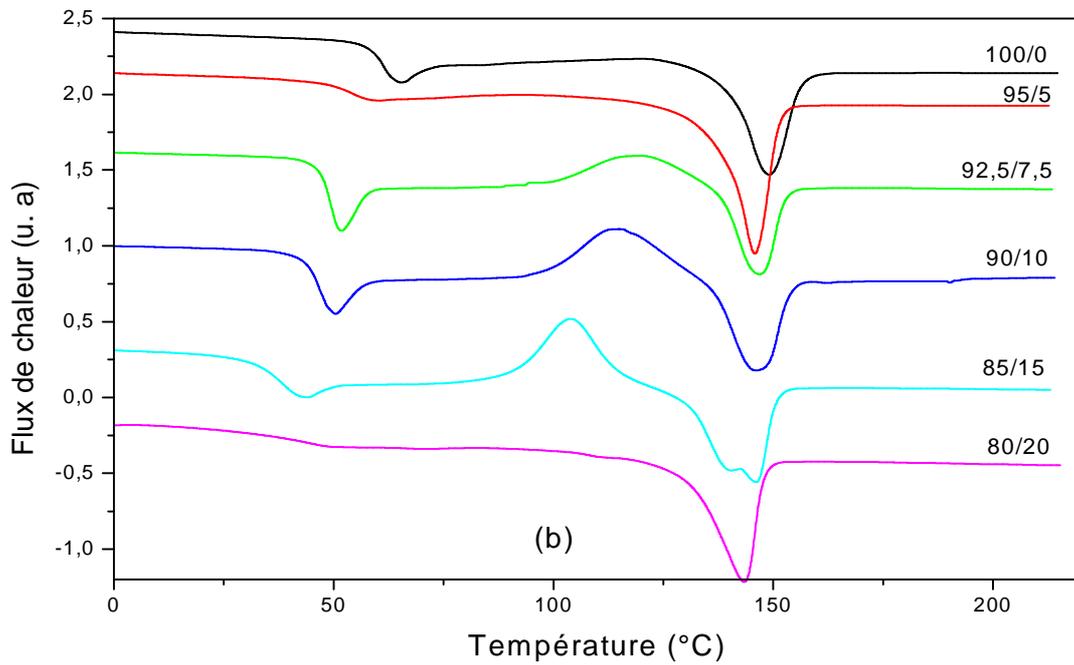
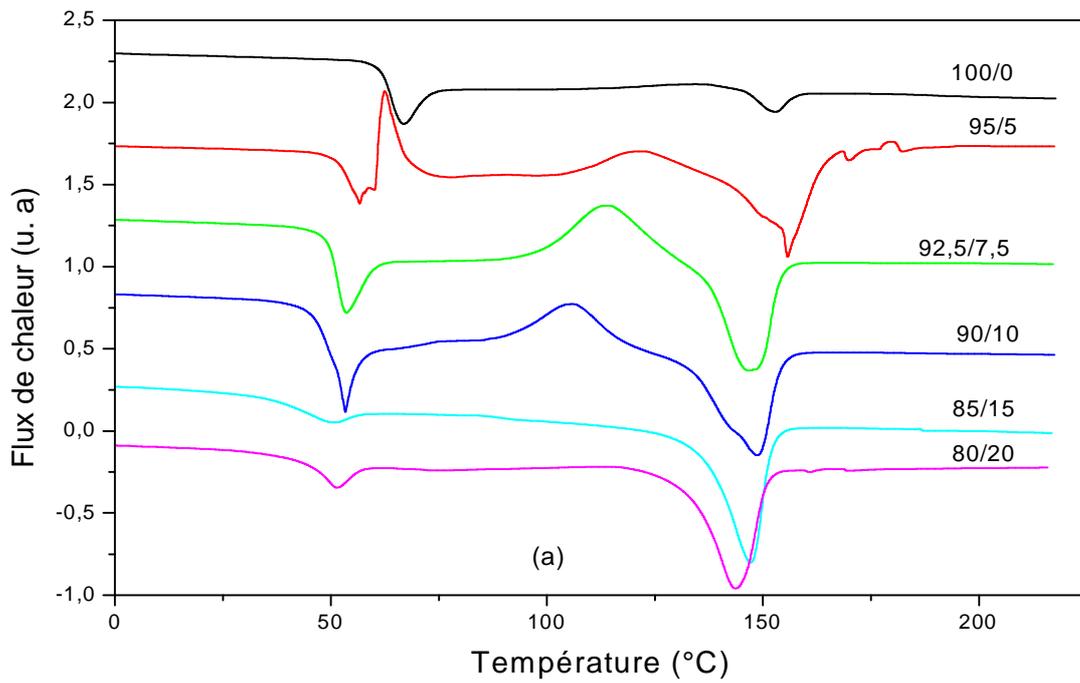
T<sub>c</sub> : Température de cristallisation.

T<sub>f</sub> : Température de fusion.

ΔH<sub>f</sub> : Enthalpie de fusion.

X<sub>c</sub> (%) : Taux de cristallisation.

La figure IV-4 illustre les thermogrammes DSC du PLA et du PLA plastifié par le di ester isosorbide (DEI). D'après le tableau IV-2, il y a une diminution de la température de transition vitreuse T<sub>g</sub> avec l'augmentation de la composition de DEI. La T<sub>g</sub> est passée de 61,6°C à 39,6°C pour le 2D/DEI (85/15), et pour le 51D/HTE la T<sub>g</sub> est passée de 58,4°C à 32,4°C pour (85/15). Mais, il n'y avait plus de diminution avec la teneur plus élevée de DEI, cela indique que le DEI est partiellement miscible avec le PLA.



**Figure IV- 4.** Variation du flux thermique en fonction de la température du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant DEI.

Il peut aussi être vu à partir des thermogrammes DSC que la température de cristallinité  $T_c$  du PLA a diminué progressivement par l'ajout de DEI, ce qui suggère que le DEI améliore la capacité de cristallisation des deux types du PLA. Il est évident que la température de cristallinité diminue en parallèle avec la diminution de  $T_g$ . c'est due à l'augmentation de la mobilité segmentaire des chaînes du PLA par la plastification [171,172].

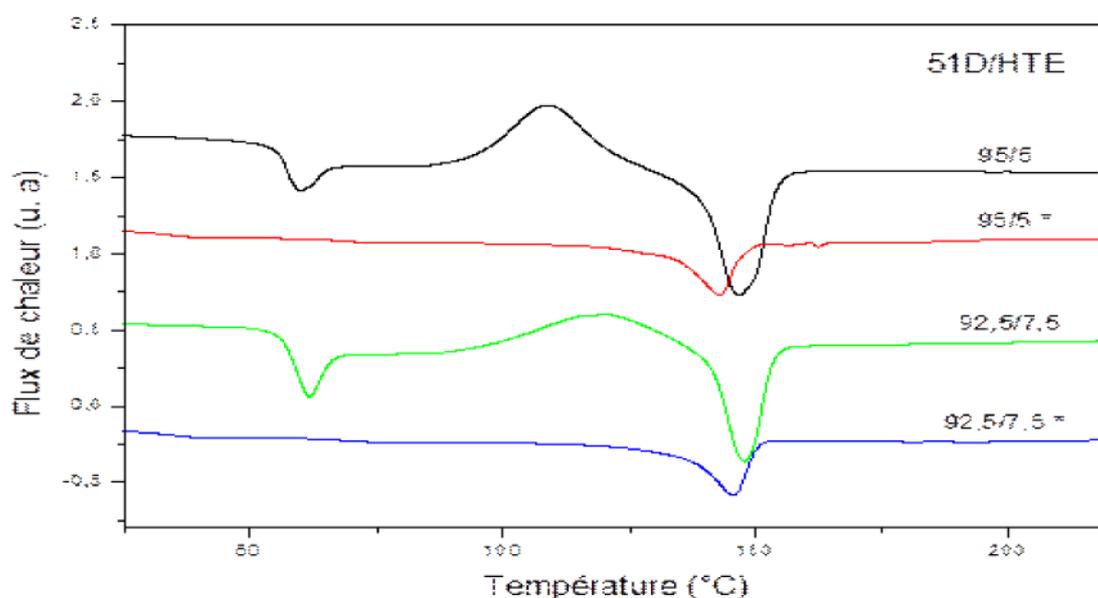
Un double pic de fusion apparaît pour la composition 51D/DEI (85/15). Ce phénomène peut être observé souvent dans les polymères semi-cristallins [173]. Il est attribué à la cristallinité de différentes tailles et de différents degrés de perfection [2].

Selon le tableau IV-2, le PLA plastifié montre bien des enthalpies de fusion supérieures que celui du PLA seul. Indiquant ainsi une plus grande cristallinité. Cette augmentation indique que la cristallisation du PLA devient plus facile avec la mobilité des chaînes induit par le DEI. Des résultats similaires ont été rapportés par Zhang et col [174] et Yonghui et col [175].

| <b>2D/DEI</b>  | <b><math>T_g</math> (°C)</b> | <b><math>T_c</math> (°C)</b> | <b><math>T_f</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b> | <b><math>X_c</math> (%)</b> |
|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 100/0          | 61,6                         | 132,4                        | 151,9                        | 3,42                                 | 3,6                         |
| 95/5           | 52,2                         | 122,1                        | 155,6                        | 19                                   | 20,4                        |
| 92,5/7,5       | 49,8                         | 113,9                        | 146,5                        | 23,5                                 | 25,3                        |
| 90/10          | 49,8                         | 105,4                        | 148,6                        | 25                                   | 26,9                        |
| 85/15          | 39,6                         | -                            | 147                          | 27,1                                 | 29,1                        |
| 80/20          | 45,5                         | 106,6                        | 143,5                        | 26,8                                 | 28,8                        |
| <b>51D/DEI</b> | <b><math>T_g</math> (°C)</b> | <b><math>T_c</math> (°C)</b> | <b><math>T_f</math> (°C)</b> | <b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b> | <b><math>X_c</math> (%)</b> |
| 100/0          | 58,4                         | 120,8                        | 149                          | 21,5                                 | 23,1                        |
| 95/5           | 51                           | -                            | 145,7                        | 29,5                                 | 31,7                        |
| 92,5/7,5       | 46,9                         | 119,9                        | 146,7                        | 16                                   | 17,2                        |
| 90/10          | 43,6                         | 114,8                        | 146                          | 19,9                                 | 21,4                        |
| 85/15          | 32,4                         | 103,8                        | 145,9                        | 26,1                                 | 28,1                        |
| 80/20          | -                            | -                            | 143,3                        | 26,1                                 | 28,1                        |

**Tableau IV-2.** Les différents paramètres obtenus de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) du PLA 2002D ou 3051D plastifié par le DEI.

La figure IV-5 présente une comparaison entre deux formulations obtenues par solvataion dans le chloroforme et par malaxage dans le Brabender. Les formulations obtenues par le Brabender possèdent des zones de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion très claires, et affichent des  $T_f$  légèrement supérieures à celles obtenues par solvataion dans le chloroforme.



**Figure IV- 5.** Variation du flux thermique en fonction de la température du PLA du type 3051D en présence du plastifiant HTE obtenu par solvataion dans le chloroforme(\*), et par le Brabender.

## IV-2. Propriétés structurales

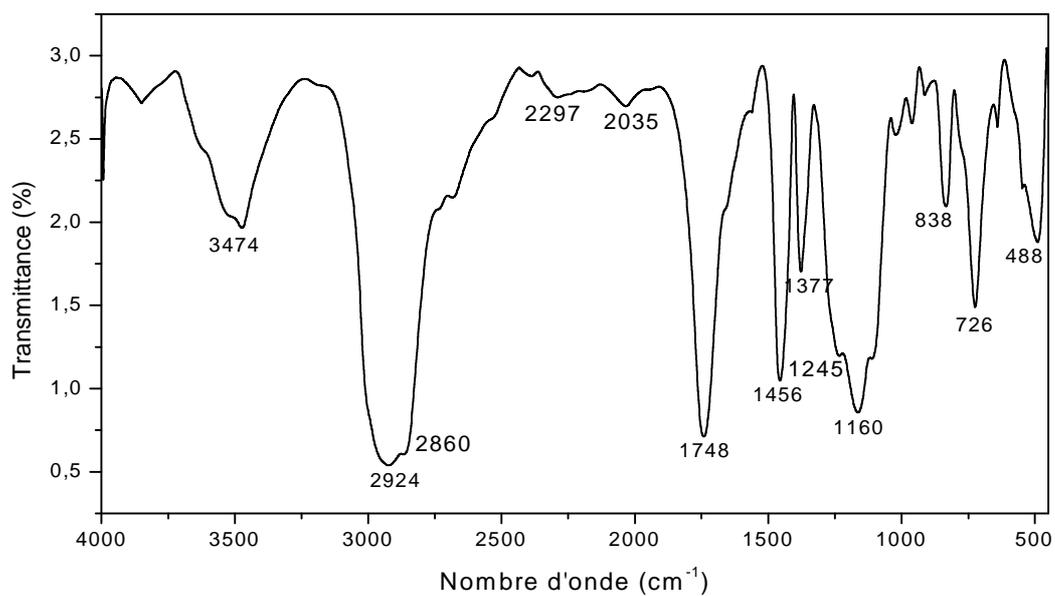
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la résonance magnétique nucléaire protonique (RMN- $^1\text{H}$ ), ont été utilisés pour caractériser et confirmer la structure d'huile de tournesol commerciale (HT) et l'huile de tournesol époxydée (HTE).

L'attribution des déplacements chimiques des protons des triglycérides et triglycérides après époxydation sont données dans la figure IV-6 avec l'utilisation de  $\text{CDCl}_3$  comme solvant.

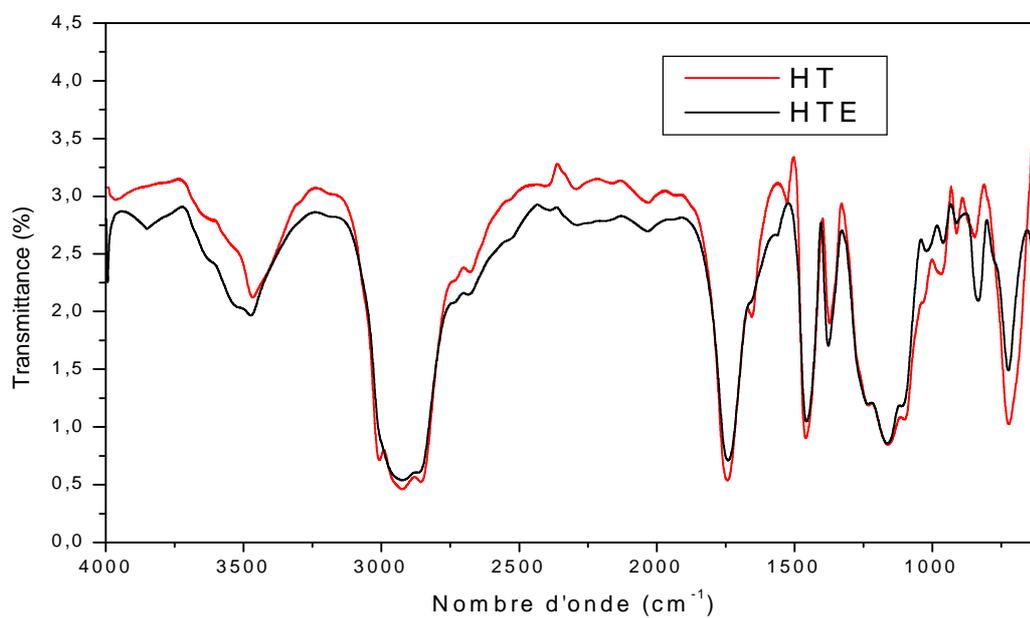
D'après la figure IV-7 , il ya une diminution significatif de l'attribution  $\text{CH}=\text{CH}$  à 5,3 ppm et l'apparition des pics entre 2,8-3,2 ppm pour l'HTE qui correspond au groupement oxyrane, ce qui indique que l'huile de tournesol est bien époxydée, avec un indice d'Oxyrane de 5,17%.



### IV-2-1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)



**Figure IV- 8.** Spectre IRTF de l'HTE.



**Figure IV- 9.** Spectre IRTF de l'HT et de l'HTE.

Se référant au spectre IR, comme indiqué dans la figure IV-8. La chaîne moléculaire de l'HTE se compose de liaison C-H (2924 et 2854  $\text{cm}^{-1}$ ), liaison C = O (1748  $\text{cm}^{-1}$ ), Bande C-O- de l'ester à (1160  $\text{cm}^{-1}$ ), -CH<sub>3</sub> (1456 et 1377  $\text{cm}^{-1}$ ), Bande C-O- de groupe époxyde (1245  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que le groupe époxyde (838  $\text{cm}^{-1}$ ) [177-180].

La figure IV-10 présente le spectre IR du PLA seul et du PLA plastifié par l'HTE, les bandes caractéristiques sont présentées dans le tableau IV-3.

**Tableau IV-3.** Principales bandes caractéristiques du PLA.

| Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Attributions  |
|------------------------------------|---|
| 3656                               | -OH   |
| 2999                               | $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$                                 |
| 2945                               | $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$                                  |
| 2892                               | $\nu \text{CH}_3$   |
| 1758                               | $\nu \text{C}=\text{O}$                                       |
| 1455                               | $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$                              |
| 1366                               | $\delta_{\text{l}} \text{CH} + \delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ |
| 866                                | $\nu \text{C-COO}$  |

Notons par :

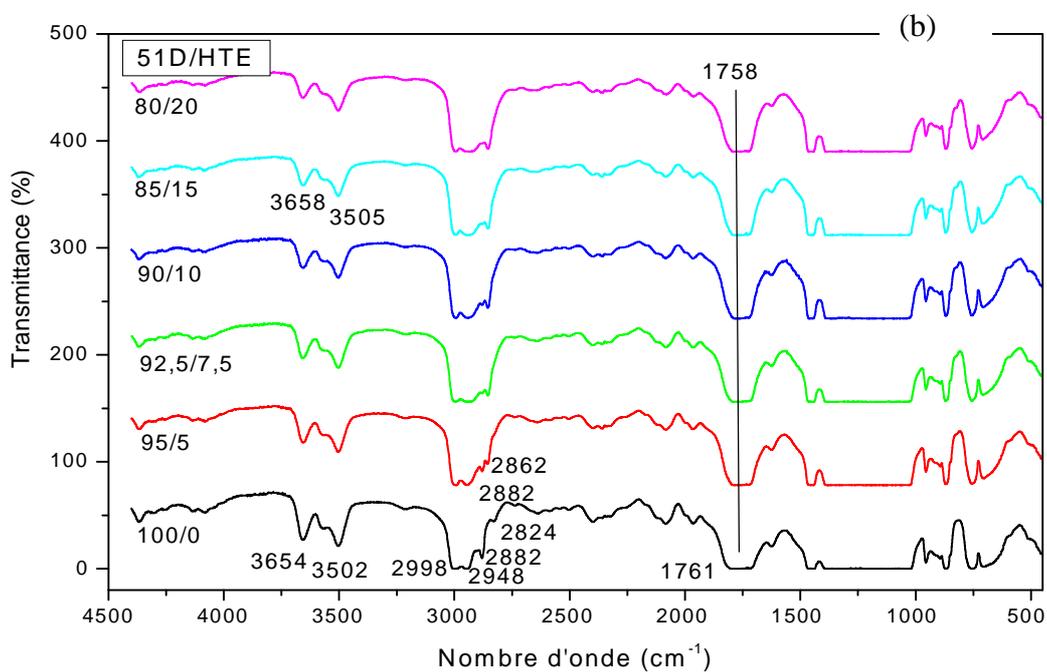
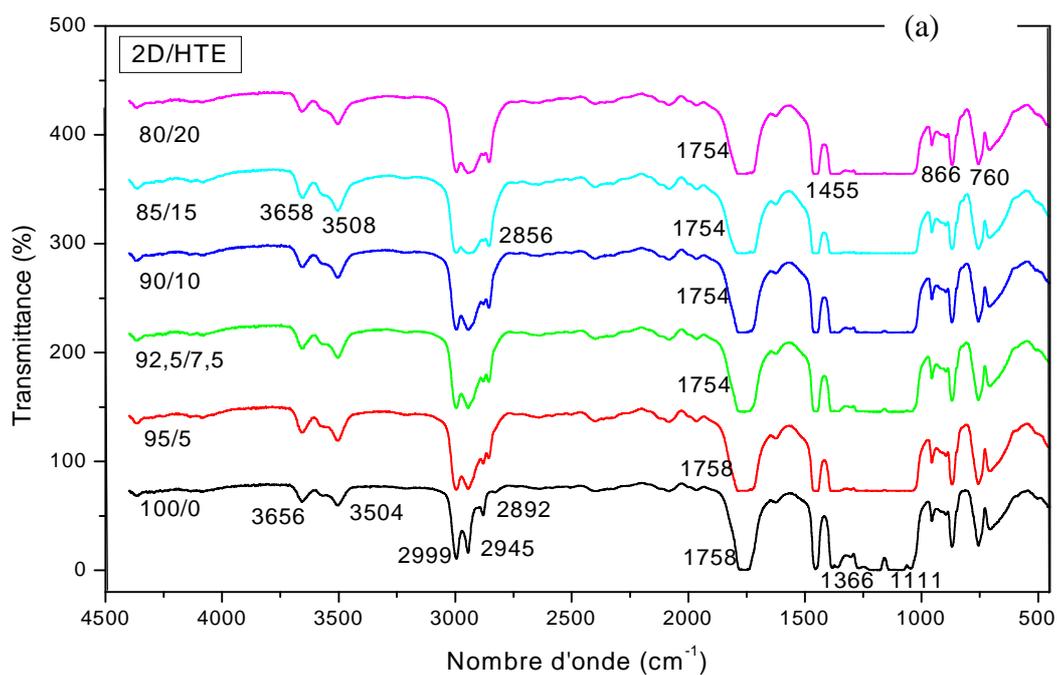
s= symétrique;

as = asymétrique;

$\nu$  = vibration de valence;

$\delta$  = vibration de déformations.

Ces attributions sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature [181,182], de plus les différents mélanges ont des bandes à 866  $\text{cm}^{-1}$  affecté aux modes CH<sub>3</sub> balancement de  $\alpha$  cristal [183].

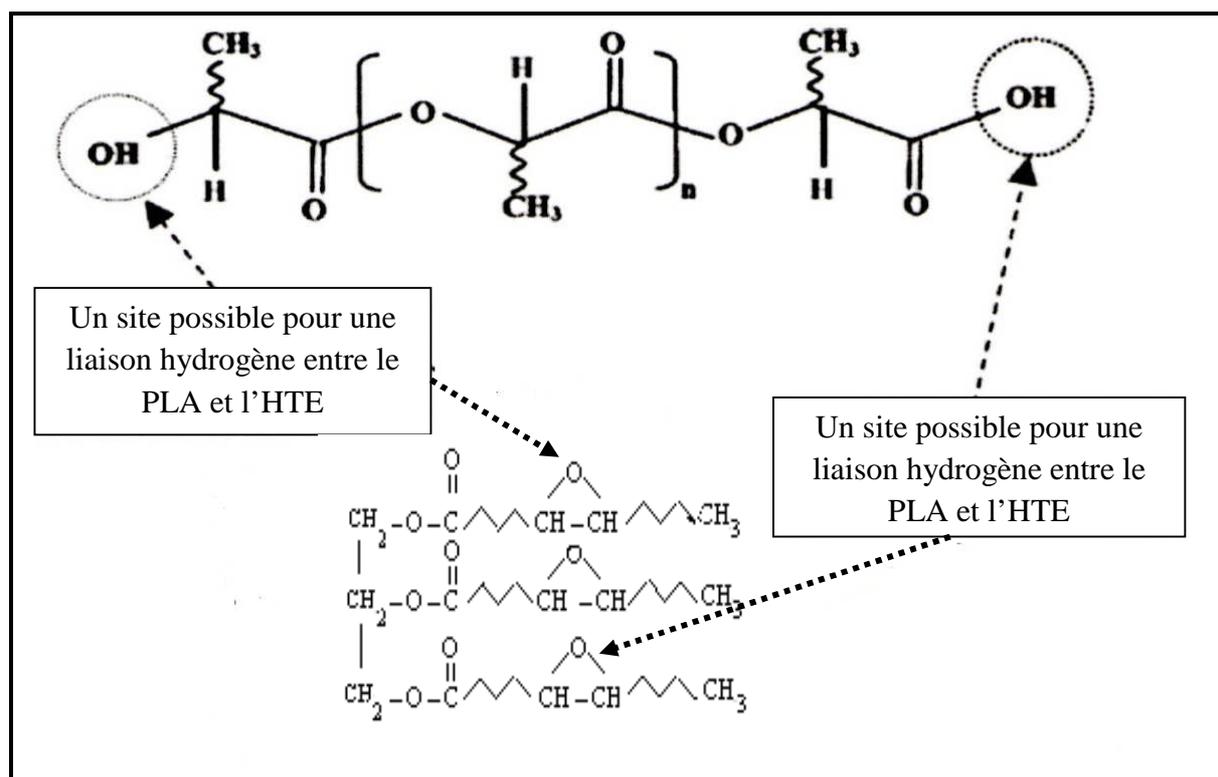


**Figure IV- 10.** Spectres IRTF du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou du type 3051D (b) en présence du plastifiant HTE dans les différentes compositions.

L'apparition d'un nouveau pic est observée avec l'ajout de l'HTE à  $2856\text{ cm}^{-1}$  pour le PLA 2D et à  $2862\text{ cm}^{-1}$  pour le 51D, qui correspondent aux groupes méthylène de l'HTE. Ainsi que l'augmentation de l'intensité des pics à  $2892\text{ cm}^{-1}$  et  $2824\text{ cm}^{-1}$ .

Les résultats IR indiquent, qu'il y a une certaines interactions moléculaires entre le PLA et l'HTE, une liaison hydrogène inter-moléculaire pourrait se former entre le groupe ester du PLA et le groupe oxyrane de l'HTE [15].

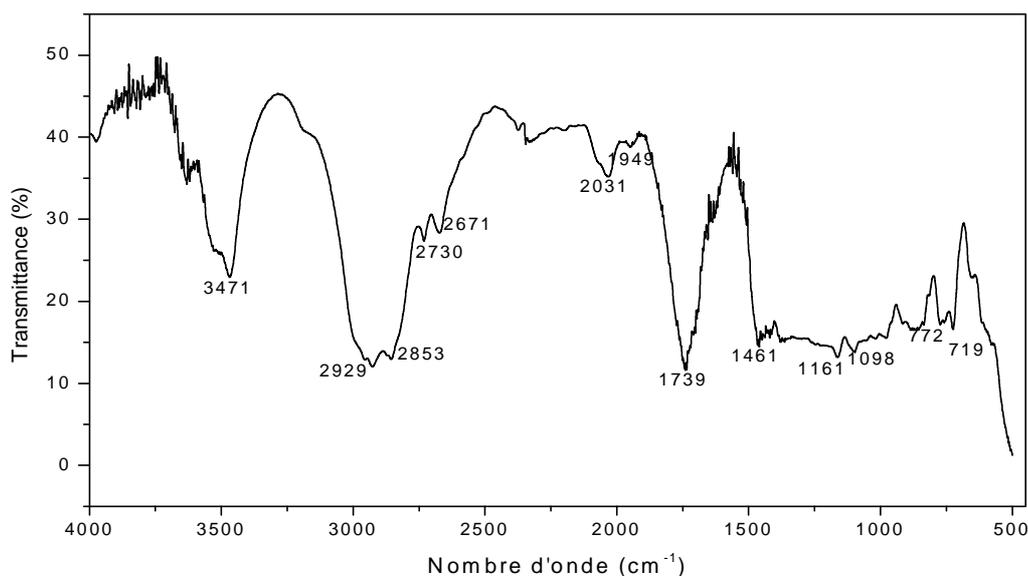
L'interaction entre PLA et l'HTE peut également être attribuée à une possible liaison hydrogène qui se produit entre le groupe oxyrane de l'HTE et le groupe hydroxyle de la chaîne principale du PLA [11]. En plus de ces liaisons hydrogène inter-moléculaire, des fortes liaisons hydrogène intra- moléculaire apparaissent à  $3504\text{ cm}^{-1}$  [184]. Une proposition d'un site d'interaction entre le PLA et l'HTE est montrée dans la figure IV-11.



**Figure IV-11.** Site d'interaction possible entre le PLA et l'HTE.

Le DEI et les mélanges PLA/DEI préparés par le mélangeur interne (Brabender), ont été caractérisés par la spectroscopie infrarouge qui permet de détecter la présence de liaisons hydrogène et les autres interactions, en comparant les spectres des mélanges et ceux de DEI et du PLA.

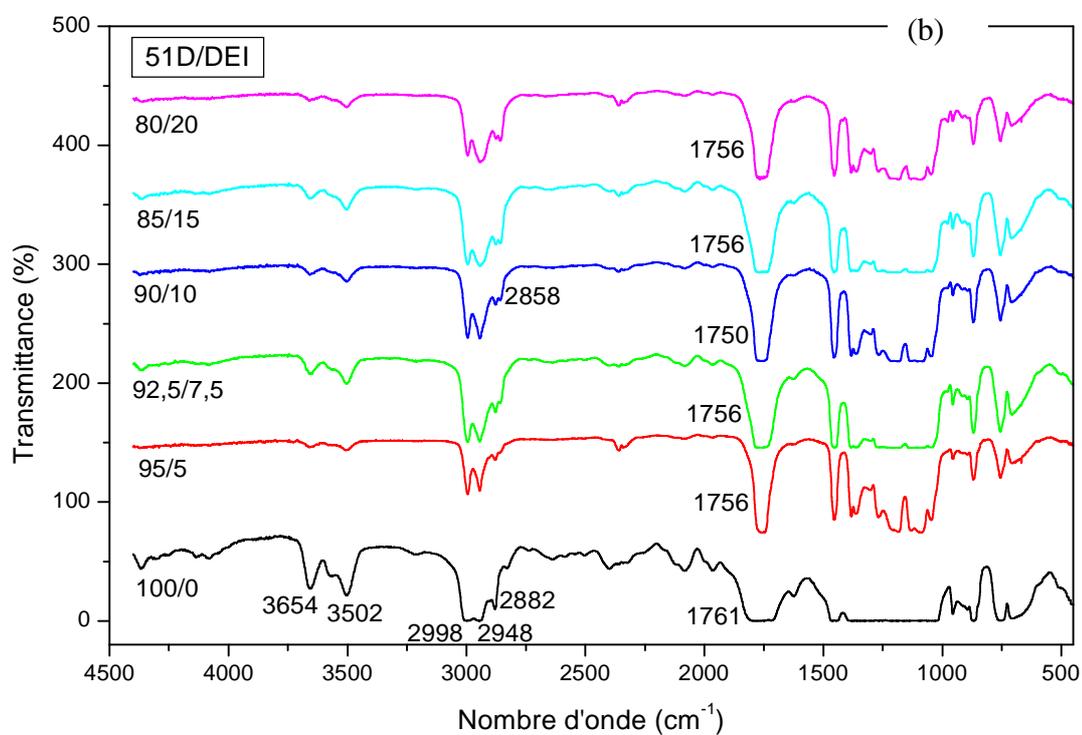
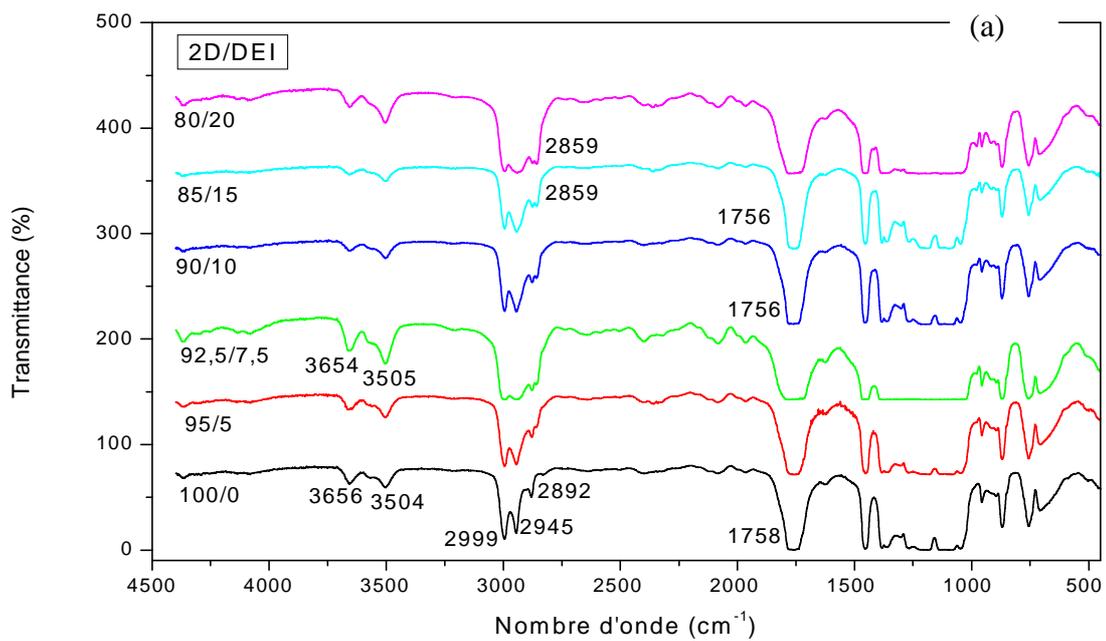
Se référant au spectre IR, comme indiqué dans la figure IV-12. La chaîne moléculaire de DEI se compose de liaison C-H (2929 et 2853  $\text{cm}^{-1}$ ), liaison C = O (1739  $\text{cm}^{-1}$ ), Bande C-O- à (1161  $\text{cm}^{-1}$ ), groupe  $\text{CH}_3$  (3474  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que la rotation plan de  $\text{CH}_2$  à (719 et 772  $\text{cm}^{-1}$ )



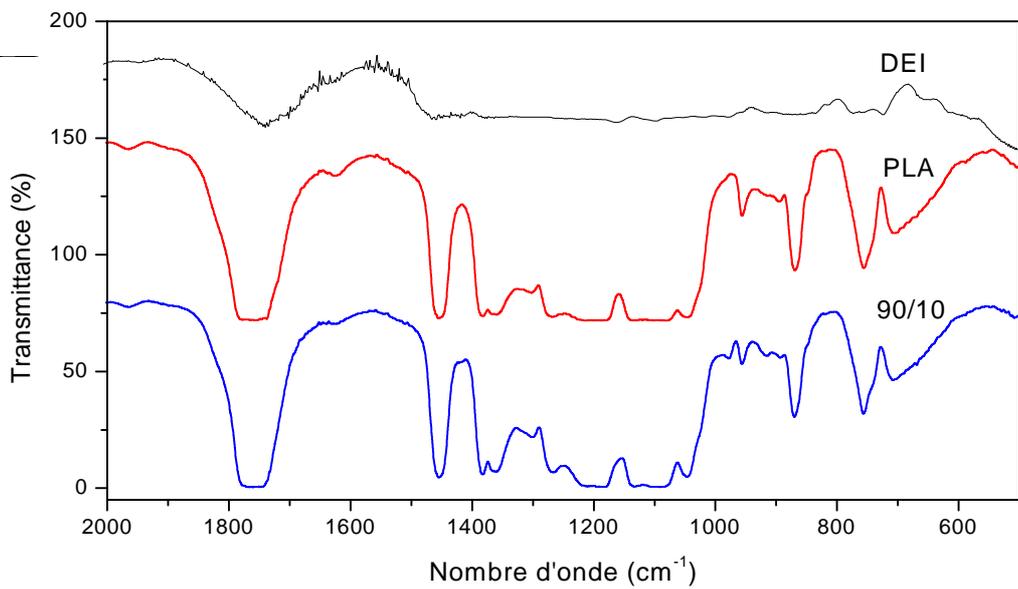
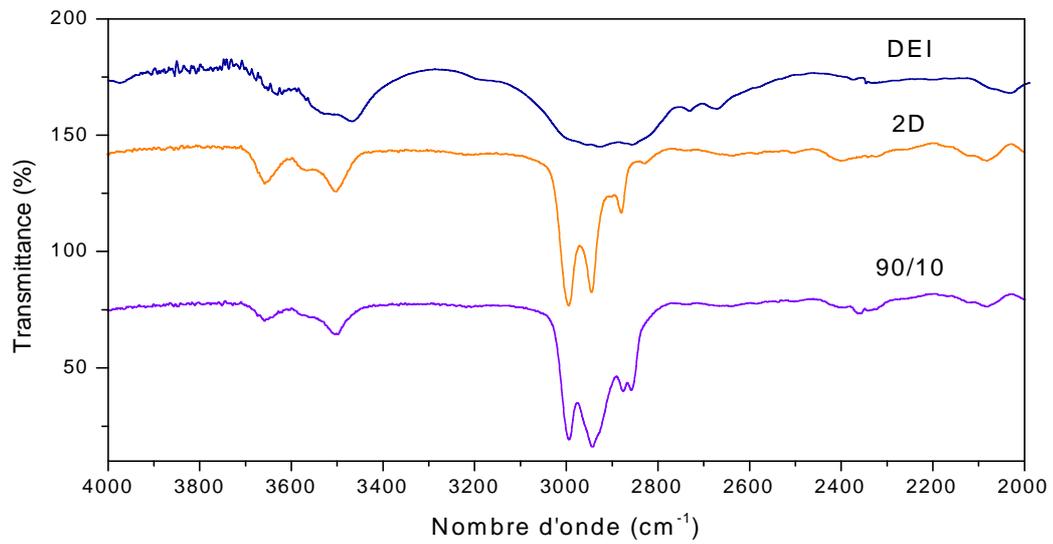
**Figure IV-12.** Spectre IRTF de diester isosorbide (DEI).

La figure IV-13 présente le spectre IRTF du PLA seul et du PLA plastifié par le DEI, Cette figure montre clairement l'apparition d'un nouveau pic à 2866  $\text{cm}^{-1}$ , et une disparition considérable du pic à 3660  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la bande -OH pour les compositions 10,15 et 20%, ce qui confirme que ces groupes ont réagi avec le DEI.

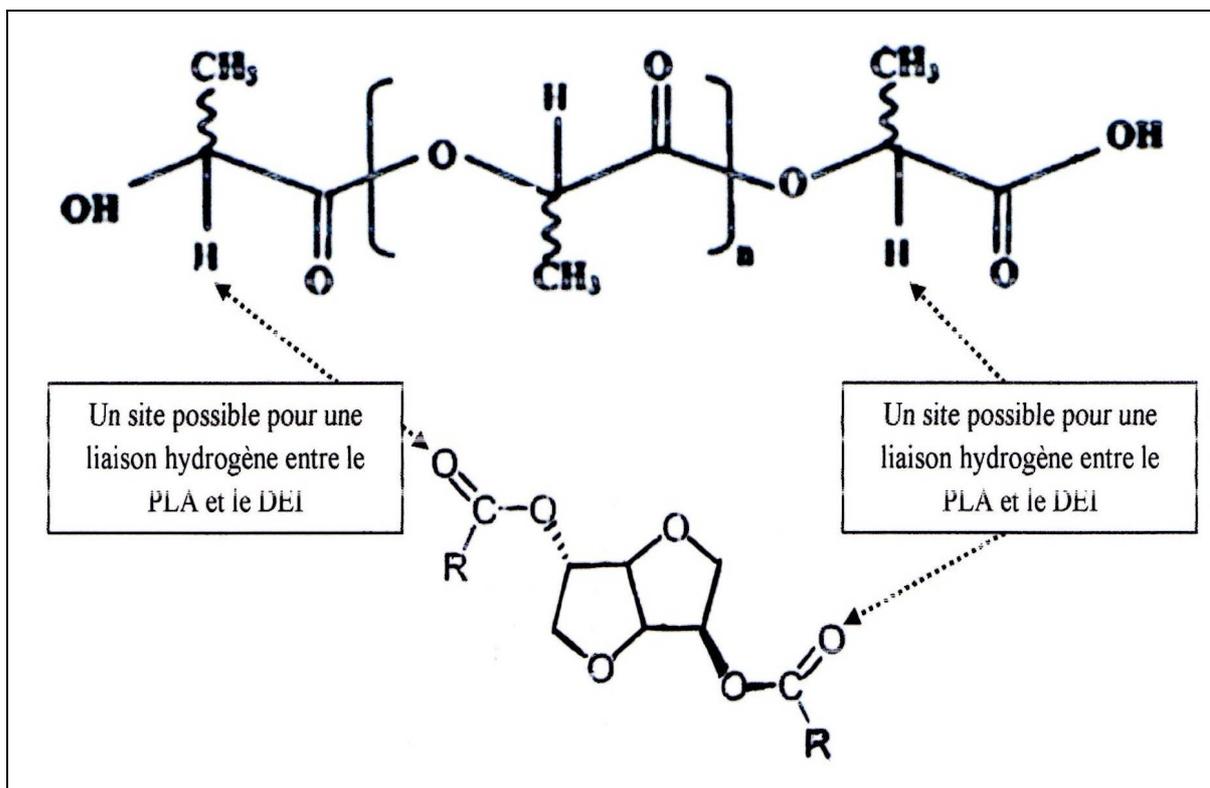
Le pic à 1742  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration de valence de C=O du groupement ester. Comparé à l'absorption de C=O de DEI (à 1739  $\text{cm}^{-1}$ ), la bande de C=O du PLA plastifié apparaît à une fréquence plus élevée, le spectre étalé de DEI seul, PLA et PLA plastifié par DEI pour la composition 90/10 est présenté sur la figure IV-14. Ainsi, ce résultat confirme le greffage de DEI sur la chaîne du PLA par des liaisons hydrogène inter-moléculaires entre les C=O de DEI et les hydrogènes labiles du PLA. Un site d'interaction entre le PLA et le DEI est montré dans la figure IV-15.



**Figure IV-13.** Spectres IRTF du PLA seul (100/0), du type 2002D (a) ou 3051D (b) en présence du plastifiant DEI.



**Figure IV-14.** Spectres IRTF de DEI seul, du PLA et du PLA plastifié par DEI.

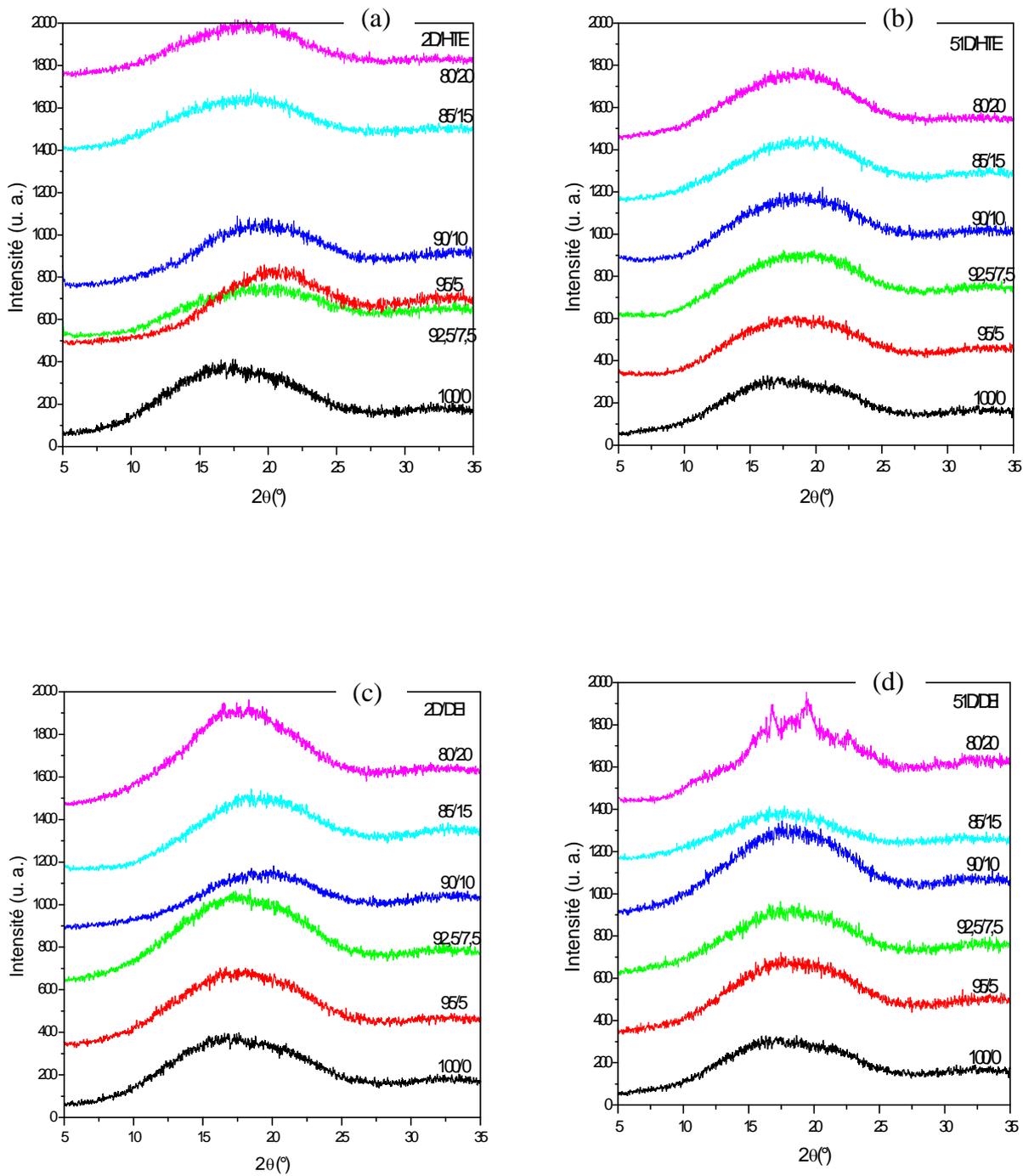


**Figure IV-15.** Site d'interaction possible entre le PLA et le DEI.

#### IV-2-2. Diffraction des rayons X

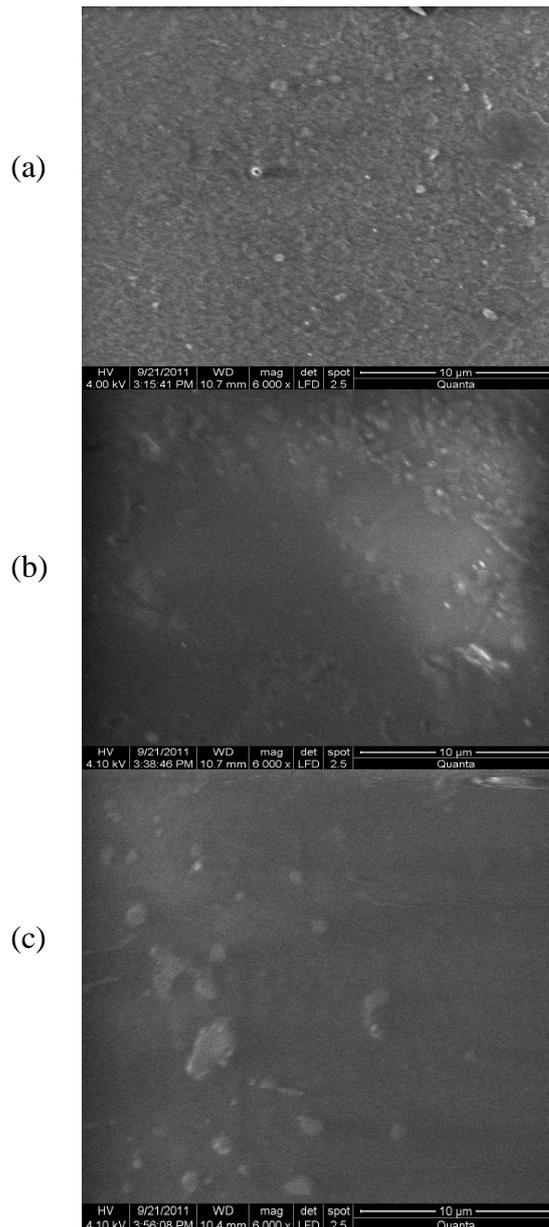
Dans le but d'observer les modifications de la cristallinité des films induisent par la plastification, diffraction des rayons X est utilisé.

D'après la figure IV-16, le PLA seul présente une diffraction forte à  $16,7^\circ$  assigné à la phase cristalline  $\alpha$  [67], qui confirme que le PLA n'avait pas de polymorphe de transition cristalline, ce qui est compatible avec les résultats IRTF. Ainsi, le PLA seul et divers mélanges avaient la même structure cristalline [10]. Les diffractions des pics correspondant au PLA plastifié sont légèrement décalées avec l'augmentation de la teneur en HTE pour le 51D, et un décalage plus important pour le 2D/HTE et 2D/DEI. Ce qui indique que l'incorporation du plastifiant accélère la cristallisation du PLA, le même résultat trouvé par DSC.



**Figure IV-16.** Spectres DRX du PLA et du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.

### VI-2-3. Microscopie électronique à balayage (MEB)



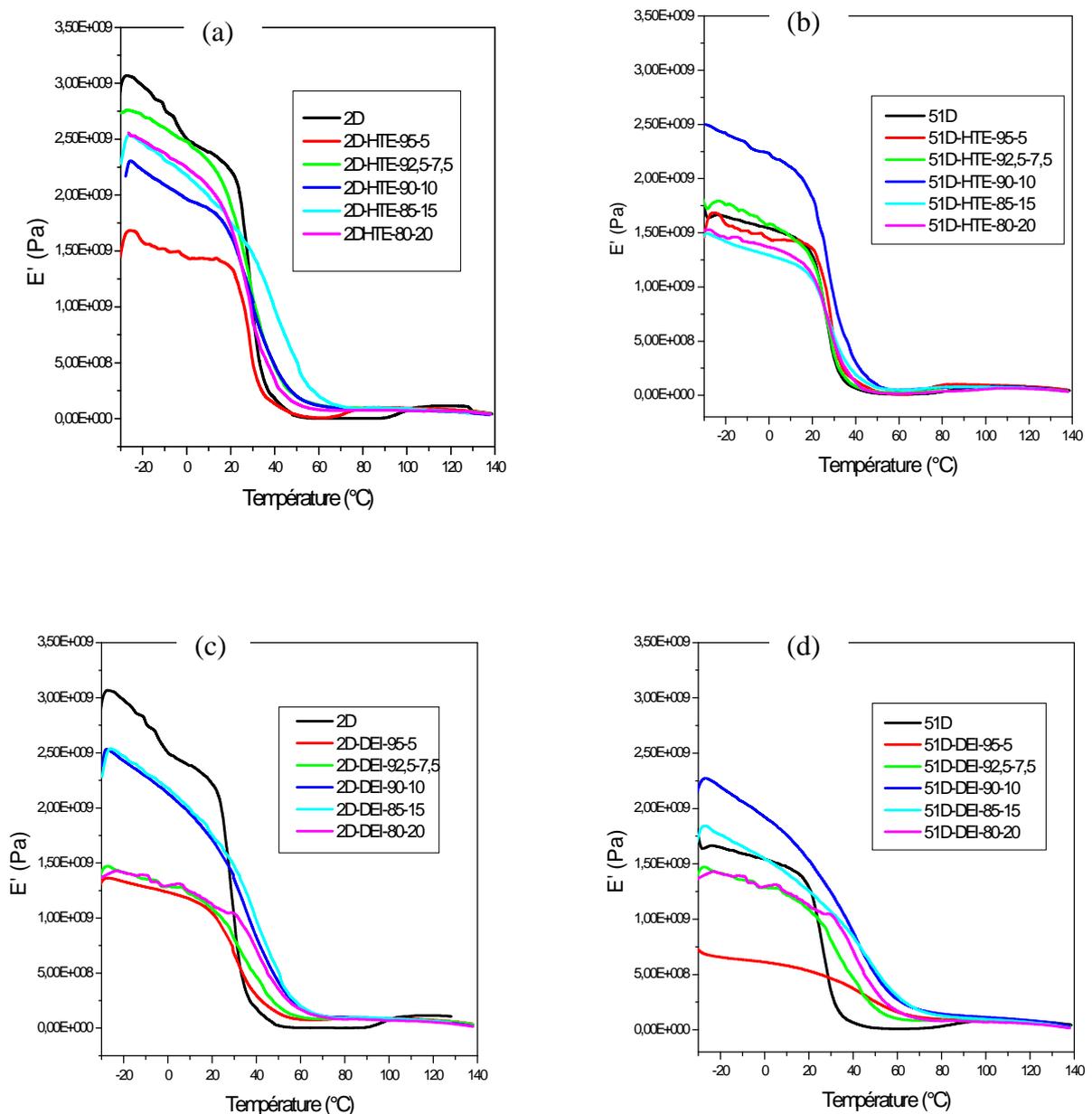
**Figure IV-17.** Micrographies MEB sur la surface des films du PLA (a) 2002D seul, (b) PLA/HTE (80/20) (c) PLA/DEI (80/20).

La micrographie MEB de la surface du film contenant 20% de plastifiant sont montrés dans la figure IV-17, des micro-vides ont été observés sous forme de taches blanches dans les mélanges indiquant la formation des phases riche en HTE et d'autre en DEI. Une morphologie de séparation de phases similaires a également été observée dans les mélanges PLA / PPG [172], PLA/HSE [12] et PLA/PTT [185].

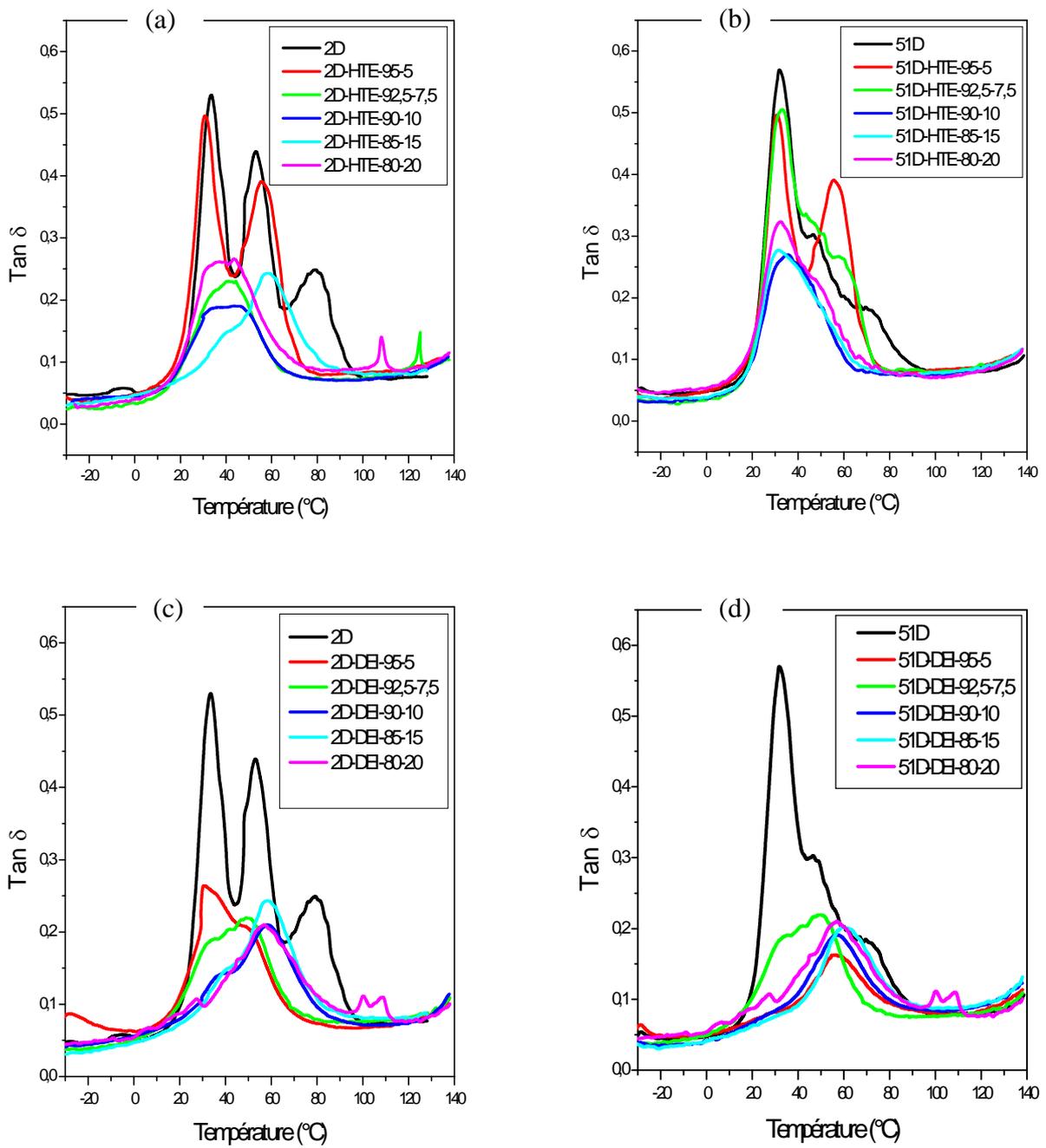
### IV-3. Caractérisation mécanique

#### IV-3-1. Analyse mécanique dynamique (DMA)

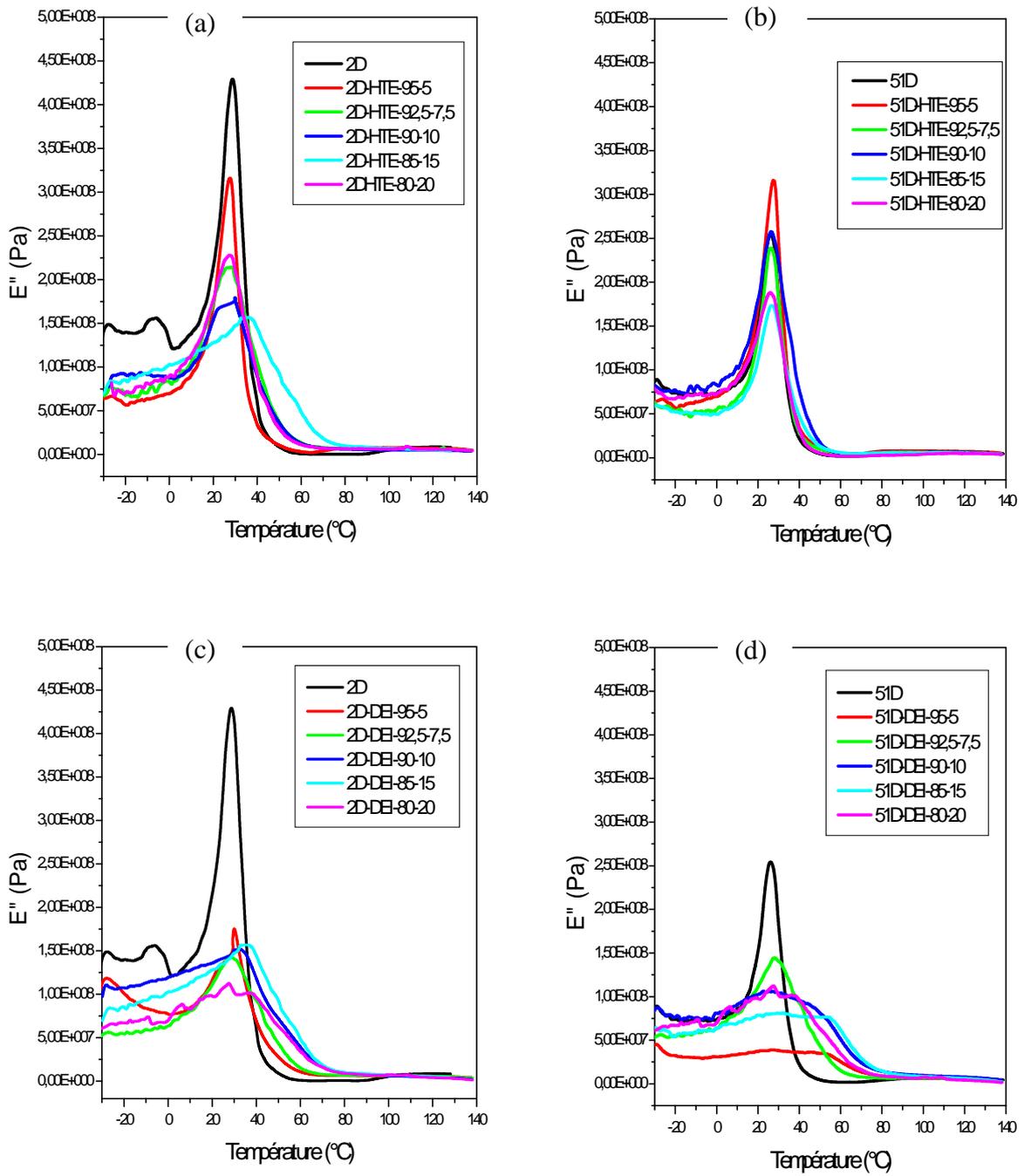
Sur la figure IV-18, figure IV-19 et figure IV-20 sont représentés respectivement le module de conservation  $E'$ , la tangente de l'angle de perte et le module de perte  $E''$  en fonction de la température pour les films du PLA élaboré par solvataion dans la chloroforme, afin d'évaluer l'influence du type et taux de plastifiant sur les propriétés viscoélastiques du PLA.



**Figure IV-18.** Evaluation du module de conservation  $E'$  du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.



**Figure IV-19.** Evaluation de la tangente de l'angle de perte du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.



**Figure IV-20.** Evaluation du module de perte  $E''$  du PLA plastifié, (a) 2D/HTE, (b) 51D/HTE, (c) 2D/DEI, (d) 51D/DEI.

Pour le film de PLA tel qu'élaboré, le module de conservation est de l'ordre de 3 GPa pour 2D et 1,75 GPa pour le 51D, des valeurs toutes à fait classique pour un polymère vitreux. Une diminution du module de conservation est observée pour les échantillons du PLA plastifié, sauf pour quatre compositions, indiquant ainsi la flexibilité et la mobilité de la phase amorphe du PLA provoqué par l'HTE et le DEI, ensuite une chute du module se produit autour de 30-60°C correspond à la relaxation principale  $\alpha$  du matériau, c'est-à dire à son passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, alors qu'aucune différence n'apparaît dans le domaine caoutchoutique. Cela semble montrer que lorsque le matériau est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, l'histoire thermique de l'échantillon est effacée. En particulier, aucune influence d'éventuels domaines ordonnés ne peut être mise en évidence ici.

La figure IV-19 montre l'évolution de la tangente de l'angle de perte en fonction de la température pour le PLA et le PLA plastifié. On peut associer la température  $T_g$  comme le maximum du  $\tan \delta$  obtenu par DMA. Les valeurs de  $T_g$  du PLA et du PLA plastifié diffèrent significativement des résultats trouvés par DSC, mais ils ont la même tendance pour quelques compositions de 2D plastifié, là où la  $T_g$  est diminuée par l'ajout du plastifiant. La présence des pics faibles entre 100 et 120°C après la transition vitreuse sont due à un processus de cristallisation [186].

Le module de perte  $E''$  en fonction de la température dans la figure IV-20 fournit des informations sur la dispersion et la distribution des plastifiants dans la phase amorphe du PLA. La présence des pics supplémentaires à basses températures dans le PLA plastifié suggèrent la formation des phases riche en plastifiant. Par ailleurs, un élargissement de la largeur des pics remarqués à 5, et 15% pour 51D/DEI, relèvent la transition vitreuse, est due à un gradient de concentration du plastifiant dans ces mélanges du PLA [187]. Nous pouvons également noter que l'aire du pic de  $E''$ , liée à l'énergie nécessaire pour activer les mobilités moléculaires au sein du matériau, est différente suivant les compositions. Il semble donc que les mobilités moléculaires au sein du PLA plastifié sont plus facilement activables que celles au sein du PLA seul. Dans leurs travaux sur les phénomènes de mobilité moléculaire, Laurent David et ses collaborateurs [188] ont montré que la coopérativité augmentait avec la diminution du désordre et donc que l'énergie nécessaire à l'activation des mobilités moléculaires d'un matériau diminuait avec l'augmentation de l'ordre de celui-ci, ce qui est en accord avec le résultat précédent. Les plastifiants entraînent donc des modifications locales de la structure du PLA.

Le tableau IV-4 récapitule les valeurs de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la zone de  $T_g$  (FWHM) des formulations plastifiées pour les différentes compositions. La zone de  $T_g$  où FWHM est définie par la largeur de la moitié du pic de transition tirée des courbes du module de perte  $E''$ , un exemple est donné dans l'annexe 5. La zone de  $T_g$  ou FWHM nous renseigne sur la miscibilité des plastifiants dans les différentes formulations. Plus que la zone de  $T_g$  est petite plus la miscibilité est meilleure. On observe en général que  $T_g$  et FWHM augmentent avec l'augmentation du taux d'HTE, ainsi le DEI.

**Tableau IV-4.** Les valeurs de  $T_g$  et de la zone de  $T_g$  (FWHM) tirée des courbes du module de perte  $E''$ .

| <b>Formulations</b> | <b><math>T_g</math> (°C)</b> | <b>FWHM</b> |
|---------------------|------------------------------|-------------|
| 2D                  | 33,64                        | 9,87        |
| 2D-HTE-95-5         | 56,3                         | 11,3        |
| 2D-HTE-92.5-7.5     | 41,56                        | 25,82       |
| 2D-HTE-90-10        | 42,0                         | 30,56       |
| 2D-HTE-85-15        | 58,19                        | 24,84       |
| 2D-HTE-80-20        | 43,60                        | 28,69       |
| 2D-DEI-95-5         | 32,42                        | 29,79       |
| 2D-DEI-92.5-7.5     | 48,08                        | 23,3        |
| 2D-DEI-90-10        | 58,20                        | 34,83       |
| 2D-DEI-85-15        | 58,19                        | 24,3        |
| 2D-DEI-80-20        | 55,20                        | 25,90       |
| 51D                 | 31,90                        | 14,58       |
| 51D-HTE-95-5        | 56,06                        | 11,73       |
| 51D-HTE-92.5-7.5    | 32,95                        | 26,88       |
| 51D-HTE-90-10       | 35,63                        | 26,65       |
| 51D-HTE-85-15       | 31,32                        | 26,92       |
| 51D-HTE-80-20       | 32,95                        | 28,63       |
| 51D-DEI-95-5        | 56,05                        | 23,67       |
| 51D-DEI-92.5-7.5    | 49,07                        | 33,34       |
| 51D-DEI-90-10       | 69,57                        | 24,41       |
| 51D-DEI-85-15       | 60,57                        | 23          |
| 51D-DEI-80-20       | 56,20                        | 26,92       |

## IV-4. Caractérisation Rhéologique

### IV-4-1. L'indice de fluidité (MFI)

La figure IV-21 et le tableau IV-5 présentent l'indice de fluidité (MFI) du PLA avec des compositions différentes en HTE et en DEI séparément.

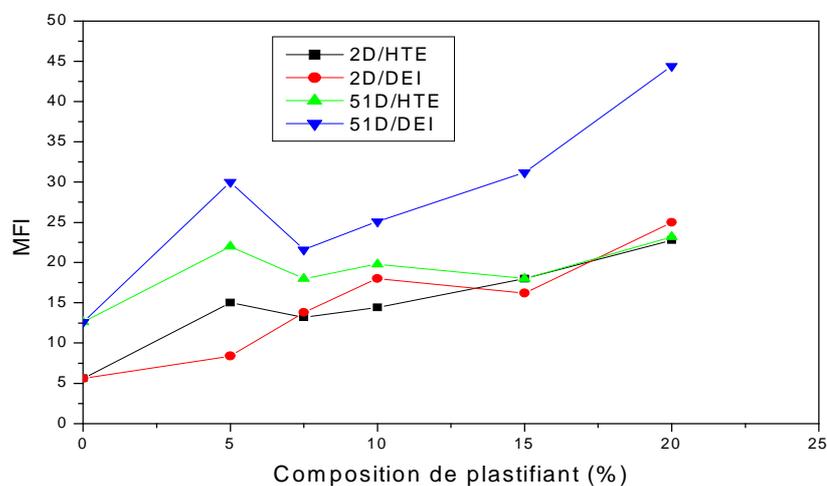


Figure IV-21. L'indice de fluidité du PLA plastifié.

Tableau IV-5. Les valeurs de l'indice de fluidité du PLA et du PLA plastifié.

| PLA/Plastifiant<br>Composition | Indice de fluidité (gr/10 min) |        |         |         |
|--------------------------------|--------------------------------|--------|---------|---------|
|                                | 2D/HTE                         | 2D/DEI | 51D/HTE | 51D/DEI |
| 100/0                          | 5,6                            | 5,6    | 12,6    | 12,6    |
| 95/5                           | 15                             | 8,4    | 18      | 30      |
| 92,5/7,5                       | 13,2                           | 13,8   | 22      | 21,6    |
| 90/10                          | 14,4                           | 18     | 19,8    | 25,1    |
| 85/15                          | 18                             | 16,2   | 18      | 31,2    |
| 80/20                          | 22,8                           | 25     | 23,1    | 44,4    |

Il a été observé que les valeurs de MFI pour tous les échantillons, sont plus élevées que ceux du PLA pur. Dans ce travail, l'HTE et le DEI ont été non seulement des nouveaux types de plastifiants mais aussi des lubrifiants pour le PLA. Lorsque des faibles concentrations soit de l'HTE ou de DEI ont été ajoutées dans le PLA, ils diffusent par pénétration ce que facilite le glissement des chaînes et augmente le débit. Ce qui indique que le processus de scission de chaînes est plus important par rapport à la ramification et la réticulation, sauf pour des concentrations critiques pour chaque polymère plastifié.

Lorsque la composition du plastifiant augmente, de plus en plus les molécules de l'HTE ou de DEI s'entourent du PLA, qui devient de plus en plus fluide et glissant.



# Conclusion générale

## Conclusion générale

La plastification du PLA avec l'HTE et le DEI a été préparée avec succès par deux méthodes différentes: la solvatisation dans le chloroforme et le mélange dans le Brabender à cinq compositions : 5, 7,5, 10, 15 et 20%.

La résonance magnétique nucléaire protonique (RMN-<sup>1</sup>H) a été utilisée pour caractériser et confirmer la structure d'huile de tournesol commerciale (HT) et l'huile de tournesol époxydée (HTE), une diminution significative de l'attribution CH=CH à 5,3 ppm et l'apparition des pics entre 2,8-3,2 ppm pour l'HTE qui correspond au groupement oxyrane, ce qui indique que l'huile de tournesol est bien époxydée, avec un indice d'Oxyrane de 5,17%.

Les propriétés thermiques du PLA plastifié ont montré que l'HTE et le DEI ont été efficaces pour abaisser la température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, et la température de fusion T<sub>f</sub> du PLA. Par ailleurs, sa cristallinité a augmenté avec l'augmentation du contenu de plastifiant. Le meilleur résultat est observé à 15% en DEI, là où la T<sub>g</sub> est passée de 58,4 °C à 32,4°C et un taux de cristallinité de 28,1%.

L'analyse par spectroscopie IRTF indique qu'il ya une certaines interactions moléculaires entre le PLA et l'HTE, une liaison hydrogène inter-moléculaire pourrait se former entre le groupe ester de PLA et le groupe oxyrane de l'HTE, et également entre le groupe oxyrane dans l'HTE et le groupe hydroxyle terminaux de la chaîne principale du PLA.

Des liaisons hydrogène inter-moléculaires pourraient se former entre les groupes ester de DEI et les hydrogènes labiles du PLA.

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

L'observation par MEB a confirmé la miscibilité partielle des mélanges entre le PLA et les plastifiants pour la composition 20%, des micro-vides ont été observés sous forme de taches blanches dans les mélanges indiquant une séparation de phases.

L'évaluation de l'influence du type et du taux de plastifiant sur les propriétés viscoélastiques du PLA par DMA indique que le module de conservation est de l'ordre de 3 GPa pour 2D et 1,75 GPa pour le 51D, qui sont des valeurs toutes à fait classique pour un polymère vitreux. Une diminution du module de conservation est observée pour les échantillons du PLA plastifié, indiquant ainsi la flexibilité et la mobilité de la phase amorphe du PLA provoqué par l'HTE et le DEI, et une chute du module se produit autour de 30-60°C correspond à la relaxation principale  $\alpha$  du matériau. Le module de perte  $E''$  en fonction de la température fournit des informations sur la dispersion et la distribution des plastifiants dans la phase amorphe du PLA présente des pics supplémentaires à basses températures dans le PLA plastifié suggèrent la formation des phases riche en plastifiant.

Par ailleurs, Il a été observé que les valeur de l'indice de fluidité (MFI) pour tous les échantillons, sont plus élevés que ceux du PLA pure. L'HTE et DEI ont été non seulement des nouveaux types de plastifiants mais aussi des lubrifiants pour le PLA. Il s'avère dispensable de plastifier le PLA par l'HTE ou le DEI.

### **Perspectives**

- Fabrication des éprouvettes de grande dimensions pour avoir au moins 5 specimens pour le teste de traction.
- Fabrication des éprouvettes pour le test de choc.
- Analyse thermogravimétrique pour évaluer l'effet des plastifiants sur la stabilité thermique des deux types du PLA.

# Références bibliographiques

## Références Bibliographiques

- [1] M. H. Hartmann, N. Whiteman, TAPPI Polymers, Laminations, & Coatings Conference, Chicago, IL, United States 2000, p. 467-474.
- [2] Nijenhuis AJ, Colstee E, Grijpma DW, Pennings AJ, High molecular weight poly(L-lactide) and poly(ethylene oxide) blends: thermal characterization and physical properties, *Polymer.*, 1996, 37,5849-5857.
- [3] Liu LJ, Li SM, Garreau H, Vert M, Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Polylactide Blend *Biomacromolecules*,2000, 1, 350.
- [4] Lopez-Rodriguez N, Lopez-Arraiza A, Meaurio E, Sarasua JR, Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends, *Polym. Eng. Sci.*, 2006, 46, 1299-1308.
- [5] Li Y, Shimizu H, Toughening of Polylactide by Melt Blending with a Biodegradable Poly(ether)urethane Elastomer, *Macromol Biosci.*, 2007, 7, 921-928.
- [6] San-Wai Lin and Yao-Yi Cheng, Miscibility, Thermal and Mechanical Properties of Melt-Mixed Poly(Lactic Acid)/Poly(TrimethyleneTerephthalate) Blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*,2010, 49, 1001-1009.
- [7] Baiardo M, Frisoni G, Scandola M, Rimelen M, Lips D, Ruffieux K, Wintermantel E, Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid), *J. Appl Polym Sci.*, 2003, 90, 1731-1738.
- [8] Ogata N, Sasayama H, Nakane K, Ogihara T, Preparation of poly(L-lactide) film having high elastic recovery. *J Appl Polym Sci.*, 2003, 89, 474-480.
- [9] Kulinski Z, Piorkowska E, Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide), *Polymer.*, 2005, 46, 10290-10300.
- [10] Ren Z, Dong L, Yang Y, Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly (lactic acid), *J. Appl. Polym .Sci.*, 2006, 101, 1583-1590.
- [11] Yu-Qiong Xu, Jin-Ping Qu, Mechanical and Rheological Properties of Epoxidized Soybean Oil Plasticized Poly(lactic acid), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 112, 3185-3191.
- [12] Fathilah Ali, Young-Wook Chang, Shin Choon Kang, Joon Yong Yoon, Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends, *Polym Bull.*, 2009, 62, 91-98.
- [13] Jun Zou. Xuan Chen. You Shu. Haijun Zhou. Farong Huang, Synthesis, characterization of star-shaped copolymers of L-lactide and epoxidized soybean oil, *Polym. Bull.*, 2010, 66, 315-326.
- [14] Emad Abbas Jaffar Al-Mulla, Polylactic acid/epoxidized palm oil/fatty nitrogen compounds modified clay nanocomposites: Preparation and characterization, *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, 28, 620- 626.
- [15] Emad A. Jaffar Al-Mulla. Wan Md. Zin Wan Yunus, Nor Azowa Bt Ibrahim Mohd Zaki Ab. Rahman Properties of epoxidized palm oil plasticized polytlactic acid, *J Mater Sci.*, 2010, 45, 1942-1946.
- [16] H. Tsuji, K. Sumida, Poly (L-lactide): v. effects of storage in swelling solvents on physical properties and structure of poly(L-lactide), *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, 79, 1582-1589.
- [17] N. C. Bleach, K. E. Tanner, M. Kellomaki, P. Tormala, Effect of filler type on the mechanical properties of self-reinforced polylactide–calcium phosphate composites *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2001, 12, 911-915.

- [18] Ikada, Y. and Tsuji, H., Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21, 117-132
- [19] Dorgan, JR, Lehermeier, HJ, Palade, L.-I. and Cicero, J. , Polylactides, Properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources, *Macromolecular Symposia.*, 2001, 175, 55-66.
- [20] H. J. Lehermeier, J. R. Dorgan, D. Way, Sci. Gas permeation properties of poly(lactic acid), *J. Membr.*, 2001, 190, 243-251.
- [22] B. C. Benicewicz, P. K. Hopper, *J. Bioact. Comp. Polym.* 1995, 5, 453.
- [23] Aluminum Association, Tokyo Steps up to Recycling Efforts, 1999, [www.mmc.co.jp/english/environment/environment1999.pdf](http://www.mmc.co.jp/english/environment/environment1999.pdf).
- [24] M. Vert, Lactide polymerization faced with therapeutic application requirements, *Macromol. Symp*, 2000, 153 333.
- [25] L. Zhang, C. Xiong, X. Deng, Biodegradable polyester blends for biomedical application, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 103-112.
- [26] M. Mochizuki, Properties and Application of Aliphatic Polyester Products, in: *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbu"chel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, p. 1–23.
- [27] H. Tsuji, Polylactides, in: *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbu"chel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, p. 129–177.
- [28] Y. Ikada, *Polymeric Biomaterials Research. Advanced Eng. Materials*, 1999, 1, 67-68.
- [29] E. A. R. Duek, C. A. C. Zavaglia, POLYMER PAPERS-In vitro study of poly (lactic acid) pin degradation Belangero, *Polymer* 1999, 40, 6465.
- [30] A. G. A. Coombes, M. C. Meikle, Resorbable synthetic polymers replacements for bone graft *Clin. Mater.* 1994, 17, 35-67.
- [31] Y. Cha, C. G. Pitt, The biodegradability of polyester blends *Biomaterials* 1990, 11, 108-112.
- [32] T. Ouchi, Y. Ohya, Design of lactide copolymers as biomaterials, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004, 42, 453-462.
- [33] Vert, M., Li, S.M., Spenlehauer, G., and Guerin, Bioresorbability and biocompatibility of aliphatic polyesters. *J. Mater. Sci.*, 1992, 3, 432-446.
- [34] Z. Zhong-cheng, Ruan Jian-ming, Huang Bai-yun, Li Ya-jun, Zou Jian-peng, Zhang Hai-bo. Preparation and characterization of poly (D,L-lactide) and its porous biomaterials. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2005, 12, 1-4.
- [35] P. R. Gruber, M. O'Brien, Polylactides. NatureWorks™ PLA, in: *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbu"chel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, p. 235-250.
- [36] N. Kawahima, S. Ogawa, S. Obuchi, M. Matsuo, T. Yagi, Polylactic acid LACEA, in: *Biopolymers. Polyesters III. Applications and Commercial Products*, 1st edition, Y. Doi, A. Steinbu"chel, Eds., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim 2002, p. 251-274.
- [37] B. Eling, S. Gogolewski, A. J. Pennings, Biodegradable materials of poly(L-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres *Polymer* 1982, 23, 1587-1593.

- [38] H. Tsuji, R. Smith, W. Bonfield, Y. Ikada, Porous biodegradable polyesters. I. Preparation of porous poly(L-lactide) films by extraction of poly(ethylene oxide) from their blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 75, 629-637.
- [39] L. Fambri, A. Pegoretti, R. Fenner, S. D. Incardona, C. Migliaresi, Biodegradable fibres of poly(L-lactic acid) produced by melt spinning, *Polymer.*, 1997, 38,79-85.
- [40] K. E. Perepelkin, Polylactide Fibres: Fabrication, Properties, Use, Prospects. A Review *Fibre Chem.* 2002, 34, 85-100.
- [41] Auras R.A., Harte B., Selke S. An overview polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience.*, 2004, 4, 835-864.
- [42] Auras R.A., Singh S.P., Singh J.J. Evaluation of Oriented Poly(lactide) Polymers vs. Existing PET and oriented PS for fresh Food containers. *Packaging Technology and Science.*, 2005, 18, 207-216.
- [43] Mac Carthy-Bathes L, Biodegradable blossom into field of dreams for packagers, *Plast. World.*, 1993, 51, 22-25.
- [44] Kale G, Auras R, Singh SP, Narayan R. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polym Test.*, 2007, 26, 1049-1061.
- [45] Kale G, Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Selke SE, Singh SP. Compostability of bioplastic packaging materials, an overview, *Macromol Biosci.*, 2007, 7, 255-277.
- [46] Rhim JW. Mechanical and water barrier properties of biopolyester films prepared by thermo-compression. *Food Sci Biotechnol.*, 2007, 16, 62-66.
- [47] Kale G, Auras R, Singh SP. Comparison of the degradability of poly(lactide) packages in composting and ambient exposure conditions, *Packag Technol Sci.*, 2007, 20, 49-70.
- [48] Kanebo Corn Fiber available at: [http://www.kanebo.co.jp/english/jigyo/E\\_seni.htm](http://www.kanebo.co.jp/english/jigyo/E_seni.htm). Access date 10/06/2003.
- [49] J. Lunt, A. Shafer, Polylactic Acid Polymers from Corn: Potential Applications in the Textiles Industry, available at: <http://www.cdpoly.com/pdf/lunttech.pdf>. Access date 10/06/2003
- [50] Solarsky S. Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites Sous la direction de Serge Bourbigot – Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006, 212 pages Disponible sur : <https://iris.univ-lille1.fr/dspace/bitstream/1908/990/1/50376-2006-Solarski.pdf>
- [51] Compostable Yard Bag, BioCycle, October 1996.
- [52] L.-T. Lim, R. Auras, M. Robino. Processing technologies for poly (lactic acid), *Progress in polym Sci.*, 2008, 33, 820-852.
- [53] Clarinval, A.M. ,Monfort-Windels, F. 2003. Les polymères biodégradables. CRIF 79p.
- [55] C. W. Scheele, *Kgl. Vetenskaps-Academiens nya Handlingar (Stockholm)* 1780, 1, 116-124.
- [56] L. Dobbin, *The Collected Papers of Carl Wilhelm Scheele*, G. Bell & Sons Ltd, London, 1931.
- [57] K. Madhavan Nampoothiri et al, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresource Technology.*, 2010, 101, 8493–8501.
- [58] Carothers WH, Dorough GL, van Natta FJ. Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic ester, *J .Am Chem Soc.*, 1932, 54, 761-772.

- [59] Rafael A. Auras, Loong-Tak Lim, Susan E. M. Selke, Hideto Tsuji, *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Wiley series on polymer engineering and technology, 2010. P 487.
- [60] Holten CH, Muller A, Rehbinder D. *Lactic acid: properties and chemistry of lactic acid and derivation*. Weinheim: Verlag Chemie, 1971.
- [61] Nolasco-Hipolito, C. Matsunaka, T. Kobayashi, G. Sonomoto, K. Ishizaki, A. Synchronised fresh cell bioreactor system for continuous L (+) lactic acid production using *Lactococcus lactis* IO-1 in hydrolysed sago starch, *J. Biosci. Bioeng.*, 2002, 93, 281-287.
- [62] M. H. Hartmann, High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers, in: *Biopolymers from Renewable Resources*, 1st edition, D. L. Kaplan, Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin 1998, p. 367-411.
- [63] K. Enomoto, M. Ajioka, and A. Yamaguchi, US Patent. 1994. 5,310-865.
- [64] Gruber, P.R., et al., Continuous process for manufacture of lactide polymers with controlled optical purity *US Patent.*, 1992, 5,142,023.
- [65] J Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, *Polymer Degradation and Stability.*, 1998, 59, 145-152.
- [66] DeSantis, P. and A.J. Kovacs, Molecular conformation of poly(S-lactic acid), *Biopolymers.*, 1968, 6, 299-306.
- [67] Kalb, B. and A.J. Pennings, General crystallization behaviour of poly(-lactic acid), *Polymer.*, 1980, 21, 607-612.
- [68] Eling, B., S. Gogolewski, and A.J. Pennings, Biodegradable materials of poly(-lactic acid): 1. Melt-spun and solution-spun fibres, *Polymer.*, 1982, 23, 1587-1593.
- [69] Cartier, L., et al., Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of Polylactides, *Polymer.*, 2000, 41, 8909-8919.
- [70] Garlotta D, A literature review of poly (lactic acid). *J Polym Enviro*; 2003, 9, 63-84.
- [71] Grijpma D.W., Penning J.P., Pennings A.J. Chain entanglement, Mechanical properties and drawability of poly(lactide), *Colloid Polymer & Science.*, 1994, 272, 1068-1081
- [72] H. Tsuji, Y. Ikada, Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, 197, 3483-3499.
- [73] D. R. Witzke, Ph.D. Thesis, Michigan State University, East Lansing, MI 1997, p. 389.
- [74] G. B. Kharas, F. Sanchez-Riera, D. K. Severson, *Polymers of Lactic Acid in: Plastics from Microbes*, D. P. Mobley, Ed., Hanser Publishers, Munich 1994, p. 93-258.
- [75] Dorgan JR, Jansen J, Clayton MP, Melt rheology of variable l-content poly(lactic acid), *J Rheol.*, 2005, 49, 607-619.
- [76] Bigg DM. Effect of copolymer ratio on the crystallinity and properties of polylactic acid copolymers. *Annu Techn Conf—Soc Plastics Eng* 1996:2028-39.
- [77] M. Hiljanen-Vainio, P. Varpomaa, J. Seppala, P. Tormala, Modification of poly(L-lactides) by blending: mechanical and hydrolytic behavior *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 1503-1523.
- [78] G. Perego, G. D. Cella, C. Bastioli, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties *Polymer* 1996, 59, 37-43.

- [79] D. Garlotta, A Literature Review of Poly (Lactic Acid) *J. Polym. Environ.* 2001, 9, 63-84.
- [80] Drumright, R.E., P.R. Gruber and D.E. Henton, Polylactic acid technology, *Adv. Mat.*, 2000, 12, 1841-1846.
- [81] A. P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers-Polylactide, *Eur. Polym. J.*, 2007, 43, 4053-4074.
- [82] Södegard, A. Lactic acid based polymers for packaging materials for the Food Industry. *The Food Biopack Conference, Copenhagen, Denmark, 27-29 2000.*
- [83] Q. Fang, M. A. Hanna, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers *Ind. Crops Prod.* 1999, 10, 47-53.
- [84] A.Schindler, D. Harper, Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*1979, 17, 2593-2599.
- [85] R. E. Drumright, P. R. Gruber, D. E. Henton, Polylactic acid technology, *Advanced Materials*; 2000, 12, 1841-1446.
- [86] Cai H., Dave V., Gross R.A., McCarthy S.P.Effects of physical aging, crystallinity, and orientation on the enzymatic degradation of poly(lactic acid), *J.Polymer Sci.*, 1996, 34, 2701-2708.
- [87] J.-F. Zhang, X. Sun. Poly(lactic acid)-based bioplastics. Ed. Woodhead Publishing Limited. Kansas State University, USA , 2005.
- [88] Y. Tokiwa . B. P. Calabia. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). *App Microbiol Biotechnol.* 2006, 72, 244-251.
- [89] M. C. Gupta, V. G. Deshmukh, Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating *Colloid Polym. Sci.* 1982,260, 514-517.
- [90] S. Kamei, Y. Inoue, H. Okada, M. Yamada, Y. Ogawa,H. Toguchi, New method for analysis of biodegradable polyesters by high-performance liquid chromatography after alkali hydrolysis *Biomaterials*, 1992, 13, 953-958.
- [91] X. Zhang, U. P. Wyss, D. Pichora, M. F. A. Goosen, An Investigation of Poly(lactic acid) Degradation.*J. Bioact. Comp. Polym.*, 1994, 9, 80-100.
- [92] H. Tsuji, Y. Ikada, Properties and morphologies of poly (L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(L-lactide), *Polymer.*,1995, 36, 2709-2716.
- [93] R. G. Sinclair, The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic, *Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, 1996, 33, 585-598.
- [94] T. Iwata, Y. Doi, Morphology and Enzymatic Degradation of Poly(L-lactic acid) Single Crystals, *Macromolecules.*, 1998, 31, 2461-2467.
- [95] H. Tsuji, H. Ishida, Poly(L-lactide). X. Enhanced surface hydrophilicity and chain-scission mechanisms of poly (L-lactide) film in enzymatic, alkaline, and phosphate-buffered solutions, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 87, 1628-1633.
- [96] R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, D. S. Dixler, L. J.Filer, Jr., B.N. LaDu,M.W. Pariza, Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer , *Fd. Chem. Toxic.*, 1995,33, 273-283.
- [97] R. Auras, Ph.D. Thesis, Michigan State University, East Lansing 2004, p. 268.
- [98] H. Tsuji, H. Daimon, K. Fujie, A New Strategy for Recycling and Preparation of Poly(L-lactic acid): Hydrolysis in the Melt, *Biomacromolecules*; 2003, 4,835-840.

- [99] Wee, Y.J., Kim, J.N., Ryu, H.W., Biotechnological production of lactic acid and its recent applications, *Food Technol. Biotechnol.*, 2006, 44, 63-72.
- [100] John, R.P., Nampoothiri, K.M., Pandey, A., Fermentative production of lactic acid from biomass: an overview on process developments and future perspectives, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, 74, 524-534.
- [101] E. Aurélie, F. Teddy, Polymères et biodégradabilité, état des lieux et perspectives, France, 2007, 1-32.
- [102] Sejidov FT, Mansoori Y, Goodarzi N. Esterification reaction using solid heterogeneous acid catalysts under solvent-less condition, *J Mol Catal. Chem.*, 2005, 240, 186-190.
- [103] Rosen SL. Fundamental principles of polymeric materials. New York: Wiley; 1993.
- [104] Białecka-Florjańczyk E, Florjańczyk Z. Solubility of plasticizers, polymers and environmental pollution. In: Letcher T, editor. *Biology*. New York: Elsevier; 2007. p. 397-407.
- [105] Bordes P, Pollet E, Averous L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems, *Prog Polym Sci.*, 2009, 34, 125-155.
- [106] Guilbert S, Gontard N, Gorris LGM. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings, *Food Sci Technol.*, 1996, 29, 10-7.
- [107] Markarian J. Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging, *Plast Addit Compound.*, 2008, 10, 22-25.
- [108] Rahman M, Brazel CS. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog Polym Sci.*, 2004, 29, 1223-1248.
- [109] Baltacıoğlu H, Balköse D. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels, *J Appl Polym Sci.*, 1999, 74, 2488-2498.
- [110] Choi JS, Park WH. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate), *Polym Test.*, 2004, 23, 455-460.
- [111] Donhowe IG, Fennema ON. The effects of plasticizers on crystallinity, permeability, and mechanical properties of methylcellulose films, *J Food Process Pres.*, 1993, 17, 247-257.
- [112] Wilson AS. Plasticizers principles and practice. Cambridge: The Institute of Materials; 1995.
- [113] Wypych G. Handbook of plasticizers. Toronto: ChemTec Publishing; 2004. p. 687.
- [114] Johannes, K. F, A concise introduction to additive for thermoplastic polymers. Montanuniversität Leoben, Austria: Scrivener Publishing. 1976, 5-14.
- [115] Moreno R. The role of slip additives in tape casting technology, part II - binders and plasticizers. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 71, 1647-1657.
- [116] Cao N, Yang X, Fu Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films, *Food Hydrocol.*, 2009, 23, 729-735.
- [117] Cheng LH, Karim AA, Seow CC. Effects of water-glycerol and watersorbitol interactions on the physical properties of Konjac Glucomannan films, *J Food Sci.*, 2006, 71, 62-67.
- [118] Yang L, Paulson AT. Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Res Int.*, 2000, 33, 563-570.

- [119] Frados J. *Plastics engineering handbook*. New York: Van Nostrand Reinhold; 1976.
- [120] Sothornvit R, Krochta JM. Plasticizers in edible films and coatings. In: Han JH, editor. London: Academic Press; 2005.
- [121] Krauskopf LG. Monomeric plasticizers. In: Wickson EJ, editor. New York: Wiley; 1993.
- [122] Siepmann J, Paeratakul O, Bodmeier R. Modeling plasticizer uptake in aqueous polymer dispersions, *Int J Pharm.*, 1998, 165, 191-200.
- [123] Sears, J.K.; Darby, J.R. *The technology of plasticizers*, New York, Willey & Sons Ed., 1982, 1 166.
- [124] Suyatma, N.E. développement de films biodégradables a base de chitosane: Eudes du mélange chitosane/PLA de la plastification et de la compatibilisation. *Thèse de doctorat*, REIMS : Université de Reims, 16/06/ 2006, 242.
- [125] A. Marcilla et M. Beltrán, Mechanisms of Plasticizers Action In Handbook Of Plasticizers. Toronto, Canada: Chem. Tec Laboratories, Inc. 2002, 108-120.
- [126] Trotignon, J.-P. ; Verdu, J, Dobraczynski , A.et al. *Matières Plastiques: Structures-propriétés, mise en oeuvre, normalisation*. AFNOR/Nathan, Paris. 1996.25.
- [127] Guthrie et al. étude bibliographique : les huiles végétales[en ligne]. Disponible sur : < [hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a\\_Partie\\_I.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a_Partie_I.pdf) > (consulté le 16.08.2010).
- [128] Santosa, F.X.B.; Padua, G.W. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids., *J. Agric. Food Chem.* 1999, 47, 2070-2074.
- [129] *Technique d'ingénieur, Plastifiant des plastiques {AM<sub>1</sub>} A3231*.
- [130] Charles, A. *Modern Plastics Handbook*. 3<sup>rd</sup> Ed. New York: McGraw-Hill. 1999, 293-300.
- [131] M.G.A. Vieira et al, Natural-based plasticizers and biopolymer films, *Eur .Polym. J.*, 2011, 47, 254-263.
- [132] Karbowski T, Hervet H, Leger L, Champion D, Debeaufort F, Voiley A. Effect of plasticizers (water and glycerol) on the diffusion of a small molecule in iota-carrageenan biopolymer films for edible coating application, *Biomacromolecules.*, 2006, 7, 2011-2019.
- [133] Cuq B, Gontard N, Cuq J, Guilbert S. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers, *J Agric Food Chem.*, 1997, 45, 622-626.
- [134] Kristo E, Biliaderis CG. Water sorption and thermo-mechanical properties or water/sorbitol-plasticized composite biopolymer films: caseinato pullulan bilayers and blends, *Food Hydrocolloids.*, 2006, 20, 1057-1071.
- [135] Bergo PVA, Carvalho RA, Sobral PJA, Santos RMC, Silva FBR, Prison JM, et al. Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration, *Packag Technol Sci.*, 2008, 21, 85-89.
- [136] Suyatma NE, Tighzert L, Copinet A. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films, *J Agric Food Chem.*, 2005, 53, 3950-3957.
- [137] Bergo P, Sobral PJA. Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films, *Food Hydrocolloids.*, 2007, 21, 1285-1289.
- [138] Audic J, Chaufer B. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate, *Eur Polym J.*, 2005, 41, 1934-1942.

- [139] Galiotta G, Di Gioia L, Guilbert S, Cuq B. Mechanical and thermomechanical properties of films based on whey proteins as affected by plasticizer and crosslinking agents, *J Dairy Sci.*, 1998, 81, 3123-3130.
- [140] Jangchud A, Chinnan MS. Properties of peanut protein film: sorption isotherm and plasticizer effect, *Lebensmittel- Wissenschaft und-Technologie.*, 1999, 32, 79-84.
- [141] Sobral PJA, Monterrey-Quintero ES, Habitante AMQB. Glass transition of Nile Tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water, *J Therm Anal Calorim.*, 2002, 67, 499-504.
- [142] Kim SJ, Ustunol Z. Solubility and moisture sorption isotherms of whey protein-based edible films as influenced by lipid and plasticizer incorporation, *J Agric Food Chem.*, 2001, 49, 4388-4391.
- [143] Zhang Y, Han JH. Mechanical and thermal characteristics of pea starch films plasticized with monosaccharides and polyols, *J Food Sci.*, 2006, 71, 109-118.
- [144] Moore GRP, Martelli SM, Gandolfo C, Sobral PJA, Laurindo JB. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films, *Food Hydrocolloids.*, 2006, 20, 975-982.
- [145] Thomazine M, Carvalho RA, Sobral PJA. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol, *J Food Sci.*, 2005, 70, 172-176.
- [146] Talja RA, Helen H, Roos YH, Jouppila K. Effect of various polyols and polyol contents on physical properties of potato starch-based films, *Carbohydr Polym.*, 2007, 67, 288-295.
- [147] Muller CMO, Yamashita F, Borges-Laurindo J. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach, *Carbohydr Polym.*, 2008, 72, 82-87.
- [148] Fishman ML, Coffin DR, Konstance RP, Onwulata CI. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol, *Carbohydr Polym.*, 2000, 41, 317-325.
- [149] Mali S, Sakanaka LS, Yamashita F, Grossmann MVE. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect, *Carbohydr Polym.*, 2005, 60, 283-289.
- [150] Colla E, Sobral PJA, Menegalli FC. Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties, *J Agric Food Chem.*, 2006, 54, 6645-6653.
- [151] Galdeano MC, Grossmann MVE, Mali S, Bello-Perez LA, Garcia MA, Zamudio-Flores PB. Effects of production process and plasticizers on stability of films and sheets of oat starch, *Mater Eng Sci.*, 2009, 29, 492-498.
- [152] Galdeano MC, Mali S, Grossmann MVE, Yamashita F, Garcia MA, Effects of plasticizers on the properties of oat starch films, *Mater Sci Eng.*, 2009, 29, 532-538.
- [153] Smits ALM, Kruiskamp PH, Van Soest JJG, Vliegthart JFG. Interaction between dry starch and glycerol or ethylene glycol, measured by differential scanning calorimetry and solid state NMR spectroscopy, *Carbohydr Polym.*, 2003, 53, 409-416.
- [154] Honary S, Orafi H. The effect of different plasticizer molecular weights and concentrations on mechanical and thermomechanical properties of free films, *Drug Dev Ind Pharm.*, 2002, 28, 711-715.
- [155] Garcia MA, Martino MN, Zaritzki NE. Barrier properties of edible starch-based films and coatings, *J Food Sci.*, 2000, 65, 941-947.

- [156] Sobral PJA, Menegalli FC, Hubinger MD, Roques MA. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films, *Food Hydrocolloids.*, 2001, 15, 423-432.
- [157] Rotta J, Ozorio RA, Kehrwald AM, Barra GMO, Amboni RDMC, Barreto PLM. Parameters of color, transparency, water solubility, wettability and surface free energy of chitosan/hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films plasticized with sorbitol, *Mater Sci Eng.*, 2009, 29, 619-623.
- [158] Navarro-Tarazaga ML, Sothornvit R, Perez-Gago MB. Effect of plasticizer type and amount on hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible film properties and postharvest quality of coated plums (Cv. Angeleno), *J Agric Food Chem.*, 2008, 56, 9502-9509.
- [159] Jongjareonrak A, Benjakul S, Visessanguan W, Tanaka M. Fatty acids and their sucrose esters affect the properties of fish skin gelatin based film, *Eur Food Res Technol.*, 2006, 222, 650-657.
- [160] Donhowe G, Fennema O. Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos-Carriedo MO, editors. Lancaster: Technomic Publishing Co.; 1994. p. 1-24.
- [161] Veiga-Santos P, Oliveira LM, Cereda MP, Scamparini ARP. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity, *Food Chem.*, 2007, 103, 255-262.
- [162] Huang M, Yu J, Ma X. Ethanolamine as a novel plasticizer for thermoplastic starch, *Polym Degrad Stab.*, 2005, 90, 501-507.
- [163] Stein TM, Gordon SH, Greene RV. Amino acids as plasticizers: II. Use of quantitative structure-property, relationships to predict the behavior of monoammonium monocarboxylate plasticizers in starch-glycerol blends, *Carbohydr Polym.*, 1999, 39, 7-16.
- [164] Ghebremeskel NA, Vemavarapu C, Lodaya M. Use of surfactants as plasticizers in preparing solid dispersions of poorly soluble API: selection of polymer-surfactant combinations using solubility parameters and testing the processability, *Int J Pharm.*, 2007, 328, 119-129.
- [165] Sarasua, J.R., et al., Crystallization and Melting Behavior of Polylactides, *Macromolecules.*, 1998, 31, 3895-3905.
- [166] Cohn, D., H. Younes, and G. Marom, Amorphous and crystalline morphologies in glycolic acid and lactic acid polymers, *Polymer.*, 1987, 28, 2018-2022.
- [167] Bourbigot, S., et al., Investigation of Nanodispersion in Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Solid-State NMR, *Journal of Polym Sci.*, 2003, 41, 3188-3213.
- [168] Labrecque, L. V.; Kumar, R. A.; Dave, V.; Gross, R. A.; Mearthy, S. P. *J Appl Polym Sci.*, 1997, 66, 1507-1513.
- [169] Kesel. C. D, Lefevre. C, Nagy.J. B, David. C, Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: a DSC, optical microscopy and solid state NMR study, *Polymer.*, 1999, 40, 1969-1978.
- [170] Lianlai Zhang, S.H. Goh, S.Y. Lee, Miscibility and crystallization behaviour of poly(L-lactide)/poly(*p*-vinylphenol) blends, *Polymer paper.*, 1998, 39, 4841-4847.
- [171] Kulinski Z, Piorkowska E, Crystallization, structure and properties of plasticized poly(L-lactide), *Polymer.*, 2005, 46, 10290-10300.
- [172] Piorkowska E, Kulinski E, Galeski A, Masirek R, Plasticization of semicrystalline poly(L-lactide) with poly(propylene glycol), *Polymer.*, 2006, 47, 7178-7188.

- [173] Sosnowski S, Poly(L-lactide) microspheres with controlled crystallinity. *Polymer.*, 2001, 42,637-643.
- [174] J. Zhang , L. Jiang, Y. Zhu, Morphology and Properties of Soy Protein and Polylactide Blends, *Biomacromolecules*, 2006,7, 1551-1561.
- [175] Yonghui Li, Karthik V, and Xiuzhi. S. S, Mechanical and thermal properties, morphology and relaxation characteristics of poly(lactic acid) and soy flour/wood flour blends, *Polym In.,t* 2010, 59, 1099-1109
- [176] Yuko.M, Narihide. M, Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1998, 75,1091-1094.
- [177] Jin FL, Park SJ. Thermal and rheological properties of vegetable oil-based epoxy resins cured with thermal latent initiator, *J Ind Eng Chem.*, 2007, 13, 808-814.
- [178] Laura LK, Jeffrey G. Plastic-racing into the future. In: Kosbar LL, Gelorme J, editors. ANTEC '96 Conference Proceedings. Boca Raton, USA: CRC Press; 1996, 1378-1381.
- [179] Bloch DR. Organic chemistry demystified. New York, USA: McGraw-Hill Professional, 2006.
- [180] Laurence MH, Christopher JM, Jonathan MP. Experimental organic chemistry: standard and microscale. Oxford: Blackwell, 1999.
- [181] D. N. Winslow, J. P. Vacanti, Preparation and characterization of poly(L-lactic acid) foams, *Polymer*; 1994, 35, 1068-1077.
- [182] J. K. Lalla and N. N. Chugh, Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly (lactic acid), *Indian Drugs.*, 1990, 27, 516-522.
- [183] Takahashi, K.; Sawai, D.; et al, Crystal transformation from the  $\alpha$ - to the  $\beta$ -form upon tensile drawing of poly(L-lactic acid), *Polymer.*, 2004, 45, 4969-4976.
- [184] R.M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, Identification spectrométrique de composes organiques 1998.
- [185] San-Wai Lin and Yao-Yi Cheng, Miscibility, Thermal and Mechanical Properties of Melt-Mixed Poly (Lactic Acid)/Poly(Trimethylene Terephthalate) Blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*, 2010, 49, 1001-1009.
- [186] Yang X, Kang S and al, Raman spectroscopic study of conformational changes in the amorphous phase of poly(lactic acid) during deformation, *Polymer.*,2004, 45, 4241-4248.
- [187] fatima Hassouna, Jean-Marie Raquez et al,New approach on the developoment of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly (ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion, *Eur. Polym. J.*, 2011, 47, 2134-2144.
- [188] David, L., Quinson, R., Gauthier, C., Perez, J.The role of anelasticity in high stress mechanical response and physical properties of glassy polymers *Polymer Engineering and Science*, 1997, 37, 1633-1640.

# Annexes

# Annexe 1

## NatureWorks® Ingeo™ 2002D Extrusion Grade PLA

**Categories:** [Polymer](#); [Thermoplastic](#); [Polylactic Acid \(PLA\) Biopolymer](#)

**Material** NatureWorks® PLA polymer 2002D is a thermoplastic resin derived from annually renewable resources and is specifically designed for extrusion/thermoforming applications. PLA polymer 2002D is a clear extrusion sheet grade and processes easily on conventional extrusion and thermoforming equipment. Potential applications for PLA polymer 2002D include: Dairy containers; Food serviceware; Transparent food containers; Blister packaging; Cold drink cups

**Vendors:** No vendors are listed for this material.

| Physical Properties | Metric                             | English                            | Comments   |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------|
| Specific Gravity    | <u>1.24</u> g/cc                   | <u>1.24</u> g/cc                   | ASTM D792  |
| Melt Flow           | <u>5.00</u> - <u>7.00</u> g/10 min | <u>5.00</u> - <u>7.00</u> g/10 min | ASTM D1238 |

| Mechanical Properties     | Metric             | English                | Comments  |
|---------------------------|--------------------|------------------------|-----------|
| Tensile Strength at Break | <u>53.0</u> MPa    | <u>7690</u> psi        | ASTM D882 |
| Tensile Strength, Yield   | <u>60.0</u> MPa    | <u>8700</u> psi        | ASTM D882 |
| Elongation at Break       | 6.00 %             | 6.00 %                 | ASTM D882 |
| Tensile Modulus           | <u>3.45</u> GPa    | <u>500</u> ksi         | ASTM D882 |
| Izod Impact, Notched      | <u>0.1281</u> J/cm | <u>0.2400</u> ft-lb/in | ASTM D256 |

| Optical Properties    | Metric | English | Comments          |
|-----------------------|--------|---------|-------------------|
| Transmission, Visible | 90.0 % | 90.0 %  | Thickness Unknown |

| Processing Properties | Metric                       | English                       | Comments |
|-----------------------|------------------------------|-------------------------------|----------|
| Feed Temperature      | <u>180</u> °C                | <u>356</u> °F                 |          |
| Adapter Temperature   | <u>200</u> °C                | <u>392</u> °F                 |          |
| Die Temperature       | <u>190</u> °C                | <u>374</u> °F                 |          |
| Melt Temperature      | <u>210</u> °C                | <u>410</u> °F                 |          |
| Drying Temperature    | <u>90.0</u> °C               | <u>194</u> °F                 |          |
| Moisture Content      | <= 0.0250 %                  | <= 0.0250 %                   |          |
| Dew Point             | <u>-40.0</u> °C              | <u>-40.0</u> °F               |          |
| Drying Air Flow Rate  | >= <u>14.2</u> l/min         | >= <u>0.500</u> ft³/min (CFM) |          |
| Screw Speed           | <u>20.0</u> - <u>100</u> rpm | <u>20.0</u> - <u>100</u> rpm  |          |

# Annexe 2

## NatureWorks® Ingeo™ 3051D Injection Grade PLA

**Categories:** [Polymer](#); [Thermoplastic](#); [Polylactic Acid \(PLA\) Biopolymer](#)

**Material** PLA (polylactide) polymer 3051D is designed for injection molding applications where the requirements are clarity with heat deflection temperatures lower than 130°F (55°C).  
**Notes:** Applications include cutlery, cups, plates and saucers, and outdoor novelties.

**Vendors:** No vendors are listed for this material.

| Physical Properties   | Metric                             | English                            | Comments           |
|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Specific Gravity      | <u>1.25</u> g/cc                   | <u>1.25</u> g/cc                   | ASTM D792          |
| Viscosity Measurement | 3.00 - 3.50                        | 3.00 - 3.50                        | Relative Viscosity |
| Linear Mold Shrinkage | <u>0.003</u> - <u>0.005</u> cm/cm  | <u>0.003</u> - <u>0.005</u> in/in  |                    |
| Melt Flow             | <u>10.0</u> - <u>25.0</u> g/10 min | <u>10.0</u> - <u>25.0</u> g/10 min | ASTM D1238         |

| Mechanical Properties   | Metric            | English               | Comments  |
|-------------------------|-------------------|-----------------------|-----------|
| Tensile Strength, Yield | <u>48.0</u> MPa   | <u>6960</u> psi       | ASTM D638 |
| Elongation at Break     | 2.50 %            | 2.50 %                | ASTM D638 |
| Flexural Modulus        | <u>3.83</u> GPa   | <u>556</u> ksi        | ASTM D790 |
| Flexural Strength       | <u>83.0</u> MPa   | <u>12000</u> psi      | ASTM D790 |
| Izod Impact, Notched    | <u>0.160</u> J/cm | <u>0.300</u> ft-lb/in | ASTM D256 |

| Thermal Properties        | Metric                       | English                    | Comments   |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|------------|
| Melting Point             | <u>150</u> - <u>165</u> °C   | <u>302</u> - <u>329</u> °F | ASTM D3418 |
| Glass Transition Temp, Tg | <u>55.0</u> - <u>65.0</u> °C | <u>131</u> - <u>149</u> °F | ASTM D3417 |

| Optical Properties    | Metric | English | Comments          |
|-----------------------|--------|---------|-------------------|
| Transmission, Visible | 90.0 % | 90.0 %  | Thickness Unknown |

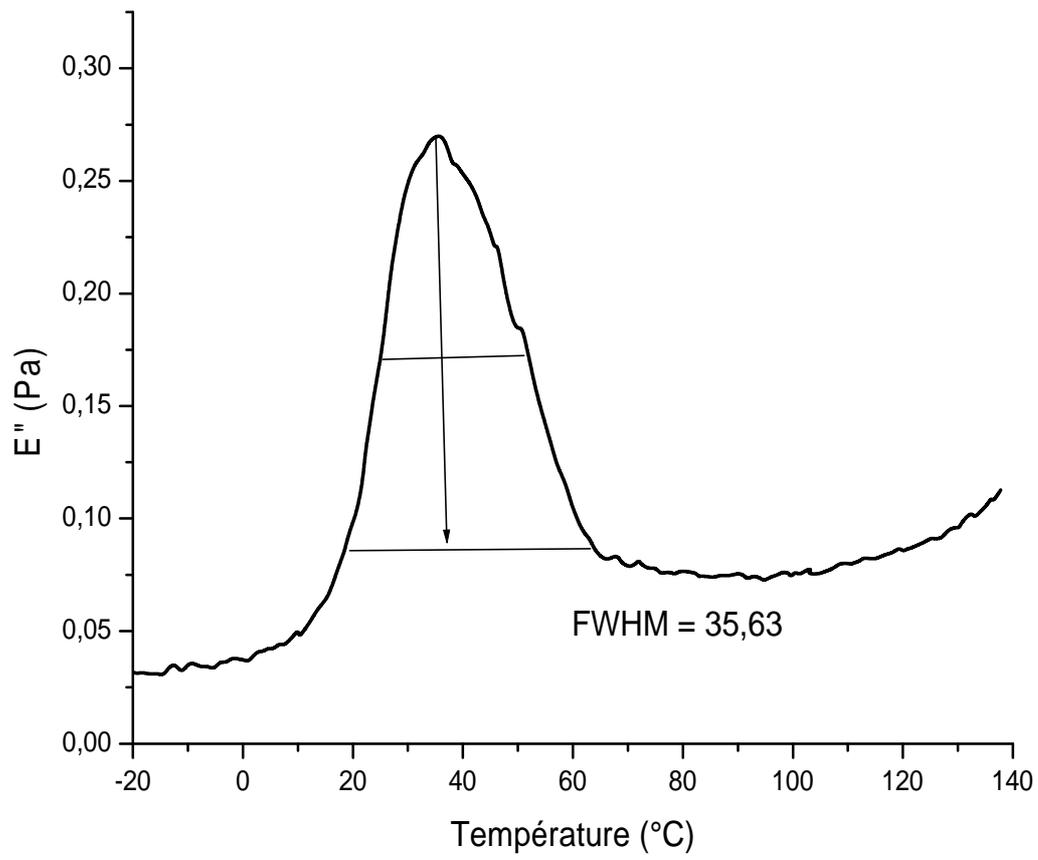
| Processing Properties | Metric                          | English                      | Comments |
|-----------------------|---------------------------------|------------------------------|----------|
| Feed Temperature      | <u>165</u> °C                   | <u>329</u> °F                |          |
| Nozzle Temperature    | <u>205</u> °C                   | <u>401</u> °F                |          |
| Melt Temperature      | <u>200</u> °C                   | <u>392</u> °F                |          |
| Mold Temperature      | <u>25.0</u> °C                  | <u>77.0</u> °F               |          |
| Back Pressure         | <u>0.345</u> - <u>0.689</u> MPa | <u>50.0</u> - <u>100</u> psi |          |
| Screw Speed           | <u>100</u> - <u>175</u> rpm     | <u>100</u> - <u>175</u> rpm  |          |

# Annexe 3

# Annexe 4

# Annexe 5

51D-HTE-90-10



## **Résumé:**

Dans cette étude, la plastification de deux types du PLA (2002D et 3051D) par deux plastifiants bio-sourcés ; l'huile de tournesol époxydée (HTE) et le Diester isosorbide (DEI), est réalisée par deux méthodes : la solvataion dans le chloroforme et aussi par malaxage dans le plastographe Brabender à cinq compositions : 5, 7,5, 10, 15 et 20%. Les propriétés thermiques, structurales, mécaniques et rhéologiques des mélanges ont été étudiées au moyen de l'Analyse enthalpique différentielle (DSC), Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Analyse mécanique dynamique (DMA) et la mesure de l'indice de fluidité (MFI) respectivement. Les propriétés thermiques du PLA plastifié ont montré que l'HTE et le DEI sont efficaces pour abaisser la température de transition vitreuse Tg. Les spectres FTIR indiquent qu'il ya des interactions moléculaires par liaison hydrogène inter-moléculaires entre le PLA et l'HTE et le PLA et le DEI. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le PLA n'avait pas de polymorphe de transition cristalline, Les résultats morphologiques confirment la miscibilité partielle des mélanges entre le PLA et les plastifiants, L'effet de plastification a été également manifesté par la diminution du module de conservation dynamique, ainsi que la viscosité à l'état fondu des mélanges par rapport au PLA seul.

**Mots-clés :** Poly (acide lactique) (PLA), Plastifiant, diester isosorbide, Huile de tournesol époxydée.

## **Abstract :**

In this study, the lamination of two types of PLA (2002D and 3051D) by two bio-based plasticizers, epoxidized sunflower oil (HTE) and isosorbide diester (DEI), is performed by two methods: by solvation in chloroform and by mixing in the Brabender plastograph of five compositions: 5, 7.5, 10, 15 and 20%. The thermal, structural, mechanical and rheological properties of mixtures have been studied by means of differential scanning calorimetry (DSC), Spectroscopy Fourier transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA) and the measurement of the melt flow index (MFI) Respectively. The thermal properties of plasticized PLA showed that HTE and DEI have been effective in lowering the glass transition temperature Tg, FTIR spectra indicate that there are few molecular interactions by hydrogen bonding between the inter-molecular and PLA the HTE and the PLA and the DEI. Analysis by X-ray diffraction showed that the PLA did not have polymorphic crystalline transition, morphological results confirm blends partial miscibility between PLA and plasticizers, plasticizing effect was also shown by decrease in the dynamic storage modulus and viscosity in the melt mixtures compared to the pure PLA.

**Keywords:** Poly (lactic acid) (PLA), plasticizer, isosorbide diester, epoxidized sunflower oil.