



HAL
open science

Etude de la mise en oeuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : Relation structure-procédé

Hikmet Houichi Mani

► To cite this version:

Hikmet Houichi Mani. Etude de la mise en oeuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : Relation structure-procédé. Matériaux. Université de Lyon; Université de Sfax (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016LYSEI023 . tel-01753894

HAL Id: tel-01753894

<https://theses.hal.science/tel-01753894>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



INSA

N°d'ordre NNT : 2016LYSEI023

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
(L'institut national des sciences appliquées de Lyon)

Ecole Doctorale ED34
(Matériaux de Lyon)

Spécialité de doctorat : Matériaux
Discipline : matériaux polymères et composites

Soutenue publiquement le 25/03/2016, par :
(Hikmet HOUICHI MANI)

Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure- procédé

Devant le jury composé de :

TAHA, Mohamed	Professeur UFR	Rapporteur
JAZIRI, Mohamed	Professeur ENIS	Rapporteur
CASSAGNAU, Philippe	Professeur UCBL	Examineur
ABID, Souhir	Professeur FSS	Examinatrice
MAAZOUZ, Abderrahim	Professeur INSA de Lyon	Directeur de thèse
ELLEUCH, Boubaker	Professeur ENIS	Co-directeur de thèse

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage secretariat@edchimie-lyon.fr Insa : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 avenue Albert Einstein 69626 Villeurbanne cedex directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-Doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Bat Darwin - UCB Lyon 1 04.72.43.28.91 Insa : H. CHARLES Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 06.07.53.89.13 e2m2@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE http://www.ediss-lyon.fr Sec : Safia AIT CHALAL Hôpital Louis Pradel - Bron 04 72 68 49 09 Insa : M. LAGARDE Safia.ait-chalal@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.68.49.09 Fax :04 72 68 49 16 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e étage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Résumé

Cette thèse présente une contribution originale à la compréhension et la maîtrise des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) PLA par le procédé extrusion film. **Le chapitre 1** de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique qui vise en particulier à identifier les différents développements réalisés autour de la formulation et de la mise en œuvre du PLA et des propriétés du matériau final qui en résultent. **Dans le chapitre 2**, une nouvelle approche expérimentale basée sur l'utilisation de la microscopie optique polarisée (POM) et les techniques d'analyse d'image a été mise en place avec succès. Elle nous a permis d'élucider le processus de cristallisation et le développement de la morphologie sphérulitique du PLA induite par la mise en œuvre ainsi que l'effet de l'étirage à chaud sur les propriétés thermiques de ce biopolymère. Nous avons montré que l'étirage à chaud augmente les propriétés thermiques du PLA pure. Les résultats de la DSC en mode isotherme ont montré deux cinétiques de cristallisation distinctes pour les feuilles (PLA60) et les films minces (PLA120) de PLA. Par ailleurs, la modélisation de l'évolution de la cristallinité relative en utilisant les modèles d'Avrami et de Hoffman nous a permis d'élucider l'effet de l'étirage à chaud sur le comportement cristallin des matériaux étirés. Nous avons montré que la cinétique de cristallisation des films minces ne satisfait pas le modèle d'Avrami, démontrant que plus d'étirements peut modifier la cinétique de cristallisation des films. En effet, les études réalisées par microscopie optique polarisée (POM) ont démontré un comportement particulier de la croissance sphérulitique pour les films minces. L'existence de deux populations de sphérulites et de deux mécanismes de nucléation a été identifiée. En outre, les analyses de diffraction des rayons x ont révélé la présence de formes cristallines α et α' dans les films minces, et seulement la forme α pour les feuilles de PLA. **Dans le chapitre 3** ces études fondamentales ont été développées à la plastification du PLA par l'addition de faible proportion de polyéthylène glycol ou PEG, afin de renforcer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des films biopolymères étirés à chaud. Les conditions de mise en œuvre ont été optimisées et leurs effets sur la stabilité thermique des feuilles de PLA ont été étudiés. On a montré que le PLA a développé de nombreux défauts d'extrusion qui se sont amplifiés avec le taux de cisaillement dans l'extrudeuse. Remarquablement, l'optimisation de la formulation PLA/PEG a permis de réduire ces défauts d'extrusion même à des taux de cisaillement élevés. Par ailleurs, la morphologie cristalline a été étudiée à l'aide de POM. Nous avons remarqué que la morphologie de sphérulites était réduite et empaquetée d'une nouvelle façon.

Remarquablement, la présence de plastifiant a conduit au développement d'une population de fines sphérulites tout en conservant le même mécanisme de nucléation du polymère. Finalement, nous avons montré que l'addition du PEG et la maîtrise du couple formulation/conditions de mise en œuvre permettent d'élaborer par le procédé d'extrusion film, des nouveaux matériaux ayant des structures et des propriétés mécaniques contrôlées.

Dédicace

Remerciements

Sommaire

Introduction générale	14
Chapitre 1	16
<u>Biomatériaux à base d'acide poly (lactique) : Etat de l'art</u>	
1.Introduction sur les bio-polymères:	17
2.Classification des polymères biodégradables :	17
3.Production mondiale des bioplastiques:	19
4.L'acide poly (lactique) : propriétés et limites	24
4.1 <i>Architecture</i>	25
4.2 <i>Biodégradation :</i>	26
4.3 <i>Propriétés barrières :</i>	27
4.4 <i>Solubilité :</i>	28
4.5 <i>Propriétés mécaniques :</i>	29
4.6 <i>Propriétés thermiques :</i>	31
5.Transformation du PLA :	33
5.1 <i>Dégradation thermique :</i>	34
6.Conclusions et verrous scientifiques identifiés:	36
7.Références	38

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2016
Institut national des sciences appliquées de Lyon

8

Chapitre 2 **42**

Etude du processus de la cristallisation et de la morphologie sphérulitique de l'acide poly (lactique) générée par le procédé d'extrusion film

Abstract	44
1.Introduction	45
2.Experimental	47
2.1 <i>Materials</i>	47
2.2 <i>Film extrusion</i>	47
2.3 <i>Thermal analysis</i>	47
2.4 <i>Hot stage optical microscopy</i>	48
2.5 <i>X-Ray diffraction (XRD)</i>	48
3.Results and Discussion	49
3.1 <i>Thermal analysis</i>	49
3.2 <i>Crystallization modelling using Avrami theory</i>	54
3.3 <i>Analyses from secondary nucleation theory: Hoffman</i>	56
3.4 <i>Crystalline morphology of the PLA120 thin films:</i>	59
3.5 <i>Crystal structure of PLA: effect of stretching</i>	63
4.Conclusions	65
5.References	66

Chapitre 3 **68**

Effet du poly (éthylène glycole) sur l'extrusion film du PLA : relation morphologie cristalline et propriétés du matériau final

Abstract	70
I.Introduction	71

1. <i>Materials</i>	73
2. <i>Film extrusion</i>	74
3. <i>Thermal analysis</i>	75
4. <i>Mechanical analysis</i>	76
5. <i>Rheological analysis</i>	76
6. <i>Molecular weight measurements</i>	77
7. <i>Hot stage optical microscopy</i>	77
II.Results and Discussion	78
1. <i>PLA thermal degradation</i>	78
2. <i>PLA-PEG properties</i>	84
3.1 <i>Thermal proprieties:</i>	84
3.2 <i>Crystallization kinetics:</i>	88
3.3 <i>Crystalline Morphology:</i>	93
3.4 <i>Mechanical properties:</i>	97
III.Conclusion	98
IV.References	100
Conclusions générales	102

Liste des figures

Figure 1. Capacité mondiale de production des bioplastiques en 2013: répartition par secteur [4]	20
Figure 2. Capacité mondiale de production globale des bioplastiques : évolution [4]	21
Figure 3. Capacité globale de production des bioplastiques en 2013: répartition par type de matériaux[4]	23
Figure 4. Structure chimique du PLA et ses constituants [17]	25
Figure 5. The second heating curves of pure PLA obtained with different scanning rates.	50
Figure 6. Isothermal DSC curves of pure PLA obtained at various temperatures.	51
Figure 7. DSC heating thermographs of oriented PLA films at 5°C/min: PLA60; PLA120	52
Figure 8. Isothermal DSC curves of oriented PLA films obtained at 115°C: PLA60; PLA120	54
Figure 9. Plots of relative crystallinity as a function of crystallization time for oriented PLA films: PLA60; PLA120	55
Figure 10. Determination of equilibrium melting point by Hoffman-weeks method	57
Figure 11. Crystallization and growth rate (regime I and II) evolution via drawing	58
Figure 12. Polarized optical microscope micrographs of the isothermal crystallization of PLA120 thin film obtained at 150°C taken at different times : (a) 12 min;(b)15min ;(c) 23 min;(d) 60 min;(e) 105 min;(f) 140 min	60
Figure 13. Evolution of geometric characteristics of the hole spherulitic network of PLA120 film	61
Figure 14. XRD plots of PLA films: PLA60; PLA120	64
Figure 15. Thermo-gravimetric derivate weight loss curves at 10°C/min under nitrogen atmosphere of PLA-PEG films made with 7 wt. % of PEG	74
Figure 16. Rheological behaviour of neat PLA and troubleshooting resulting under high shearing rates	80
Figure 17. Complex viscosity of neat PLA and plasticized PLA films	80

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2016
Institut national des sciences appliquées de Lyon

11

Figure 18. Torque extrusion digression next to several wt. % of PEG introduced _____	81
Figure 19. Evolution of viscosity next to wt. % PEG at different shearing rates and corresponding troubleshooting at 500 s ⁻¹ and 5000 s ⁻¹ shear rates _____	81
Figure 20. Rheological results in complex plane diagrams of pure PLA and PLA-PEG sheets _____	82
Figure 21. Complex viscosity evolution versus time of neat PLA and plasticized PLA films_	83
Figure 22. DSC traces of the neat and plasticized PLA obtained with a heating rate of 10°C/min _____	85
Figure 23. DMA curves of neat and plasticized PLA films _____	86
Figure 24. DSC traces of the neat and plasticized PLA obtained with a heating rate of 2°C/min _____	87
Figure 25. Evolution of the cold crystallization temperature T _{cc} and the melting temperature T _m of pure PLA and PLA-PEG sheets at different heating rates _____	87
Figure 26. Isothermal DSC analysis of PLA-PEG films _____	91
Figure 27. Plots of relative crystallinity of plasticized PLA films according to time _____	92
Figure 28. Crystalline morphology of pure PLA: (a) and plasticized PLA: (b) PLA5%PEG (c) PLA7%PEG and (d) PLA10%PEG at the end of crystallization process _____	95
Figure 29. POM micrographs of pure PLA film at: (a) germination, (b) and (c) growth, (d) end of crystallization; and PLA10%PEG film at: (e) germination, (f) and (g) growth, (h) end of crystallization _____	96

Liste des tableaux

Tableau 1. <i>Classification générale des polymères</i>	19
Tableau 2. <i>Effet de la température sur le poids moléculaire d'un copolymère de PLA 90/10 (L/D,L)-PLA [44]</i>	34
Table 3. <i>Samples codes</i>	49
Table 4. <i>Thermal parameters of stretched materials obtained from second scan of DSC curves</i>	52
Table 5. <i>Kinetics parameters obtained from isothermal cold crystallization experiments and Avrami analysis</i>	56
Table 6. <i>Crystallographic parameters obtained from the analysis of the POM micrographs</i>	62
Table 7. <i>Samples names and their compositions</i>	74
Table 8. <i>Molecular weights characteristics evolution of pure and plasticized PLA</i>	82
Table 9. <i>Temperature of maximum rate of weight loss (T_{max}) and degradation extent (DE) of pure PLA, PEG and plasticized PLA films.</i>	83
Table 10. <i>Parameters obtained from second heating scan of DSC curves</i>	85
Table 11. <i>Kinetics parameters obtained from isothermal cold crystallization experiments and Avrami analysis</i>	93
Table 12. <i>Crystallographic parameters obtained from the analysis of the POM micrographs</i>	97
Table 13. <i>Mechanical characteristics of pure PLA and PLA-PEG materials</i>	97

Introduction générale

Les bio-polymères arrivent à maturité sur le marché des plastiques. Décidément, les capacités de production augmentent progressivement en proposant des matériaux adaptés à différents secteurs du marché. Manifestement, l'acide poly (lactique) PLA est un polymère biodégradable bien connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage. Le PLA a complètement modifié la donne et la vision que pouvait avoir les industriels sur les plastiques bio-sourcés en général.

Toutefois, certaines propriétés restent souvent inadaptées pour une substitution totale des matières pétrochimiques traditionnelles. Le coût élevé, le manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que la faible résilience limitent l'utilisation de ce bio-polymère. En effet, la mise en œuvre du PLA par le procédé extrusion film présente des verrous scientifiques et technologiques majeures qui nécessitent une étude approfondie afin de maîtriser les mécanismes qui contrôlent le couple formulation et mise en œuvre du PLA. Dans ce cadre, a été réalisée cette cotutelle de thèse avec l'institut national des sciences appliquées de Lyon (INSA de Lyon) et l'école nationale d'ingénieurs de Sfax (ENIS).

Dans ce manuscrit, les propriétés thermiques, rhéologiques et de cristallisation de matériaux à base de PLA ont été étudiées par rapport au procédé d'extrusion film et notamment au cours de l'étirage à chaud. Cette étude a permis d'élucider les microstructures à différents niveaux et d'établir les relations entre les structures et les propriétés finales de films de PLA.

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2015
Institut national des sciences appliquées de Lyon

15

Chapitre 1

Biomatériaux à base d'acide poly (lactique) :

Etat de l'art

Le chapitre 1 de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique qui vise en particulier à identifier les différents développements réalisés autour de la formulation et de la mise en œuvre du PLA et des propriétés du matériau final qui en résultent.

1. Introduction sur les bio-polymères:

La croissance rapide des déchets municipaux pour la plupart en plastiques pétrochimiques, constitue une source de nuisance visuelle et de pollution pour les sols et les milieux maritimes. La prise de conscience de cette pollution à long terme a conduit à la mise en place de cadres législatifs pour réduire l'utilisation de plastiques pétrochimiques ; dans le même temps, se développent des substituts biodégradables.

Les premières tentatives pour créer des emballages susceptibles de se décomposer dans la nature datent de la décennie 1980 [1]. La solution adoptée consistait à ajouter aux composants d'origine pétrochimique une dose de 10% de molécules d'amidon de maïs. Néanmoins, pendant le processus de biodégradation les bactéries n'assimilaient que l'amidon et le polyéthylène synthétique restait toujours présent dans le sol, accentuant les problèmes de pollution. Par la suite, d'autres mélanges ont été mis au point, avec un taux plus important d'amidon [1, 2] constituant des matériaux polymères qui utilisent pour la moitié une ressource renouvelable et qui sont économiquement compétitif. Les produits ne seront donc pas vraiment biodégradables, mais plutôt «fragmentables» ou « photodégradables ». Depuis, une gamme de polymères biodégradables répondant aux besoins écologiques a pris naissance.

2. Classification des polymères biodégradables :

Un matériau est dit biodégradable s'il peut être décomposé sous l'action de micro-organismes. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus de sources renouvelables (végétales, animales) et/ou du pétrole. L'utilisation du terme « bioplastique » pour qualifier ces matériaux engendre une confusion entre l'origine et la fin de vie du plastique ; le qualificatif « biodégradable » ne signifie pas que le plastique est issu de matières renouvelables, de même que les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodégradables (tableau 1).

Sommairement, il existe 3 grands types de matériaux, qu'on appelle bio-polymères : ceux d'origine naturelle, les artificiels et leurs composites.

- Les matériaux d'origine naturelle sont ceux synthétisés par les êtres vivants : animaux, végétaux et micro-organismes. On trouve :
 - La famille des polysaccharides (glucides) comme l'amidon, la cellulose, la lignine, la chitine, la famille des protéines comme le gluten, la caséine, le collagène et la gélatine, et la famille des lipides ; les huiles de colza, soja, tournesol A cette famille, on pourrait rattacher les élastomères carbonés comme le caoutchouc naturel.
 - Les polymères d'origine bactérienne issus de la fermentation des sucres et de l'amidon par des bactéries ou produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (biotechnologie). Selon les bactéries, on obtient divers polymères comme les PHA, PHB, PHV et PHBV.
 - Les polymères biosynthétiques, dont le monomère issu de la biomasse est obtenu par fermentation. La polycondensation de ces bio-monomères donne des polyesters ; le plus connu est **l'acide poly (lactique) PLA**.
 - Une nouvelle génération de polymères issus de ressources renouvelables mais cette fois à caractère non biodégradable ; les polymères traditionnels bio-ressourcés comme le PE, le PET, PA, PUR.
- Des matériaux biodégradables issus de ressources pétrolières obtenus par des procédés industriels de synthèse. Les plus connus sont le PBS (poly butylène succinate), le PBAT (poly butylène adipate téréphtalate), et le PCL (poly caprolactone).
D'autre part, il existe des polymères traditionnels d'origine fossile comme le PE ou le PET auxquels on ajoute un additif qui favorise sa biodégradabilité. La fin de vie de ces matériaux se traduit par une biodégradation des additifs et par une dégradation physique (visuelle) sans désintégration moléculaire des éléments synthétiques.
- Il est possible de mélanger des fibres naturelles (lin, chanvre) à divers bio-polymères pour réaliser des matériaux "armés" permettant une substitution partielle des ressources non-renouvelables. On trouve alors les composites à fibres naturelles NFC et les composites bois-polymères WPC.

Tableau 1. Classification générale des polymères

	Non Bio-ressourcés	Bio-ressourcés
Biodégradables	<p>Bio-polyesters issus de synthèse chimique classique : Polycaprolactone PCL, Polyester amide PEA, copolyester : PBSA, PBAT...</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Agro-polymères : polysaccharides : amidon, cellulose ; protéines végétales et animales : gélatine, caséine, zéine, gluten... • Bio-polyesters issus de microorganismes : PHA, PHB, PHBV... • Bio-polyesters synthétisés à partir de monomères renouvelables : PLA...
Non biodégradables	<p>Polymères traditionnels : PE, PP, PVC, PET, PS...</p>	<p>Polymères traditionnels issus de synthons d'origine renouvelables PA11 (Arkema), PE/PP (Braskem)...</p>

3. Production mondiale des bioplastiques:

Dans l'industrie du plastique, l'emballage est considéré comme étant le plus grand segment du marché. En effet, plus qu'un tiers des plastiques est converti en emballages : environ 100 millions tonnes dans le monde et plus que 20 millions tonnes en Europe [3]. Également, le principal marché sur lequel on retrouve aujourd'hui les bioplastiques est l'emballage représentant 70% [4]. Les PE bio-sourcé, PET bio-sourcé, PLA ou matériaux à base d'amidon ont intégré les principaux segments de ce marché (figure 1); on les retrouve dans des applications tel que :

- Emballages rigides : barquettes, gobelets (principalement PLA) et autres produits à usage unique.
- Emballages souples : films, sacherie (PE bio-sourcé et bases amidon).

L'emballage alimentaire biodégradable certifié compostable industriellement fut le premier produit bioplastique commercialisé avec succès. La biodégradabilité permet, dans ce cadre, la fermentation des sacs avec les résidus de nourriture, à condition que les plastiques conventionnels ne contaminent pas ce flux.

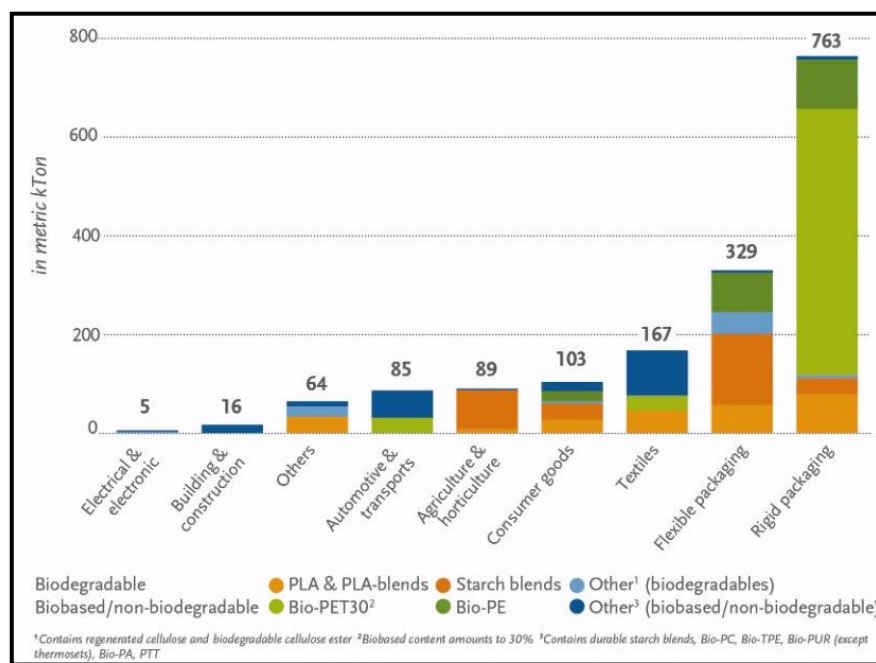


Figure 1. Capacité mondiale de production des bioplastiques en 2013: répartition par secteur [4]

Grâce à une montée de conscience de la part du consommateur, voulant acheter des produits sans effet sur l'environnement, l'introduction des bioplastiques sur le marché est en progression dynamique chaque année ; ainsi d'après l'association European Bioplastics [4], la part mondiale des polymères biodégradables était de 0.03 % en 2000, cinq ans plus tard (2005) elle était passée à 0.3 % puis à 0.5 % en 2011. En 2012, les capacités de production globales des bioplastiques montaient à 1,4 millions [5] de tonnes avec près de 40 % du volume destiné au marché de l'emballage. Ainsi, les capacités de production de bioplastiques sont prévues de passer à plus de 6 millions de tonnes d'ici 2018 (figure 2) ; la plupart de ces nouveaux volumes proposant des solutions d'emballage innovantes.

En France, en 2006, la production des matières plastiques traditionnelles étaient de 6,7 millions de tonnes ; et celles des bioplastiques étaient de 11 000 tonnes (0,16% de la part du marché) dont 35% de mélanges à base d'amidon, 35% PBAT, 25% PLA et <5% PHA [4]. En 2015, on estime produire 8 millions de tonnes de matières plastiques traditionnelles et 80 000 tonnes de bioplastiques (représentant 1% de la part du marché) [5][6].

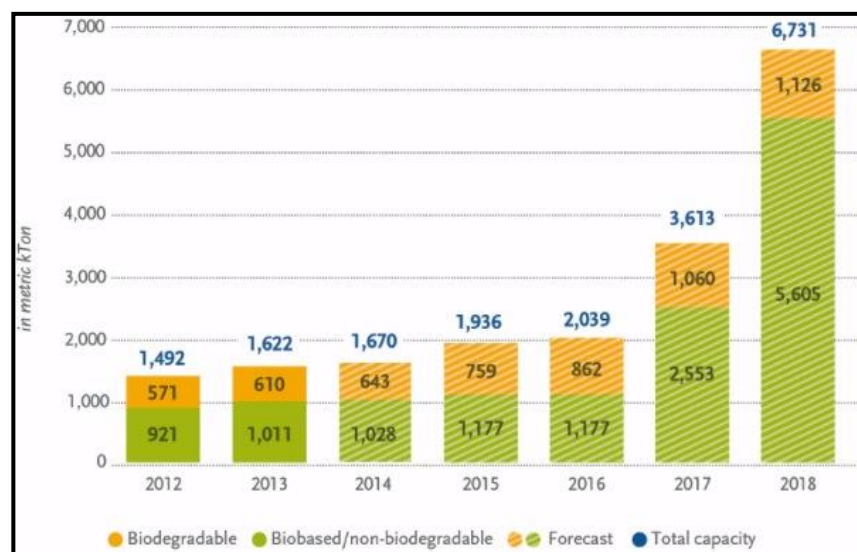


Figure 2. Capacité mondiale de production globale des bioplastiques : évolution [4]

La répartition régionale du marché des bioplastiques affiche d'importantes transformations; ainsi en 2005, l'Europe de l'ouest était le marché dominant pour les polymères biodégradables, gérant pour la moitié de la consommation du monde. L'Amérique du Nord a représenté environ 20% et l'Asie a représenté plus de 25% avec une grande part des produits consommés sont importés des Etats-Unis [7]. Aujourd'hui, La répartition géographique de la production de plastiques bio-sourcés est très largement dominée par deux régions : l'Asie avec 51.4% et l'Amérique du Nord avec 18.4% [4]. Cependant, dans les années à venir, le marché sera dominé par l'Asie et l'Amérique du sud en raison d'un bon accès aux ressources nécessaires pour la production des monomères (canne à sucre, tapioca...) souvent à faible coût ; de même pour le coût de la main d'œuvre ; d'où l'incitation gouvernementale à l'implantation d'une unité de production de PLA de Natureworks en Thaïlande [6]. Au niveau européen : des projets de construction de bioraffineries devraient permettre d'augmenter la disponibilité en monomères bio-sourcés.

La législation dans les pays asiatiques commandera la demande dans cette région. Il est actuellement beaucoup plus attrayant et plus sûr d'investir dans les polymères bio-basés en Asie, en Amérique du Sud et en Amérique du Nord. Les réglementations au niveau européen ou français sont peu nombreuses et portent essentiellement sur des taxes incitant à utiliser ces matériaux dans le domaine de la sacherie ; permettant de réduire l'usage de sacs jetables en favorisant l'utilisation de sacs réutilisables ou sac à usage unique. En effet, les sacs de caisses distribués par la grande distribution sont passés de plus de 10 milliards en 2002 à moins de 1 milliard en 2011 [9][10].

En France, une convention a été signée en 2009 pour l'utilisation des sacs poubelles compostables par Elipso, le Club Bio-plastiques, Plastics Europe, la Fédération du Commerce et de la Distribution, l'Association des Maires de France et le Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Après, en décembre 2010, il y a eu l'adoption d'une mesure visant l'application d'une taxe sur les sacs plastiques à usage unique à compter du 01/01/2014, à l'exclusion des sacs en plastiques bio-sourcés [5]. La future législation dépendra non seulement de la conscience environnementale des politiciens mais également de leurs perceptions de la façon dont ces polymères s'adaptent dans des stratégies de recyclage du plastique. La transition d'une économie basée sur les fossiles vers une bio-économie est un objectif important de la stratégie UE 2020.

En observant les capacités mondiales par type de matière (figure 3), on constate que les plastiques bio-sourcés les plus produits sont le PET bio-sourcé, PE bio-sourcé et le PLA. Coca-Cola a vendu 25 milliards de bouteilles en PET bio-sourcé depuis son lancement en 2009 et envisage également de remplacer l'intégralité de sa gamme de bouteilles PET par du PET bio-sourcé d'ici 2020 [6]. Aussi, le PET bio-sourcé et le PLA se débattent pour le marché de l'emballage rigide [3]. Le PA bio-sourcé représente environ 11 % du chiffre d'affaire global du groupe Arkema actuellement, chiffre en augmentation constante [6]. En outre, les capacités de production de PLA sont actuellement de 180 000 tonnes et pourraient atteindre entre 800 000 et 1 million de tonnes en 2020 [6]. En France, le marché des plastiques bio-sourcés est estimé à 36 000 tonnes en 2013 : 22 000 tonnes des plastiques bio-sourcés dont la structure est identique à des plastiques classiques pétro-sourcés; et 14 000 tonnes de plastiques bio-sourcés à structures nouvelles (bases amidon, PLA, etc.) [3].

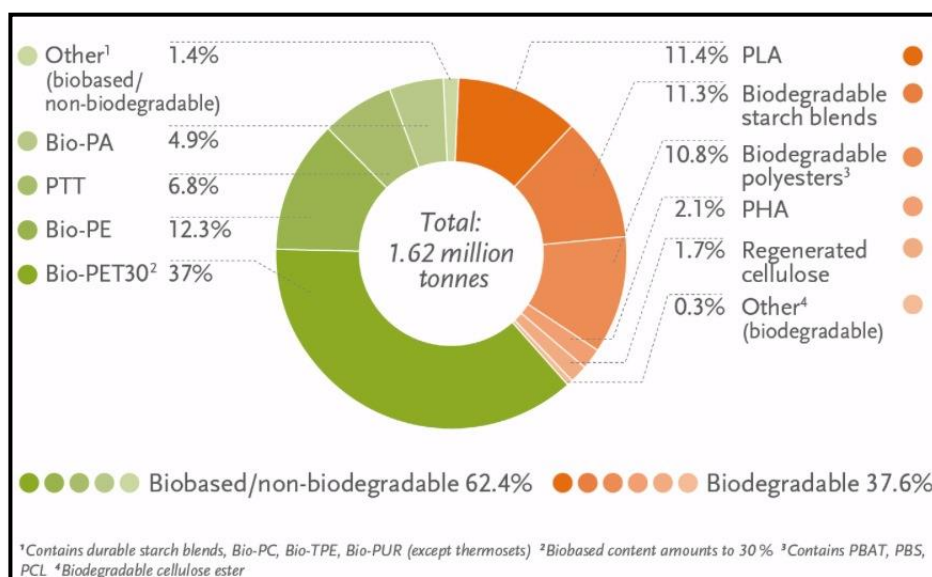


Figure 3. Capacité globale de production des bioplastiques en 2013: répartition par type de matériaux [4]

Le marché de PLA est toujours très largement dominé par un acteur unique, la société américaine Natureworks. L'arrivée récente d'acteurs européens tels que *Futerroou Purac* n'a pour l'instant pas modifié la position dominante de Natureworks, ni les volumes de PLA mis sur le marché, les unités de production étant pour l'instant de faible capacité.

4. L'acide poly (lactique) : propriétés et limites

Le PLA est synthétisé par la polymérisation de l'acide lactique, qui a été découvert pour la première fois en 1780 par le chimiste suédois Scheele en examinant le lait caillé puis commercialisé pour la première fois en 1881[12]. L'acide lactique est naturellement présent dans de nombreux aliments et peut être produit par la fermentation de diverses ressources renouvelables telles que le maïs, la pomme de terre, le sucre de betterave, et la canne à sucre[12]. Auparavant, l'acide lactique était principalement utilisé dans les applications liées à l'alimentation, qui représentait 85% du marché en Amérique [13]. Par la suite, des progrès ont été réalisés dans la fermentation, la purification primaire et essentiellement dans la synthèse de polymère [12]. Ainsi, les premiers travaux réalisés sur la synthèse d'oligomères de PLA, par Pelouze, datent de 1845. Les premières macromolécules de PLA ont en revanche été obtenues vers 1932 (Carothers, 1932). En 1954, Dupont a breveté un PLA à poids moléculaire élevé et depuis de nombreuses compagnies commercialisent le PLA. Aujourd'hui, Nature Works LLC est le leader en production et développement de l'acide lactique [14].

Le PLA a reçu beaucoup d'attention grâce à ses ressources renouvelables, sa biocompatibilité, sa biodégradation, de bonne performance mécanique, et la transparence du matériau final [15]. Aussi, un large spectre de propriétés d'écoulement est disponible par simple modification architecturale du PLA, permettant ainsi l'utilisation de ce bio-polymère dans beaucoup de procédés de transformation [14]. Le PLA est alors largement répandu dans le domaine du biomédical, de l'emballage et du textile [14]. Ainsi, l'acide poly (lactique) est prévu pour concurrencer les polymères pétrochimiques tel que le PET, PP et le PS. Malheureusement, le coût élevé, le manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que la faible résilience limitent l'utilisation de ce bio-polymère. Ces défauts sont pour la plupart surmontés par mélangeage du PLA avec d'autres polymères, des charges, ainsi que la modification chimique du polymère. Cette étude bibliographique permettra d'évaluer les récents développements réalisés pour améliorer les propriétés du PLA.

4.1 Architecture

Le PLA est un polyester aliphatique thermoplastique linéaire ; il est produit par plusieurs techniques notamment la condensation azéotropique, polymérisation par condensation directe, ou polymérisation par formation de lactide (ring-opening), la plus utilisée à l'échelle industrielle [13][16].

En raison de la nature chirale de l'acide lactique, la stéréochimie du PLA est complexe. La **figure 4** montre les deux énantiomères (de formes optiques D et L) de l'acide lactique, les dimères résultant et la structure de la chaîne du polymère. Comme l'acide lactique existe sous deux formes stéréo-isomères, le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut se présenter sous trois formes énantiomériques différentes. Par la suite, le PLA peut exister sous trois formes stéréochimiques : poly (L-lactide) (PLLA), poly (D-lactide) (PDLA), et poly (DL-lactide) (PDLLA) [14].

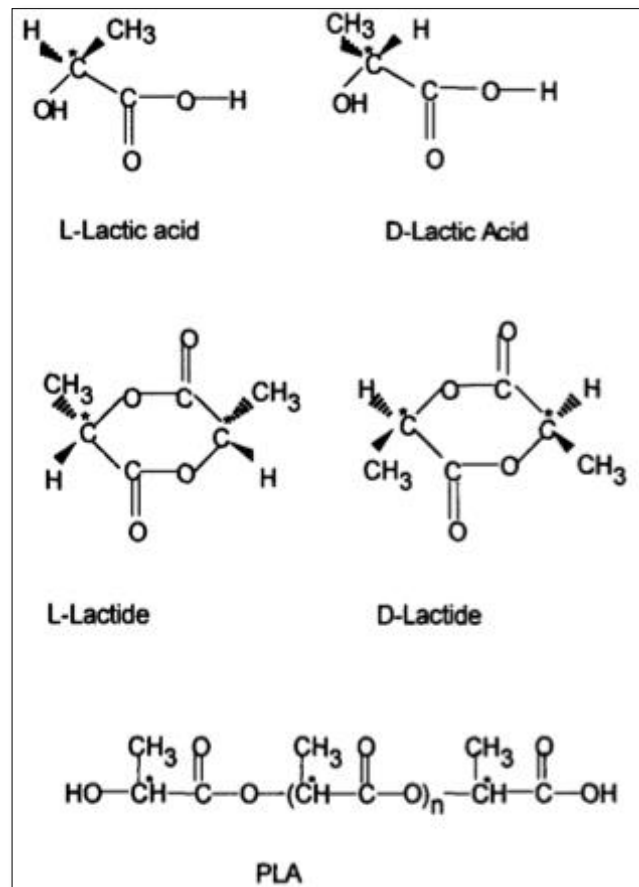


Figure 4. Structure chimique du PLA et ses constituants [17]

Les copolymères de L-lactide et de D-lactide possèdent une cristallisation inférieure à celle des homopolymères L-lactide, ainsi la variation du rapport L/D produit du PLA avec des propriétés différentes. Généralement, une pureté stéréochimique élevée (L- plus élevé) favorise la cristallisation du matériau, ceux qui sont riches en isomères D (15 %) sont amorphes [18]. Le PLLA possède une cristallinité d'environ 37%, une température de transition vitreuse entre 50 et 80 °C et une température de fusion entre 173 et 178 °C [14].

4.2 Biodégradation :

Le PLA se dégrade facilement dans l'environnement dans six mois voir deux ans au maximum, contrairement aux plastiques conventionnels tel que le PE et PS (entre 500 et 1000 ans) [13]. La dégradation des polymères se produit principalement par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales des macromolécules. Elle est généralement induite par activation thermique, hydrolyse, activité biologique (enzymes), oxydation, photolyse ou radiolyse [19]. Le PLA est dégradé par l'hydrolyse de la liaison ester et ne nécessite pas la présence d'enzymes pour catalyser cette hydrolyse. Le taux de dégradation dépend de quelques paramètres tels que la taille et la forme de l'article, le ratio d'isomère, la température d'hydrolyse [13], l'humidité, la salinité et la présence ou l'absence d'oxygène [14].

Selon la norme pour les emballages plastiques (EN 13432) qui précise les notions de compostabilité, 90% de la masse sèche initiale doit être biodégradée en moins de 3 mois ; cette norme ne s'applique qu'aux emballages plastiques valorisables par compostage industriel et non domestique [11]. Des études ont montré que le PLA se décompose en eau et en dioxyde de carbone dans un « environnement de compostage contrôlé » en moins de 90 jours ; utilisant différentes populations microbiennes mixtes dans un milieu aérobie, chaud et humide, dans des conditions contrôlées [20]. Le PLA peut être composté efficacement lorsque il est ajouté en petites quantités (30 % en poids) à des déchets pré-compostés. Kale et al. [21], ont étudié la biodégradation de bouteille en PLA dans des conditions simulées de compostage selon les normes ASTM et ISO, à la fin du 58^{ème} jour la minéralisation était de 84 % et 77 %, respectivement.

Le processus de biodégradation du PLA dépend également des caractéristiques chimiques et physiques du polymère comme le poids moléculaire, la cristallinité [22] et la pureté [23]. En effet, à cause de l'imperméabilité de la région cristalline, le PLA hautement cristallin lui faut des mois, parfois des années, pour se transformer en acide lactique, alors qu'un PLA amorphe est dégradé en quelques semaines [13]. Un ordre croissant du pourcentage d'hydrolyse a été observé : PLLA < poly (D, L-lactide) PDLA < PLA/GA.

Le Mélangeage avec d'autres polymères ou plastifiant a été réalisé pour contrôler la vitesse de dégradation en faisant varier la cristallinité. En effet, le PLA est souvent mélangé avec de l'amidon pour augmenter la biodégradabilité et réduire les coûts [14]. Copinet et al. [24] ont étudié la dégradation de films co-extrudés de PLA/amidon sous un traitement de lumière UV à 55°C et de 65% HR. Ils ont trouvé que les pourcentages finals de minéralisation pour le matériau co-extrudé dans un liquide, solide inerte, et milieu de compostage, sont respectivement, 92.2% (ASTM) et 93.4% (ISO/CEN), 80% (ASTM) et 83% (ISO/CEN), et 64% (ASTM) et 64% (ISO/CEN). Etant donné que le pourcentage minimum exigé de dégradation selon les normes établies est de 60%, ces matériaux co-extrudés sont considérés biodégradables quoi que soit le milieu envisagé. Egalement, le poly (asparticacid-co-lactide) (PAL), aussi des nano charges ont été utilisés pour accélérer le taux de dégradation du PLA dans l'eau, la terre et le compost [13].

4.3 Propriétés barrières :

Généralement, les plastiques sont relativement perméables aux petites molécules telles que la vapeur d'eau, gaz, vapeurs organiques et liquides et ils fournissent une large gamme de caractéristiques de transfert. Ainsi, de bonnes propriétés de barrières seraient efficaces dans le cas des produits alimentaires afin de préserver la qualité de la nourriture [25]. Les propriétés de perméabilité du PLA pour tous les gaz étudiés sont très semblables au polystyrène. Les coefficients de perméabilité au CO₂, O₂, N₂, et H₂O pour le PLA sont inférieurs à ceux du polystyrène (PS), mais plus élevé que celui du poly (éthylène téréphtalate) (PET) [18]. Les propriétés de barrière du PLA contre des molécules organiques, tels que l'acétate d'éthyle et le d-limonène, sont comparables au PET [16].

Les coefficients de barrière à l'oxygène et au dioxyde de carbone exigés sont spécifiquement adaptés au taux de respiration des produits frais. Concernant le taux de transmission d'oxygène, il a été constaté que le PLA orienté est un bon film pour les aliments respirant comme les tomates [25]. Lehermeier et al. [18] ont étudié pour divers grades de PLA sa perméabilité à l'azote, l'oxygène, le dioxyde de carbone, et le méthane. Ils ont trouvé que la cristallinité et l'orientation affectent profondément la perméabilité. Toutefois, en raison de sa cristallinité élevée le film bi-axialement orienté a une perméabilité au CH₄ qui est 4.5 fois inférieur que les autres films. Une faible perméabilité des films bi-axialement orientés est connue, chez les films de PET la perméabilité à l'oxygène est trois fois inférieure par rapport à ceux non orientés. Le PLA présente de bonnes propriétés barrière aux arômes ; ainsi il a été utilisé pour améliorer les propriétés de barrière au gaz du PCL [26]. Egalement, pour plusieurs charges organiques employées, les nanocomposites sont deux fois plus imperméables à l'O₂ que le PLA pure [13].

4.4 Solubilité :

Tous les polylactides sont insolubles dans l'eau, certains alcools et alcanes [14]. En général, les polylactides sont solubles dans l'acide dichloroacétique 1,1,2-trichloroéthane, chloroforme, dioxane, le chlorure de méthylène et l'acétonitrile. Le tétra-hydrofurane, l'acétone, le toluène et l'éthyl-benzène dissolvent partiellement les polylactides à froid, et complètement une fois chauffés à ébullition [14]. La Solubilité dans différents solvants est directement lié à la composition optique. Ainsi le PLA cristallin étant plus difficile à dissoudre que celui amorphe, sauf dans les solvants chlorés [27], n'est pas soluble dans l'acétone et l'acétate d'éthyle [14].

La solubilité dans l'eau est une propriété importante qui gouverne la majorité des applications des biomatériaux pour la préservation des aliments. La solubilité dans l'eau de nombreux polymères naturels, comme la cellulose et l'amidon, déclenche leur dégradation et limite leur application [13]. En revanche, le PLA et le PHA sont hydrophobes, biodégradables et résistants à l'eau [25]. Ainsi dans le cas des composites PLLA/fécules d'amidon [13], après 50 jours d'immersion dans l'eau, le PLLA a absorbé 1% d'humidité contrairement à 6 et 8% en poids pour les composites. L'absorption de l'humidité était proportionnelle à la teneur en amidon du composite.

Sébastien et al. [28] ont montré que l'hydratation du PLLA amorphe a comme conséquence un changement dramatique du développement de la structure en déformation, mais avec peu d'effet sur les propriétés mécaniques en général. Dans un PLLA recuit cristallin, l'eau de rétention a plastifié le mouvement des cristallites ayant pour résultat un changement considérable des propriétés mécaniques. De même, Il a été démontré que l'hydrolyse dans des films de PLA est un processus très lent par rapport à la diffusion de vapeur d'eau [17].

4.5 Propriétés mécaniques :

Le module d'Young du PLA et sa résistance en traction sont élevés, respectivement de l'ordre de 3 GPa et 50-70 MPa. De telles propriétés physiques garantissent un large domaine d'application à ce matériau, comparable à celui du polystyrène ou du PET et plus important que le HDPE et le PP [13]. Malheureusement, Les propriétés mécaniques du PLA sont caractérisées par une faible tenue au choc, ainsi qu'une faible elongation et un comportement fragile.

Ces propriétés sont majeurs dans beaucoup d'applications et peuvent être améliorées dans une certaine mesure mécaniquement, comme l'orientation bi-axiale et l'étirement soufflage du matériau lors de la mise en œuvre [15]. Ainsi, il a été montré que le PLA orienté présente une bonne performance comparée au PLA et au PS orienté, mais il reste comparable au PET [16]. D'autres voies d'amélioration du PLA ont été étudiées, on retient principalement la plastification, la modification de la structure chimique et le mélangeage. L'amélioration des propriétés mécaniques en utilisant des agents d'extension de chaîne sont décrits dans la littérature ; malheureusement ces agents sont néfastes pour l'environnement et ne sont ni biodégradables ni bio-résorbables [13].

Par ailleurs, les caoutchoucs synthétiques ont été mélangés avec le PLA pour améliorer la résistance aux chocs tout en considérant que peu de quantité de matériaux pétroliers peut être ajoutée [29]. Aussi, des auteurs ont essayé de créer et de combiner des matériaux pour avoir un comportement ductile tout en ayant des propriétés biodégradables comme par exemple les mélanges de PLA/PCL [30]. Dans le cas représentatif du PVOH [31], l'élongation d'un mélange réalisé en extrudeuse de PLA/PVOH 90/10 en masse, permet d'obtenir une élongation en traction de 250 %. En revanche, le mélangeage du PLA avec l'amidon ne garantit pas de bonnes propriétés mécaniques, ainsi on trouve que la résistance à la traction et l'allongement décroît lorsque la concentration en amidon augmente. Cela est dû à la faible affinité entre les deux composants ce qui conduit à la baisse des propriétés comparées à celle des constituants de départ [14][16]. Des agents compatibilisants sont utilisés sur des matrices de PLA tels que le LTI, un tri-isocyanate à base de Lysine [32]. Ce dernier a permis l'augmentation de la résistance en traction ainsi que la résilience des matrices de PLA.

Les plastifiants utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA sont le PEG polyéthylène glycol ou d'autres types d'esters, dérivés d'acide lactique, du lactide, des esters citrique, stéarate d'éthyle, adipate d'isodécyle [16]. Le PBGA est également utilisé comme plastifiant macromoléculaire et permet d'obtenir une transition fragile à ductile pour des taux d'incorporation allant de 5 à 9 % en masse [33]. Il faut noter cependant que l'effet du plastifiant dépend très fortement du rapport L/D du PLA. Averous [34] a mélangé l'amidon thermoplastique, PEG, glycérol et l'acide lactique oligomère au PLA. Il a trouvé que contrairement au glycérol, les oligomères d'acide lactique et PEG améliorent énormément l'élongation en traction.

Les nanocharges comme les plaquettes d'argile MMT ont été largement utilisées et considérées très intéressantes grâce à leur capacité d'améliorer considérablement les propriétés des nanocomposites comparé au PLA pure, comme la résistance à la flexion, une température de déformation élevée, des propriétés barrières améliorées et une biodégradation accélérée [13][16].

4.6 Propriétés thermiques :

L'acide poly (lactique) possède une température de transition vitreuse et une température de fusion aux alentours de 58°C et 148°C ; 62°C et 151°C respectivement. Ces températures sont fonctions de la composition monomérique initiale (flexibilité et géométrie moléculaires, et les forces intermoléculaires) et du poids moléculaire du PLA [35]. En effet, les molécules du PLA semi-cristallin présentent un certain arrangement ce qui réduit leur flexibilité et augmente les forces intermoléculaires, ceci a comme conséquence une transition vitreuse et une température de fusion plus élevée, comparées au PLA amorphe, dont la structure moléculaire est relativement faible. La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA communément admise dans la littérature est de 93.7 J.g⁻¹ [36].

Parmi les différents PLA commerciaux existant, le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique présente une température de fusion autour de 150 °C et une température de transition vitreuse vers 65 °C. Les PLA homopolymères ont une température de fusion vers 180 °C et une enthalpie de 40 à 50 J/g [16]. Les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréo-blocs P(L-b-D)LA présentent un deuxième point de fusion entre 200 et 230 °C, correspondant aux phases cristallines complexées. Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, qui sont amorphes, ont en revanche une température de transition vitreuse légèrement plus basse, entre 55 et 58 °C [37]. Ainsi la température de fusion du PLA peut augmenter ou diminuer en fonction du pourcentage de d-lactide incorporé dans le polymère.

Comme le poly (éthylène téréphtalate), l'acide poly (lactique) cristallise lentement. Les taux les plus rapides de cristallisation pour le PLA se trouvent entre 110 et 130 °C. Le PLLA possède une cristallinité d'environ 37 % [14]. En outre, la vitesse et le degré de cristallisation d'un PLA dépendent de la masse moléculaire et de la concentration de L. Des auteurs [38] ont étudié la cinétique de cristallisation de copolymères de poly (L-lactide-co-meso-lactide). À 117°C, un copolymère de 0,4 % D cristallise 60 fois plus vite qu'un copolymère de 6,6 % D. Il a été montré que le PLA perd sa capacité à cristalliser lorsque le contenu de l'isomère mineur dépasse 15 % [13]. Les paramètres de nucléation du PLLA en isothermes et non-isothermes sont décrits dans la littérature ; on note que le taux de croissance du rayon des cristaux diminue avec l'augmentation du poids moléculaire [16].

Dans ces mesures, des chercheurs ont montré que l'ajout d'additifs dans le polymère durant l'extrusion, comme des peroxydes, des plastifiants ou des stabilisants peut ajuster la cristallinité du PLA. Ainsi, Pluta [39] a trouvé que l'ajout d'un plastifiant PEG augmente la cristallinité du PLA amorphe. Suite à cet ajout la structure moléculaire n'est plus stable en fonction du temps. En effet, un vieillissement impliquerait un certain changement local de la densité de la phase amorphe, qui produit des noyaux et facilite la cristallisation du PLA. Les valeurs de T_g pour les échantillons plastifiés semi-cristallins et amorphes vieillis sont comparables et sont en même temps inférieures par rapport à ceux non plastifiés. Aussi, Kolstad [40] a montré que l'addition de 6 %, en poids, du talc augmente fortement la densité de nucléation, réduisant le temps de demi cristallisation de 180 à 25 secondes pour un poly(L-lactide) et de 420 à 60 secondes pour un PLA à 3 % mesolactide. De même, il a été montré que le taux de cristallinité des films et le taux de croissance radiale des sphérulites de PLA sont augmentés par l'ajout d'une petite quantité du composant ataPHB de faible poids moléculaire [13]. Li et Huneault [41] ont étudié la cinétique de cristallisation du talc et de la montmorillonite (MMT, Cloisite[®] Na⁺) pour 4.5% d- PLA. En ajoutant 1 % en poids du talc, le temps de demi cristallisation du PLA a été réduit de quelques heures à 8 min comparé à 30 min pour la MMT. Egalement, il a été montré que l'amidon agit comme agent de nucléation pour le PLA, améliorant sa cristallinité. En revanche cet effet diminue lorsque la teneur en amidon dépasse 5 % [13]. En outre, la cristallisation des articles de PLA peut être augmentée par recuit ou orientation. Des auteurs ont montré que le recuit de pièces moulées de PLLA à 105 °C pendant 90 min a augmenté leur cristallinité, élasticité, résistance aux chocs et résistance à la chaleur [42].

5. Transformation du PLA :

En raison de son coût élevé, faible disponibilité et poids moléculaire réduit, les principales utilisations du PLA ont été limitées auparavant aux applications médicales, y compris matériel de fixation osseuse, sutures internes, microsphères pour les médicaments et le génie tissulaire [14]. Aujourd'hui, grâce à une production relativement bon marché du PLA avec un haut poids moléculaire, l'utilisation de l'acide poly (lactique) s'est étendue dans plusieurs domaines, y compris l'emballage, le textile et l'horticulture [16]. Une gamme étendue de propriétés d'écoulement est disponible par la modification architecturale simple du PLA permettant de ce fait l'utilisation de ce thermoplastique biodégradable dans une variété de transformations. Les technologies spécifiques utilisées pour la mise en oeuvre du PLA sont diverses ; on trouve l'extrusion, l'injection, l'injection soufflage, le soufflage, le thermoformage, et le moussage [14]. Ainsi, en injection, pour des propriétés de résistance à la chaleur, on utilise le PLA de moins de 1 % d-isomère ; en revanche, le PLA (4 à 8 %) d-isomère, de faible cristallinité, est convenable pour le thermoformage, l'extrusion et le soufflage [16]. Le poids moléculaire moyen (M_w) des grades de PLA, déterminé par chromatographie (GPC), est environ 100 000 pour l'injection et 300 000 pour l'extrusion film [13]. Généralement, les propriétés rhéologiques du PLA et particulièrement la viscosité (η), ont des effets importants sur les procédés d'injection et d'extrusion. Les viscosités à chaud du PLA de haut poids moléculaire varient de 5 000 à 10 000 poise (500 à 1 000 Pa.s). Fang et Hanna [35] ont étudié les effets des structures, des températures et des taux de cisaillement sur la viscosité du PLA, et ont essayé de construire des modèles pour prévoir l'évolution de la viscosité de PLA à l'état fondu. Ils ont trouvé que le PLA fondu se comporte comme un fluide non-Newtonien pseudo-plastique. Cependant, plusieurs questions se posent encore concernant la facilité de transformation du PLA et sa résistance thermique qui limitent son utilisation pour de larges applications industrielles.

5.1 Dégradation thermique :

Parmi trois polyesters aliphatiques biodégradables le poly (caprolactone) (PCL), l'acide poly (lactique) (PLA) et l'hydroxy butyrate-copolyhydroxylés valérate (PHBV), le PLA et le PHBV sont sensibles à la dégradation thermique tandis que le PCL est thermiquement stable [43]. La dégradation thermique du PLA est directement lié à la température de mise en oeuvre, le temps de résidence dans l'extrudeuse et la présence d'eau résiduelle; et elle se manifeste par la baisse de la masse moléculaire du polymère durant l'extrusion [16]. Ainsi, des études ont montré par GPC une diminution de poids moléculaire de 21.85 % et 41 % respectivement pour le PDLLA injecté et extrudé [13]. De même, Bigg [44] a montré l'effet de la température sur le poids moléculaire d'un copolymère de PLA (tableau 2).

Par conséquent, le polymère doit être suffisamment séché avant la transformation pour éviter l'hydrolyse excessive qui peut compromettre les propriétés physiques du polymère. Généralement, le PLA amorphe est séché au-dessous de la Tg (~60°C) pour empêcher le collage des granules ; en revanche, le PLA semi-cristallin est séché à des températures plus élevées pour réduire le temps de séchage nécessaire [16]. Egalement, pour surmonter le problème de dégradation thermique du PLA, il est essentiel de mener la mise en oeuvre à des températures pas très élevées, à faible cisaillement et minimiser le temps de séjour. De ce fait, les vis d'extrusion utilisées pour la mise en oeuvre du PET, qui sont généralement à faible cisaillement pour réduire au minimum la dégradation et la génération de l'acétaldéhyde conviennent également pour la mise en oeuvre du PLA [16]. La dégradation thermique du PLA conduit à la formation de lactide volatile qui peut dégrader les équipements de transformation tels que les rouleaux d'étirage et les surfaces d'outillages. Pour contourner ce problème, la température de l'équipement utilisée est généralement élevée pour réduire la tendance de la condensation du lactide [16].

Tableau 2. Effet de la température sur le poids moléculaire d'un copolymère de PLA 90/10 (L/D,L)-PLA [44]

Poids moleculaire initial	M _w après 30 min à 160°C	M _w après 30 min à 190°C
151.000	102.000	84.000
255.000	160.000	104.000
285.000	204.000	142.000
470.000	354.000	228.000
562.000	362.000	223.000
950.000	650.000	390.000

La dégradation thermique à différentes échelles de température a été largement étudiée par McNeill et Leiper [45] Kopinke et al. [46] qui ont montré la formation de certains résidus suite à la dégradation thermique tel que l'acétaldéhyde et le méthylketène butane-2,3-dione. Dans le cas de l'emballage alimentaire, la migration de l'acétaldéhyde dans une barquette d'aliment est dramatique ; effectivement, il peut causer la perte de saveur de l'aliment en question et affecter les propriétés du produit [16].

La dégradation thermique du PLA peut procéder par différents mécanismes entraînant la formation de monomères et oligomères lactides de faible Mw. Ces mécanismes sont largement décrits dans la littérature [45][46]. Ainsi, des réactions radicalaires et non radicalaires peuvent générer à haute température; une dépolymérisation zipper-like, réaction oxydative ou scission aléatoire de chaîne principale dans différentes conditions de vieillissement; par hydrolyse après exposition à l'humidité ; par trans-esterifications intra et intermoléculaire observé chez le poly(DL-lactide). Plusieurs paramètres ont été identifiés comme pouvant influencer ces différentes dégradations, comme le taux de catalyseur résiduel [47], le taux de monomère résiduel, la nature des bouts de chaîne, le taux de cristallinité et le ratio L/D lactide (taux d'acide-D-lactique).

La dégradation thermique constitue un chapitre important dans la transformation du PLA, certes peu étudiée. Des chercheurs ont montré que les MMT, modifiés organiquement par des cations d'ammonium, assurent une bonne stabilité thermique du PLA. L'augmentation de la quantité d'argile a retardé l'apparition de la dégradation thermique de la matrice du polymère plastifié [13]. Également, l'abaissement du point de fusion par incorporation de petites quantités de lactide énantiomère de configuration inverse dans le polymère peut améliorer la transformation du PLA; malheureusement, la dépression du point de fusion s'accompagne d'une diminution significative du taux de cristallinité [13]. D'autre part, il a été montré que la teneur en fécule de maïs dans le composite PLLA/amidon, diminue la température initiale de dégradation thermique [13].

6. Conclusions et verrous scientifiques identifiés:

Les bioplastiques sont développés comme solution pour l'accumulation des déchets plastiques, et constituent de ce fait un thème important de recherche au sein de la filière plasturgie. L'acide poly (lactique) constitue un polymère à la fois à usage commun et technique. Il a reçu beaucoup d'attention grâce à ses ressources renouvelables, sa biocompatibilité, sa biodégradation, ses bonnes performances mécaniques, et la transparence du matériau final. Aussi, un large spectre des propriétés d'écoulement est disponible par simple modification architecturale du PLA, permettant ainsi l'utilisation de ce bio-polymère dans différents procédés de transformation. Malheureusement, le manque de stabilité thermique et hydrolytique ainsi que la faible résilience limitent l'utilisation de ce bio-polymère.

Cette étude bibliographique montre qu'il est possible d'optimiser le processus de transformation et les propriétés finales du matériau par des études de comportement thermique, rhéologique et de cristallisation du PLA. Nombreuses approches ont permis l'augmentation de l'élongation ainsi que la résilience des matrices de PLA ; on trouve les mélanges avec caoutchoucs synthétiques, PCL, PVOH, LTI,PEG, PBGA, MMT. Malheureusement, l'affinité entre les composants n'est pas toujours forte ce qui conduit à la baisse des propriétés comparées à celle des constituants de départ. Egalement, des chercheurs ont montré que l'ajout d'additifs dans le polymère durant l'extrusion, comme des peroxydes, plastifiant ou stabilisant peut ajuster la cristallinité du PLA. Le recuit et l'orientation sont des solutions physiques qui peuvent influencer les propriétés mécaniques et la cristallinité du PLA. D'autre part, les MMT garantissent une bonne stabilité thermique pour le PLA ; le lactide énantiomère favorise la dépression du point de fusion cependant entraîne une diminution significative du taux de cristallinité.

Toutefois, il est particulièrement difficile d'avoir un polymère thermiquement stable, avec de bonne résistance au choc, sans influencer éventuellement d'autres propriétés intrinsèques du matériau du départ à savoir la performance mécanique et la biodégradation. D'autres études seront nécessaires avec pour principale contrainte, la conservation de la biodégradabilité et de la biosourçabilité de l'ensemble. Dans ce manuscrit, les propriétés thermiques, rhéologiques, de structure et de cristallisation de matériaux à base de PLA sont revues par rapport au procédé de transformation extrusion film et notamment à l'étirage à chaud. Aussi, nous avons essayé d'élucider les microstructures à différents niveaux et comprendre les relations entre les structures et les propriétés. D'après ces conclusions, la recherche décrite dans cette thèse portera essentiellement sur :

- 1- L'étude du comportement de cristallisation et de la morphologie sphérulitique de l'acide poly(lactique) induite par le procédé d'extrusion film (chapitre 2)
- 2- Effet du plastifiant PEG sur le procédé d'extrusion film et le comportement de cristallisation des films à base d'acide poly (lactique) (chapitre 3).

7. Références

- [1] M. Kolybaba, L.G. Tabil, S. Panigrahi, W.J. Crerar, T. Powell, B. Wang, Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future, Paper Number: RRV03-0007 An ASAE Meeting Presentation October 3-4, 2003.
- [2] A-M. Clarinval and J. Halleux, Classification of biodegradable polymers, biodegradable polymers 2005.
- [3] Panorama de la plasturgie 2014, Fédération de la plasturgie et des composites.
- [4] European bioplastics, Institute for bioplastics and biocomposites, nova-Institute 2014.
- [5] Plastiques 2012 faits et chiffres : analyse de la production et de la demande en plastiques et de la gestion des déchets en Europe en 2011, Plastics Europe.
- [6] ADEME, Identification des gisements et valorisation des matériaux biosourcés en fin de vie en France, rapport d'étude 2014.
- [7] T.J. Nameroff, R.J. Garant, M.B. Albert, Adoption of green chemistry: an analysis based on US patents, Research Policy 33, 2004, 959-974.
- [8] R. Narayan, Biobased & biodegradable plastics: Rationale, drivers, and technology exemplars, Degradable Polymers and Materials: Principles and Practice, ACS Symposium Series, 1114, 2012, 13-31.
- [9] ADME, Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables Note de synthèse I, 2005.
- [10] ADME, Synthèse étude du marché des matériaux biodégradables, juillet 2003.
- [11] S. Karlssonand, A.C. Albertsoon, Biodegradable Polymers and Environmental Interaction, Polymer Engineering and science,38, 8, 1998.
- [12] R. Datta, S-P. Tsai, P. Bonsignore, S-H. Moon, J-R. Frank, Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives, FEMS Microbiology Reviews, 16, 1995, 221-231.
- [13] D. Garlotta, A Literature Review of Poly(Lactic Acid) , Journal of Polymers and the Environment, 9, 2, 2001.
- [14] K-M. Nampoothiri, N-R. Nair, R-P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, Bioresource Technology, 101, 2010, 8493-8501.

- [15] L.-T. Lim, Kevin Cink, Tim Vanyo, Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications, Wiley, New Jersey, 69 2010.
- [16] L-T. Lima, R. Aurasb, M. Rubino, Processing technologies for poly(lactic acid), Progress in polymer science, 33, 2008, 820-852.
- [17] G-L. Siparsky, K-J. Voorhees, J-R. Dorgan, K. Schilling, Water Transport in Polylactic Acid (PLA), PLA/ Polycaprolactone Copolymers, and PLA/Polyethylene Glycol Blends, Journal of environmental Polymer Degradation, 5, 3, 1997.
- [18] Hans J. Lehermeier, John R. Dorgan, J. Douglas Way H.J., Gas permeation properties of poly(lactic acid), Journal of Membrane Science, 190, 2001, 243-251
- [19] R. Muller, Biodegradability of polymers: Regulations and methods of testing, Biopolymers, General Aspects and Special Applications, Wiley Publishers, 10,2008, 366-388.
- [20] V-M. Ghorpade, A. Gennadios, M-A. Hanna, Laboratory composting of extruded poly (lactic acid) sheets, Bioresources Technology 76, 2001, 57-61.
- [21] G.Kale, R. Auras,S-P. Sing, R. Narayanan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, Polymer Testing, 26, 2007, 1049-1061.
- [22] G. Kale,R. Auras, S-P. Singh, Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions, Journal of Polymer and the Environment, 14, 2006, 317-334.
- [23] K.I. Park,M-A. Xanthos, Study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids, Polymer Degradation and Stability, 94, 2009, 834-844.
- [24] A. Copinet, C. Bertrand, A. Longieras, V. Coma, Y. Couturier, Photodegradation and Biodegradation Study of a Starch and Poly(Lactic Acid) Coextruded Material, Journal of Polymers and the Environment, 11, 4, 2003, 169-179.
- [25] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, M. Dalla Rosa, Biodegradable polymers for food packaging: a review, Trends in Food Science & Technology, 19, 2008, 634-643.

- [26] L. Cabedo, J-L. Feijoo, M-P. Villanueva, J-M. Lagarón, E. Giménez, Optimization of biodegradable nanocomposites based application on a PLA/PCL blends for food packaging application. *Macromolecular Symposium*, 233, 2006, 191-197.
- [27] J-R. Dorgan, J. Janzen, D-M. Knauss, S-B. Hait, B-R. Limoges, M-H. Hutchinson, Fundamental Solution and Single-Chain Properties of Polylactides, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 2005, 3100-3111.
- [28] F. Sébastien, G. Stéphane, A. Copinet, V. Coma, Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains, *Carbohydrate Polymers*, 65, 2006, 185-193.
- [29] L. Yu, K. Dean, L. Li, Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, 31, 2006, 576-602.
- [30] T. Semba, K. Kitagawa, U-S. Ishiaku, H. Hamada, The effect of crosslinking on the mechanical properties of PLA/PCL blend, *ANTEC 2005 / 2423*
- [31] C.M. Lee, E.S. Kim, J.S. Yoon, Reactive blending of poly(l-lactic acid) with poly(ethylene-co- vinyl alcohol), *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 2005, 886-890.
- [32] M. Todo, T. Takayama, Improvement of mechanical properties of Poly (L-lactic acid) by blending of lysine triisocyanate, *Journal of Material Science*, 42, 2007, 4712-4715.
- [33] Z. Ren, Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly(lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 2006, 1583-1590.
- [34] OM. Averous, Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42, 2001, 6209-6219.
- [35] Q. Fang, M-A. Hanna, Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers, *Industrial Crops and Products*, 10, 1999, 47-53.
- [36] H.R. Kricheldorf, I. Kreiser, Polylactones. 13. Transesterification of Poly(L-Lactide) with Poly(Glycoude), Poly(β -Propio-Lactone), and Poly[ϵ -Caprolactone) *Journal of Macromolecular Science, Part A, Chemistry*, A24,1987, 1345-1356.

- [37] M. Hirata, Y. Kimura, Thermomechanical properties of stereoblockpoly(lactic acid)s with different PLLA/PDLA block compositions *Polymer*, 49(11), 2008, 2656-2661.
- [38] J. Huang, M-S. Lisowski, J-P. Runt, E-S. Hall, R.-T. Kean, N. Buehler, and J. S. Lin, Crystallization and Microstructure of Poly(l-lactide-co-meso-lactide) Copolymers, *Macromolecules*, 31, 1998, 2593-2599.
- [39] M. Pluta, Morphology and properties of polylactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization, *Polymer*, 45, 2004, 8239-8251.
- [40] J-J. Kolstad, Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide), *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 1996, 1079-1091.
- [41] Li H, Huneault MA. Nucleation and crystallization of PLA. In: ANTEC 2007. 2007. p. 2615–8.
- [42] G. Perego, G-D. Cella, C. Bastioli, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *Polymer*, 59, 1996, 37-43.
- [43] D-H-S. Ramkumar, M. Bhattacmya, Steady Shear and Dynamic Properties of biodegradable polyesters, *Polymer Engineering and science*, 38, 9, 1998.
- [44] D-M. Bigg, Effect of Copolymer Ratio on the Crystallinity and Properties of Polylactic Acid Copolymers, *Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference*, 1996, 54(2), 2028-2039.
- [45] I-C. McNeill, H-A. Leiper, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates. 1. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 11, 1985, 309-326.
- [46] F-D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Moder, O. Wachsen, Thermal decomposition of biodegradable polyesters. II. Poly(lacticacid). *Polymer Degradation and Stability*, 53, 1996, 329-342.
- [47] X. Zhang, U-P. Wyss, D. Pichora, M-F-A. Goosen, An investigation of the synthesis and thermal stability of poly (DL-lactide), *Polymer Bulletin*, 27(6), 1992, 623-629.

Chapitre 2

Etude du processus de la cristallisation et de la morphologie sphérulitique de l'acide poly (lactique) générée par le procédé d'extrusion film

Dans le chapitre 2, une nouvelle approche expérimentale basée sur l'utilisation de la microscopie optique polarisée (POM) et les techniques d'analyse d'image a été mise en place avec succès. Elle nous a permis d'élucider le processus de cristallisation et le développement de la morphologie sphérulitique du PLA induite par la mise en œuvre ainsi que l'effet de l'étirage à chaud sur les propriétés thermique de ce biopolymère. Les résultats de la DSC en mode isotherme ont montré deux cinétiques de cristallisation distinctes pour les feuilles (PLA60) et les films minces (PLA120) de PLA. Par ailleurs, la modélisation de l'évolution de la cristallinité relative en utilisant les modèles d'Avrami et de Hoffman nous a permis d'élucider l'effet de l'étirage à chaud sur le comportement cristallin des matériaux étirés. Par ailleurs, les études réalisées par microscopie optique polarisée (POM) ont démontré un comportement particulier de la croissance sphérulitiques pour les films minces. L'existence de deux populations de sphérulites et de deux mécanismes de nucléation a été identifiée. En outre, les analyses de diffraction des rayons x ont révélé la présence de formes cristallines α et α' dans les films minces, et seulement la forme α pour les feuilles de PLA. Ce chapitre a été publié dans **Polymer Engineering & Science**, 2015, 55, 8, 1881-1888.

Crystallization Behavior and Spherulitic Morphology of Poly(lactic acid) Films Induced by Casting Process

Hikmet Houichi^{1,2}, Abderrahim Maazouz¹, and Boubaker Elleuch²

IMP/Ingénierie des Matériaux Polymères IMP UMR CNRS #5627 INSA de Lyon-20 Avenue Albert Einstein 69621 Villeurbanne Cedex France;

Laboratoire Eau/ Energie/ Environnement, Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax (ENIS), Rte Soukra 3038 – Sfax – Tunisie

Abstract

A novel way using a polarized optical microscopy and statistical image analysis techniques for direct investigation of the crystallization kinetics and spherulitic morphology of poly (lactic acid) induced by casting process has been proposed. DSC analyses were carried out to explore the effect of drawing in thermal properties of PLA. We found that the rate of cold crystallization was sharply increased with draw ratio. Isothermal calorimetric results reveal that thin films crystallize slowly compared to sheets. Moreover, thin films don't fit the Avrami model demonstrating that more stretching may modify the crystallization kinetics of films. A comparison was made between pure PLA and stretched materials using Hoffman theory and giving a compiled view on the details of crystallization behavior with relation to stretch effect. At draw ratio 167, the growth rate reach its maximum and the crystallization rate go up exponentially. POM experiments showed the existence of two different spherulitic populations in thin films and two nucleation mechanisms was identified. Accordingly, the growth rate was found to be not linear with time. Furthermore, the X-Ray diffraction analyses showed the presence of α and α' crystal form in thin films contrarily to sheets with α form.

Keywords: *PLA, crystallization, growth rate, spherulites, kinetics, casting, films, sheets*

1. Introduction

Poly (lactic acid) is a well-known biodegradable polymer because of his wide application in environmental friendly packaging. The monomer used in the polymerisation of PLA is produced metabolically in two forms: L-lactic acid (with an S-stereocenter at R-carbon) and D-lactic acid (R-stereocenter) [1]. This involves complex crystallization behavior similar to those random copolymers. Hence, varying the D/L ratio, the stereoisomer content in the backbone, has proven useful in controlling crystallization kinetics and maximum degree of crystallinity [2]. Besides, thermal behavior of PLA is different from other semi-crystalline polymers and it involves multiphase transitions during heating, such as glass transition, chain relaxation, cold crystallization, and melting of crystals [2].

A good deal of investigations have been focused at understanding the crystallization behavior as a function of molecular architecture, and improving crystallization kinetics via nucleation agents, plasticizers and processing [3-7]. Furthermore, orientation processing methods, including uniaxially [8] and biaxially stretching extruded films [9] were proved to be effective to develop the final crystallinity of PLA. Yu et al. [9] reported that stretching of a melt drawn PLA film induces crystallization and chain relaxation thus results in an increase of film modulus and tensile strength. Ching-Chun Tsai et al [10] demonstrate that crystalline morphology of PLA films can be manipulated by changing certain processing parameters, such as stretch ratio, heat setting temperatures, and heat setting time. In particular, optical and mechanical properties as well as dimensional stability of the resulting polymer films are governed by their crystallinity and morphology.

Stretching in uniaxial constrained mode leads to gradual development of orientation particularly beyond the strain hardening and consequent oriented crystallization with well-established three-dimensional order [11]. Guinault et al. [12] studied the effect of the biaxial drawing on the gas permeability and found no more dependence on the draw ratio. Effect of uniaxial stretching on morphology developed was studied by Stoclet et al. [13]. The authors concluded that the mesomorphic form is almost as much cohesive as the crystalline form in spite of its imperfect ordering. Lamberti and al. [14] investigated crystallinity and orientation in the film as a function of draw ratio. They found that increasing the draw ratio increases

polymer orientation. Moreover, comprehensive studies have been made to understand the mechanism responsible for the shape recovery of poly (lactic acid), over a range of stretch ratio and several temperatures of deformation [15].

Obviously, PLA crystallization has also been a particularly rich topic from a fundamental point of view because understanding the crystallization behavior is particularly crucial to control PLA mechanical and barrier properties. Thus, control of crystallization of PLA cannot be overemphasized. There are several studies on PLA films relating processing to properties. However, nucleation mechanism still remains incompletely understood. Accordingly, the ultimate objective of this work is to propose a novel way using of polarized optical microscopy and statistical image analysis techniques for direct investigation of variations in crystallization kinetic behavior and morphology of oriented PLA films.

2. Experimental

2.1 Materials

PLA 2002D, with molecular weight (Mw) 191 kg/mol (GPC) and a melt index about 4-8 g/10 min was supplied by Natureworks. The melting temperature is 145°C and the glass transition temperature is about 58°C. The enantiomeric form of the PLA contains of 4.15 % D units. The polymer was dried for 10 h at 40°C in a vacuum oven before processing to remove eventual moisture.

2.2 Film extrusion

The polymer was extruded on a twin-screw extruder PTW 16/25 D (Thermo electron polylab system rheocord RC400P) with a film die, and then drawn by chilled rolls Scamex 3 rollers turning at several velocities. The processing conditions were: die at 180 °C and RPM 20. The temperature profile was set to 150,168,168,175 and 175 °C from the feed zone to the die. The draw ratio, DR, was determined based on the theory used by Lamberti and al. [14]:

$$DR = \frac{V(x = X)}{V(x = 0)}$$
, $V(x = 0)$ was calculated from mass flow rate and melt density, evaluated at

die temperature ; $V(x = X)$ was calculated from film length and its take-up time. After storage for one month, films obtained were carefully dried under vacuum at 40°C for 10 hours to be analysed then.

2.3 Thermal analysis

Differential scanning calorimetry DSC was performed using a TA Q10. The DSC cell was constantly purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. The samples (about 8-10 mg) were firstly studied in non-isothermal mode [16]. They were initially heated to 180°C to erase previous thermal history, then quenched to -30°C, and finally heated from -30 to 200°C. Different rates were used in this mode. Secondly, for a better understanding of crystallization kinetics, isothermal crystallization experiments were performed. Samples were heated, cooled and reheated to 115°C rapidly at a rate of 10°C/min. Then, specimens were kept for enough time to ensure complete crystallization.

Thermal properties of pure PLA and stretched materials were determined according to DSC analysis. The degree of crystallinity was calculated based on the following equation:

$$\chi = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{93} \times 100\% \quad (1)$$

, where 93 is the heat of fusion for 100% crystalline PLA.

2.4 Hot stage optical microscopy

Polarized optical microscopy (Zeiss) equipped with a sapphire hot stage was used to determine the nucleation density and spherulite growth rates on thin polymer films. Experiments were performed in isothermal conditions. The polymer film is first melted and rapidly cooled and subsequently reheated to the desired temperature. The size and number of spherulites were then monitored over time. High-quality images were taken every second by a scientific camera (Panthera 1M30) and then analysed with the software ImageJ. Results obtained had been interpreted cautiously since for this case individual spherulites are difficult to identify.

2.5 X-Ray diffraction (XRD)

The X-Ray diffraction (XRD) experiments were carried out by (D8 ADVANCE bruker) (40kV, 40mA) with Cuka ($\lambda = 0.15418$ nm) irradiation at the rate of 2 °/min in the range of 5-60 °C.

3. Results and Discussion

3.1 Thermal analysis

Differential scanning calorimetric analyses were carried out to explore the effect of casting process in thermal properties of aliphatic polyester PLA. In particular, the quantification of transition temperatures and enthalpies was firstly performed in isothermal mode. Samples codes of films studied in this paper are mentioned below in table 3. These materials differ in thickness as well as in the rate of orientation induced by drawing.

Table 3. Samples codes

Codes	Samples	Thickness (μm)	DR
PLA	Pellets	-	0
PLA60	Sheets	500	167.6
PLA120	Films	10	335.3

In the first heating, for all scanning rates used, we found significant glass transitions and notable endothermic peaks at 56°C and 145 °C respectively. However, for non-stretched PLA, at the second heating there are no endothermic peaks as shown in Figure 5. Only the glass transitions showing a higher transition persist after reheating at about 58°C. It seems that thermodynamics history of pellets have generated a crystallographic character on melting. Some authors [17] found that the higher Tg at higher L lactide contents could be explained by intrinsically greater chain stiffness. Others [2] declared that the exothermal observed near the glass transition temperature (Tg) is one of the most sensitive indicators reflecting structural changes as a function of temperature and time. And this main transition is suggested to be the origins of shrinkage in PLA fiber samples according to Aou and al. [2]. Concerning the heat of melting, studies in pure PLA containing less than 6% D [18] did not show a heat of crystallization on reheating process indicating that most of the crystallization process was completed during the quenching procedure. Nevertheless, in other studies, PLA 4032D [19] showed the heat of fusion, which might be due to the intrinsically slow crystallization rate of PLA. As far as the virgin material is concerned, similarly to the stretched material, we could

not find the crystallization temperatures on cooling (graph not shown). Only a small exothermic variation was observed at 125°C prior to a small melting peaks at 150°C, indicating that crystallization of pure PLA may occurs upon heating at 1°C/min. This suggests that poly (lactic acid) presents a very slow crystallization rate characteristic. Obviously, when the scan rate was slow, there was enough time for the thinner crystals to melt and then to recrystallize before giving a second endothermic at a higher temperature [18][20][21]. But, faster heating rates produced systematically samples in witch PLA was not crystallized. It is important to note that the exothermic peak appeared prior to the melting peak. It indicates that the crystallization occurs before the melting process. Usually, this cold crystallization is typical for systems with low nucleation density or when crystallization kinetics are very slow [22].

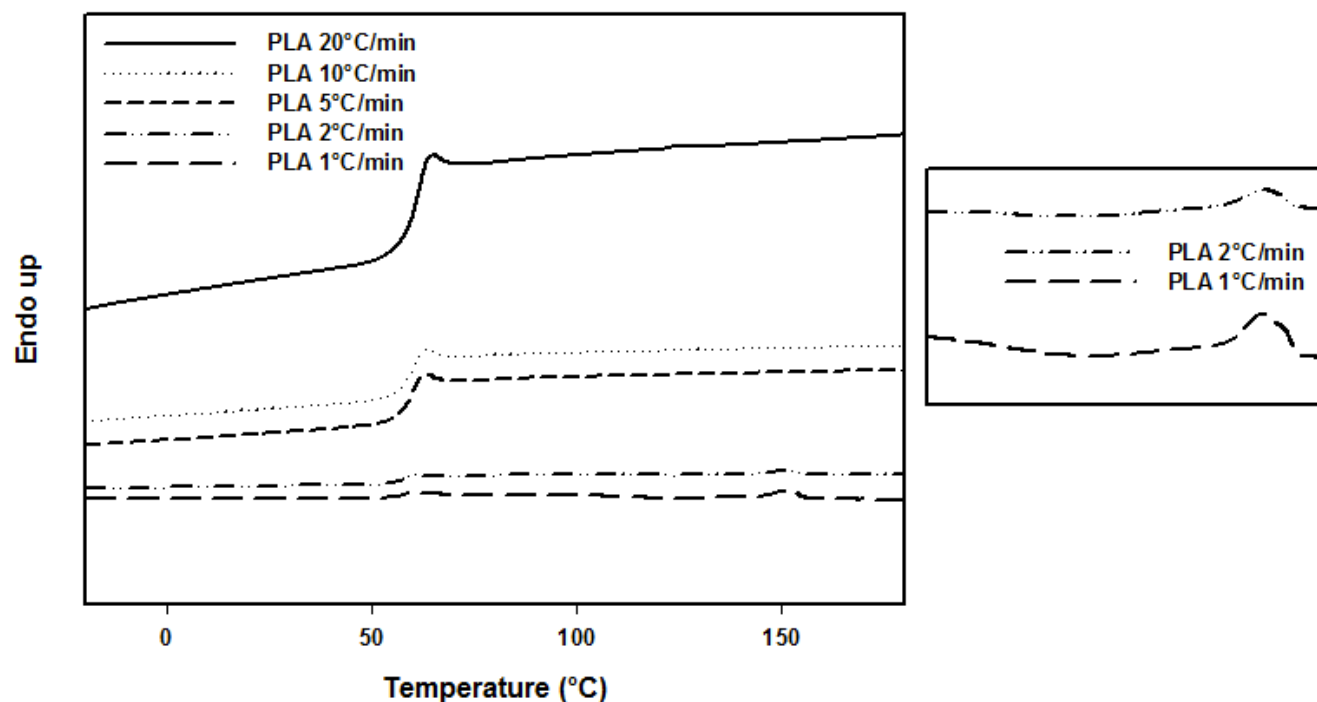


Figure 5. The second heating curves of pure PLA obtained with different scanning rates.

Furthermore, we explore the behavior of PLA pellets in isothermal mode at several temperatures (figure 6). Unexpectedly, we don't found any exothermic peaks in isothermal analyses. Pure PLA proceeds as completely amorphous. Many authors discussed the existence or not of a crystalline phase within a poly (lactic acid); Pan et al. [23] suggested that the

crystalline phase was probably developed during the quenching process due to the existence of small amount of crystalline phase in the polymer; others [24] proposed that the orientation level and crystallization rate of the films increased with the take-up speed at which the film was cast.

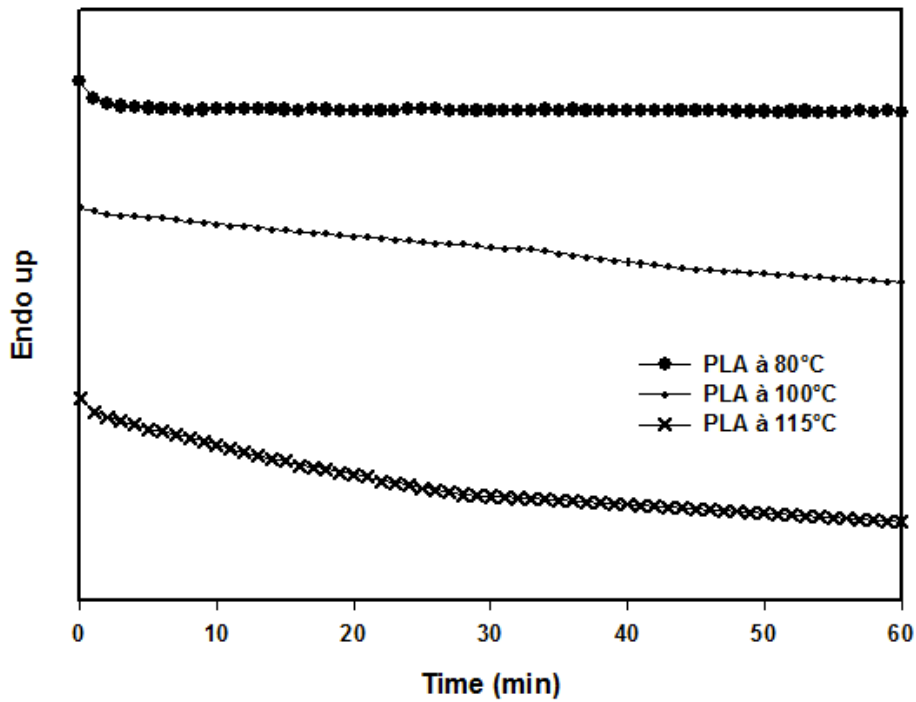


Figure 6. Isothermal DSC curves of pure PLA obtained at various temperatures.

Obviously, the calorimetric analyses of PLA60 and PLA120 in non-isothermal mode were studied at different scanning rate. It was found that a small endothermic variation appeared at 10°/min and more significant picks when scanning at 5°/min and 2°/min (figures not shown). Furthermore, unlike for pure PLA (figure 5), thermal behaviour of the stretched materials revealed an exothermic variation in heating at 5°/min (figure 7) mostly due to the processing conditions. The thermal proprieties of these films are mentioned below in table 4.

Table 4. Thermal parameters of stretched materials obtained from second scan of DSC curves

Sample codes	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	-ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)
PLA60	63	120	132	0.11	0.17	0.30
PLA120	56	126	148	1.29	3.51	5.16

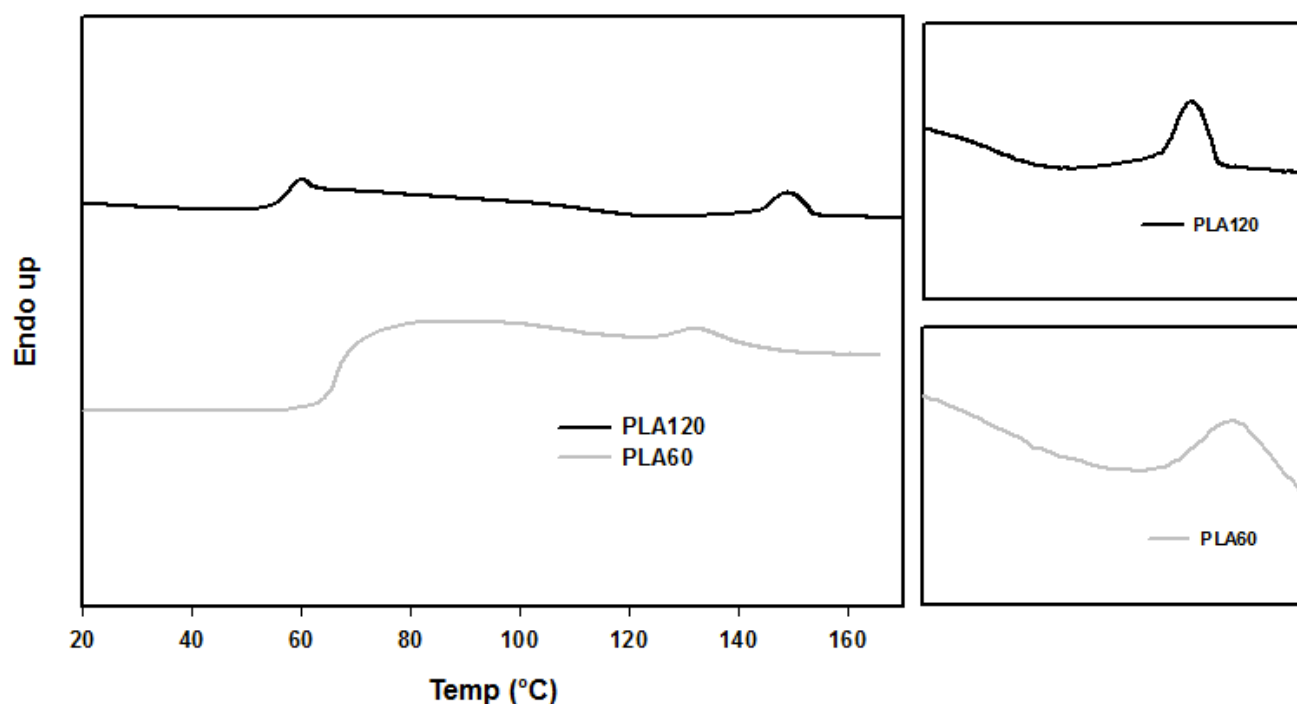


Figure 7. DSC heating thermographs of oriented PLA films at 5°C/min: — PLA60; — PLA120

Regarding the stretched materials, drawing seems to increase the whole thermal proprieties mentioned in table 2 like T_c, T_m, ΔH_c, ΔH_m, χ_c; except for glass transition witch decreases slightly from 63 to 56 °C. In the same way, Pantani and al. [25] studied the same commercial

grade used in this work and found that processing (extrusion, injection) did not induce any significant change in the glass transition temperature, which resulted to be 55-57 °C. Obviously, stretching has more impact on the PLA chain mobility than extrusion and injection process. We found that a lower temperature transition is associated with crystallization behavior of thin films. Indeed, the rate of cold crystallization was sharply increased with draw ratio. Moreover, PLA120 required larger supercoolings for crystallization than PLA60. This is an indication of the difficulty encountered by oriented chains within the film to crystallize as compared to the PLA60 even though the rate of crystallization is more important for PLA120. Accordingly, PLA 120 should have a slow growth rate.

Visibly, non-isothermal DSC analysis gives us information about polymer crystallization; nevertheless, kinetic and nucleation parameters need to be more elucidated. To further investigation on the effect of stretching on crystallization kinetics of PLA films, the isothermal mode was employed as shown in **figure 8**. The optimum T_c at which the growth rate G is maximum is in the 115-130 °C temperature range [20][26]. A good analysis of the evolution of G via the temperature described by Ojijo and co-workers [26] showed the contribution of two opposite effects when decreasing the temperature of crystallization: the chains mobility decreases and the thermodynamic driving force Δt increases. The making off this two facts resulted in one peak of G at 0.47 $\mu\text{m}/\text{min}$ between 110 and 120 °C. In the light of this analysis, we carried out experiments on isothermal mode at 115° C.

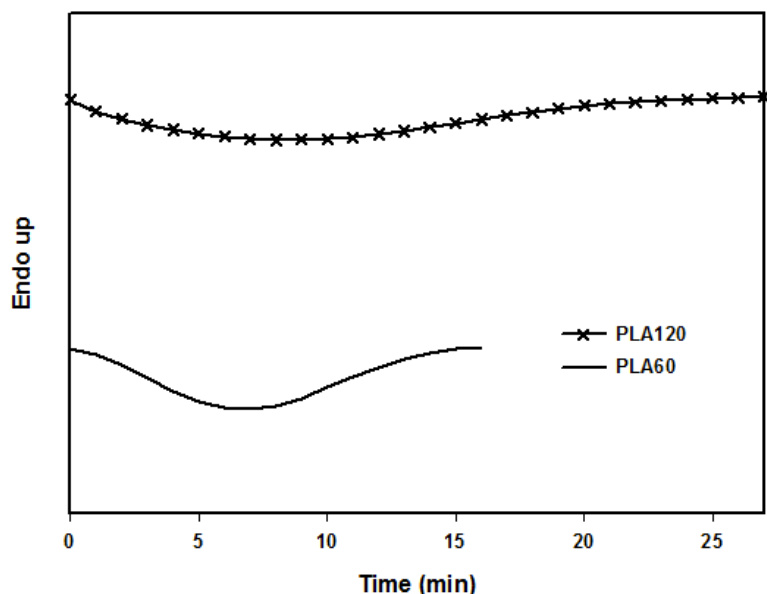


Figure 8. Isothermal DSC curves of oriented PLA films obtained at 115°C: — PLA60; x PLA120

3.2 Crystallization modelling using Avrami theory

Regarding isothermal calorimetric experiments in figure 8, it appears that PLA 120 crystallizes slowly compared to PLA60 as predicted. An important question emerges, did stretching causes a change on kinetics of crystallization, nucleation mechanism, or a change of crystal structure?

The Avrami model was used to describe the evolution of relative crystallinity in stretched films.

$$\chi(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

Where χ is the relative degree of crystallinity at time t , the exponent n is a mechanism constant with a value depending on the type of nucleation and the growth dimension, and the parameter k is a growth rate constant involving both nucleation and the growth rate parameters. The Avrami model makes two key assumptions: (i) a constant linear crystal growth rate and (ii) nucleation that is either instantaneous (athermal) or sporadic (thermal).

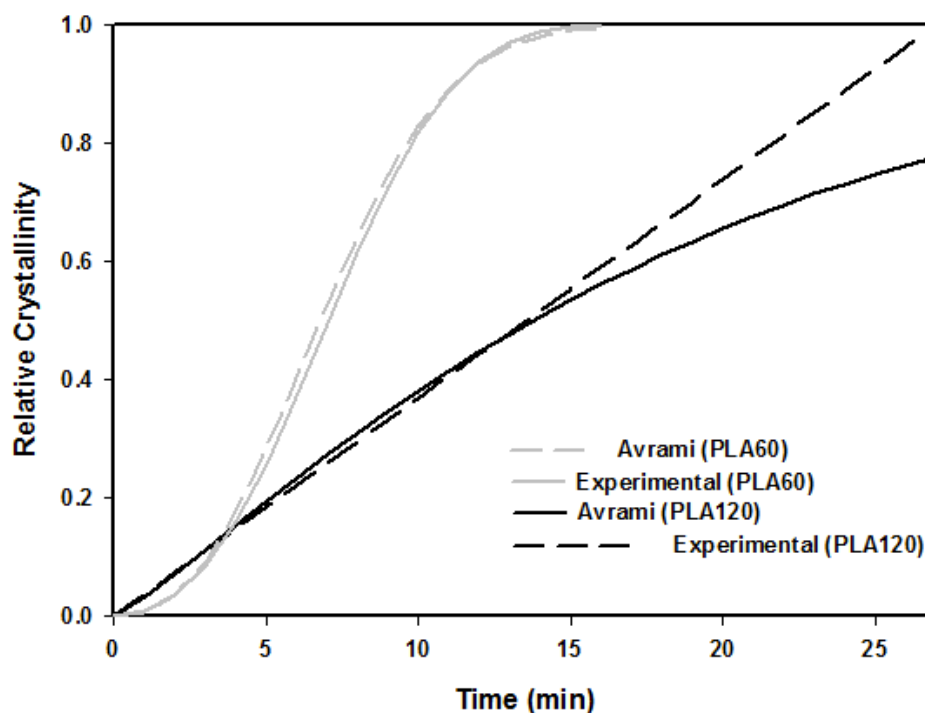


Figure 9. Plots of relative crystallinity as a function of crystallization time for oriented PLA films: — PLA60; — PLA120

The very good fit into the curve of PLA60 indicated that the single Avrami parameters obtained could be used to describe the kinetics of cold crystallization (figure 9). Kinetics parameters obtained from isothermal cold crystallization experiments and Avrami analysis are mentioned below in table 5. The $t_{1/2}$ value of PLA was slightly increased by more drawing, while the k value was significantly affected by stretching, and this gives an indication of the energy needed for the crystallization process. In fact, drawing PLA more rapidly causes the drop of the value of $-\log(K)$, indicating that sheets had the highest crystallization activation energy and the occurrence of nucleation phenomena for thin films is limited. Concerning PLA60 films, the values of n indicate the formation of three-dimensional structures (n values around 3), namely spherulites with a sporadic nucleation type. In the same way Pantani and al. [25] found that the Avrami index was equal to 2.8 for the virgin material and to 2.7 for the extruded one.

However, PLA120 films don't fit the Avrami model demonstrating that more stretching may modify the crystallization kinetics of films (figure 9). We found that when drawing ratio

is doubled n and G , the growth rate, are decreased to the half. The Avrami exponent is associated to the nucleation mechanism, the dimensionality of crystal growth and the growth mechanism [26]. Therefore, change in this exponent is certainly due to some modifications on these considerations. In another hand, when there are different mechanisms controlling the crystallization process, and when the nucleation rate is time dependent or when there is secondary crystallization; Avrami's assumptions may not hold true [28, 29]. Therefore, for a best understand of PLA120 kinetics, we tried secondary nucleation. This later considers the nucleation of new patch onto an existing crystal in contrast to primary nucleation that deals with the formation on the first nucleation event.

Table 5. Kinetics parameters obtained from isothermal cold crystallization experiments and Avrami analysis

Sample codes	T_c (°C)	n	$K(\text{min}^{-n}) \times 10^{-3}$	$t_{1/2}(\text{min})$	G (min) ⁻¹
PLA60	115	2.41	6.87	8	0.14
PLA120	115	1.15	33.9	13	0.072

3.3 Analyses from secondary nucleation theory: Hoffman

Lauritzen, Hoffman and co-workers envisioned growth of primary nuclei as a sequence of two events with competitive rates [30]. One is formation of secondary nuclei on the growth front, and the second the lateral growth of these nuclei along the face. Three possible regimes were identified for the overall growth rate starting at different temperatures and with different constants.

$$G(T) = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-Kg}{T_c \Delta T f}\right] \quad (3)$$

The molar mass effect is included in the pre-exponential factor G_0 [31]. The first exponential term contains the contribution of diffusion process to the growth rate, where U^* is the activation energy of the molecular transferring through the melt-crystal interface, T_∞ is the temperature below such diffusion stops and R is the gas constant. The second exponential term is the contribution of nucleation process where Kg is the activation energy of nucleation for a crystal with a critical size and strongly depends on the degree of under-cooling. The f

factor is a correction coefficient for the temperature dependence of enthalpy of fusion, which is close to unity at high temperature $f = 2T_c / (T_m^0 + T_c)$.

The degree of under-cooling is the thermodynamic driving force required for the crystallization process and is described by: $\Delta T = T_m^0 - T_c$, where T_m^0 is the equilibrium melting point. The equilibrium melting point of the PLA used in this study was determined through Hoffman-Weeks plots (figure 10), it is about 155°C. This value was close to those found by Pantani [25] and Ojijo [26] who reported a value of 159.5°C, and 161.9°C respectively. Most literature works have analysed the kinetics of the linear growth rates of PLA copolymers considering regime II with $U^* = 1500$ cal/mol and $T_\infty = T_g - 30^\circ\text{C}$. However, according to Santonja-Blasco and co-workers [31], analysis based on regime I ($U^* = 4200$ cal/mol and $T_\infty = T_g - 51.6^\circ\text{C}$) was a success. Consequently, growth rate at 115°C was calculated according to available literatures [27] and [31].

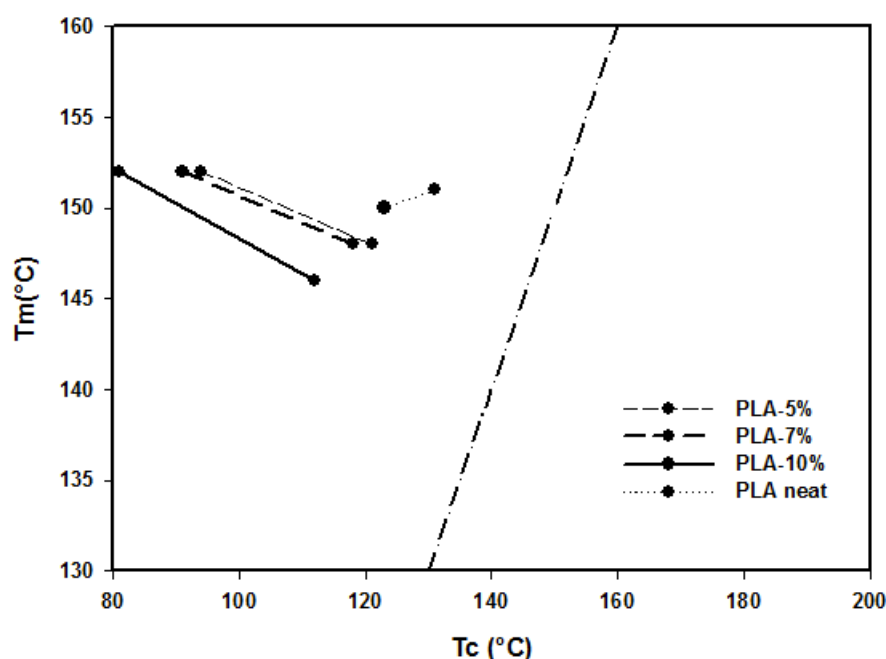


Figure 10. Determination of equilibrium melting point by Hoffman-weeks method

Obviously, results found according to regime I and regime II are all in line with literature data ($K_{gI}/K_{gII} \approx 2$). A comparison is made between pure PLA and stretched materials giving a compiled view on the details of crystallization behavior with relation to stretch effect.

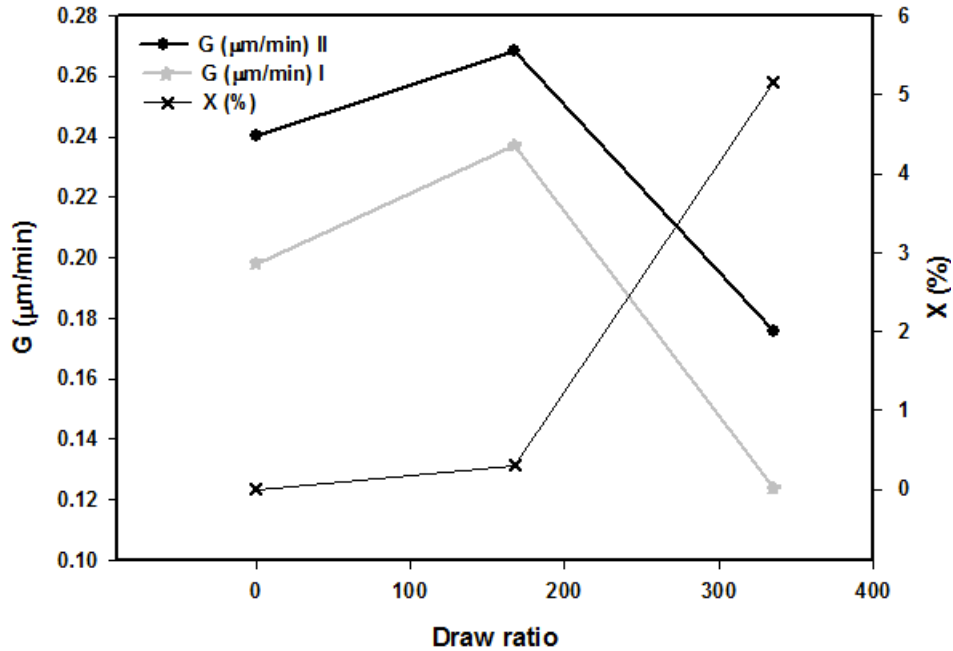


Figure 11. Crystallization and growth rate (regime I and II) evolution via drawing

According to figure 11, at DR=167, the growth rate reach its maximum and the crystallization rate go up exponentially. The same behavior of crystallization rate over stretch ratio was observed for strain-induced crystallization of biaxially stretched PLA [11]. The growth rate either in regime I or in regime II (equation 4 and equation 5 respectively) adopts similar behavior.

$$G(x) = -3E-06x^2 + 0.0007x + 0.1982 \quad (4)$$

$$G(x) = -2E-06x^2 + 0.0005x + 0.2401 \quad (5)$$

$$C(x) = 8E-05x^2 - 0.0117x + 1E-14 \quad (6)$$

, where x is the draw ratio shown in table 3.

To go over the main points, the crystallization kinetics of each film can be highly affected by the rate of the orientation, and the magnitude of the effect is mainly function of the regime

of nucleation itself. Furthermore, elucidating the possible specific structural changes caused by casting process would be a good investigation in the crystallization behavior of PLA120.

3.4 Crystalline morphology of the PLA120 thin films:

To further understand the effect of drawing on the crystallization behavior of PLA, we have studied the crystalline morphology of PLA120 in isothermal conditions at 115°C by means of a polarised optical microscopy and a linkdam hot stage and micrographs were taken every second. Subsequently, we found an interesting crystalline morphology formation. In the figure 8 we observe the evolution of nucleation process through two steps. Firstly, (figure 12a) germs appear progressively during crystallization process, it is a sporadic germination. These structures tend to grow from a central point with spherical shape and seemed to adopt a particular snake direction (figure 12b). And then these germs growth induces the formation of spherulites with irregular shape (figure 12c, 12d, 12e). Secondly, the POM micrographs obtained at the end of the crystallization showed the apparition of another population of very small spherulites growing in the space left by spherulites of the first population (figure 12f). The second population was growing more rapidly than the first one and had a spontaneous germination. Moreover, nuclei were activated at the same time leading to rather uniform spherulitic radius. Hence, we detect a heterogeneous germination requiring the presence of the first population to take place. Nevertheless, the existence of tow different nucleation mechanisms for the same polymer is quite mysterious. At this point, it is not known what led to the emergence of the second population.

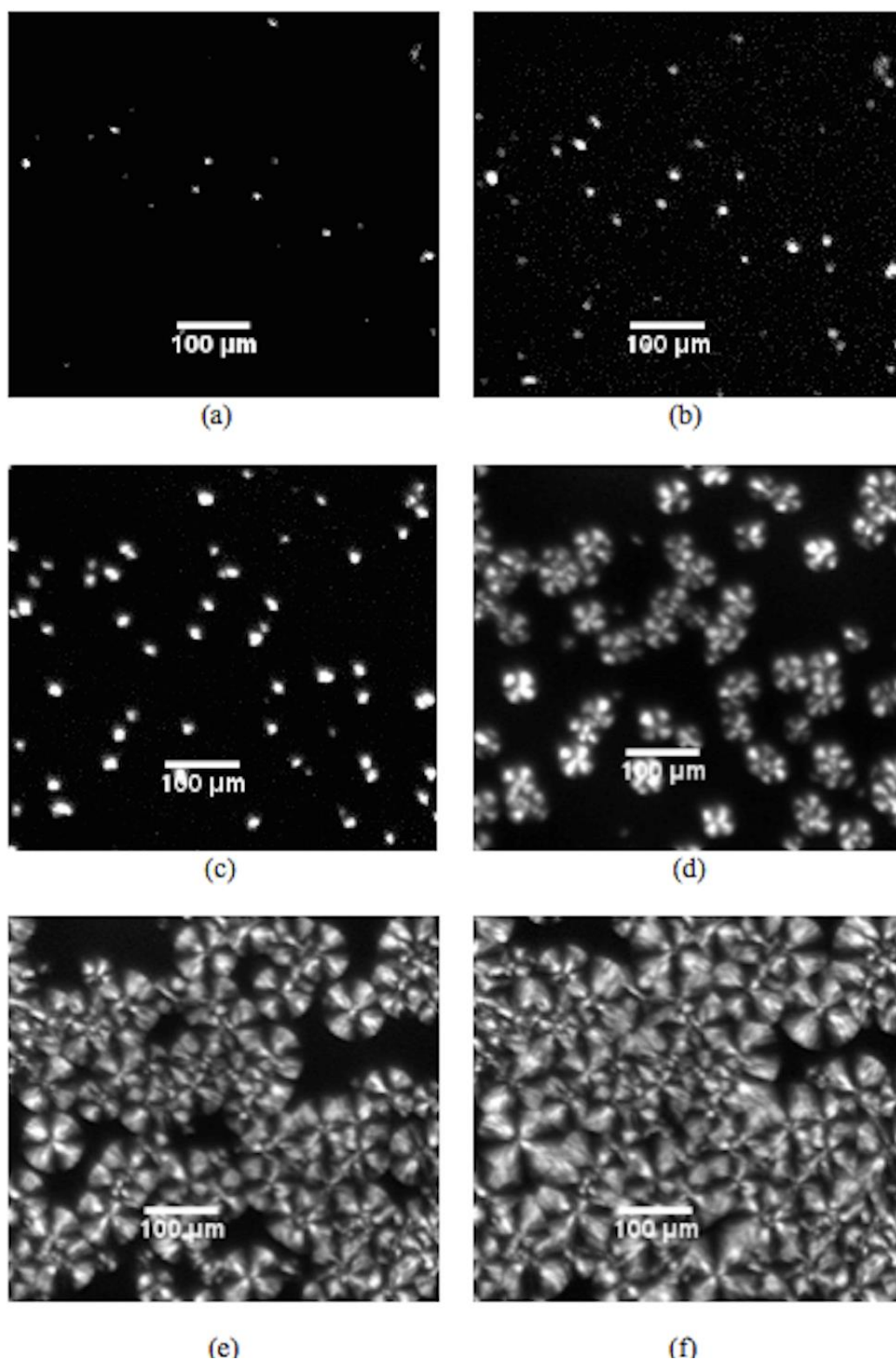


Figure 12. Polarized optical microscope micrographs of the isothermal crystallization of PLA120 thin film obtained at 150°C taken at different times : (a) 12 min; (b) 15 min ; (c) 23 min; (d) 60 min; (e) 105 min; (f) 140 min

Therefore, the experimental results obtained by POM were analysed by ImageJ software. This analysis would bring new information on the crystallization mechanisms involved on the isothermal conditions. Hence, we have considered geometric parameters of all spherulites existing in samples and reported them according to time as shown in figure 13. We observe the presence of two crystallization behaviors. Such an unusual change in crystallization kinetics from one simple kinetic to complex kinetic is interesting; and this phenomenon is without doubt attributed to stretching.

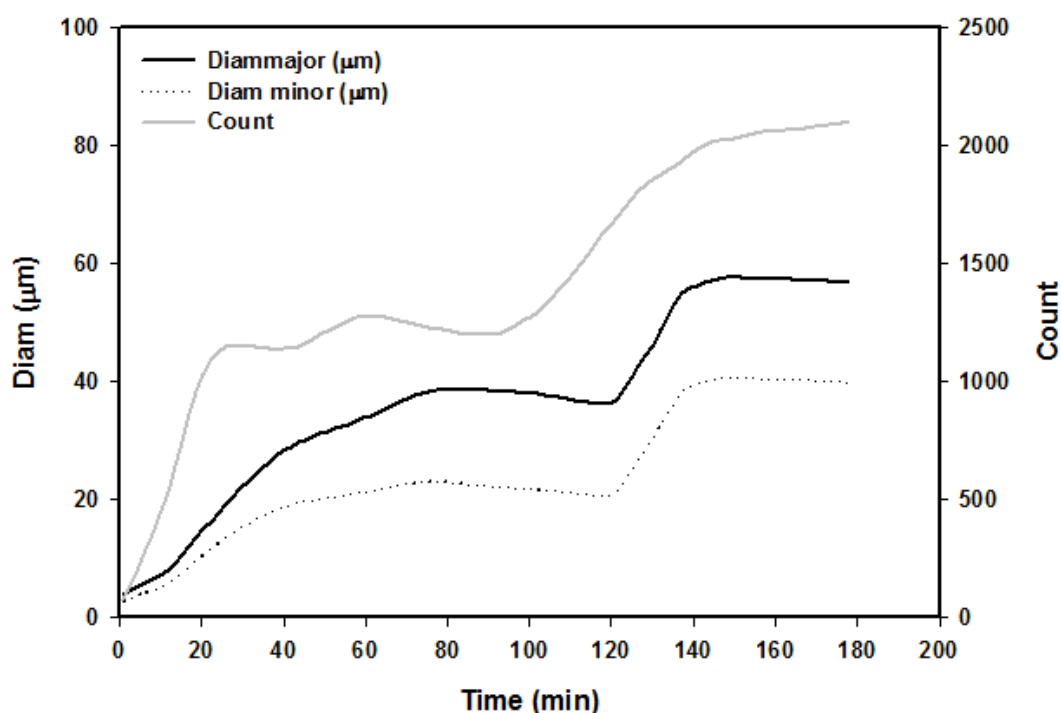


Figure 13. Evolution of geometric characteristics of the hole spherulitic network of PLA120 film

The growth phenomenon is evaluated by measuring spherulite radius evolution against time. Usually G is constant for a specific T_c , implying a constant concentration of impurities like non-crystallizable segments at the growth front because of their rejection to inter-lamellar regions [26]. In literature, G was estimated to be around $4.5 \mu\text{m}/\text{min}$ for a PLA with 0.4% D impurity and is decreased by a factor of 40 (less than $0.1 \mu\text{m}/\text{min}$) with the addition of only 6.6% D-lactate [26]. According to table 6, the second population of spherulites has the highest growth rate since it has a spontaneous germination. In the other hand, the first population of spherulites is denser and has a rate of germination and diameter of spherulites twice more

important than those of second population. Furthermore, when we compare G obtained from POM to that from Avrami analysis and Hoffman theory, we find they are not very closely (0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$; 0.072 min^{-1} and 0.17 $\mu\text{m}/\text{min}$) respectively. Considering a D-isomer content of 4%, the results found are in line with the literature data 0.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ [25], 0.47 $\mu\text{m}/\text{min}$ [26] by POM analysis, 0.03 min^{-1} [32] from Avrami theory.

Table 6. Crystallographic parameters obtained from the analysis of the POM micrographs

	Count	$r^*(\mu\text{m})$	$\emptyset (\mu\text{m})$	$G_0 (\mu\text{m}/\text{min})$	$G (\mu\text{m}/\text{min})$	$d (\text{mm}^{-3}) \times 10^2$
1st population	1202	3.5	38	24.5	0.35	208
2nd population	896	0.43	18	9	0.575	155

Count: number of spherulites; r^ : critical radius of germs; \emptyset : medium diameter of spherulites; G_0 : germination rate; G : growth rate; d : nucleation density calibrated by the volume of measured area in the POM.*

Another interesting result is the growth mechanism adopted. We found that the radius has adopted a double exponential mathematical law rise to a maximum (equation 7). Consequently, the growth mechanism found is not linear with time (equation 8); we have a diffusion crystallization regime. It is noteworthy that regime II to III transition for PLA occurs at high temperature of crystallization [33]. Nevertheless POM experiments prove that such transition may occur because of intermolecular chain orientation.

$$r(t) = a(1 - e^{-bt}) + c(1 - e^{-dt}) \quad (7)$$

$$G(t) = \frac{d(r)}{dt} = a.b.e^{-bt} + c.d.e^{-dt} \quad (8)$$

Generally, the number of spherulitic centres decreased with increasing isothermal crystallization temperature (T_c) and remained basically constant with time at a fixed temperature. It is not the case in this work due to the coexistence of two different populations. Moreover, number of germs had to determine in fact the size and how fine is the structure of spherulites. However, we have the nucleation density as well as the major diameter of the first population more important than that of the second population. Regarding diameter major and minor of second population we found they are identical, spherulites are perfectly spherical

contrary to those of first population. Obviously, the first population undergoes some deformation due to stretching. Since the orientation of the crystalline phase is always higher than that of the amorphous phase [34], we made some interrogation concerning the second population. According to Haudin and Monasse [33], generally, we found models with slow crystallization kinetics where macromolecules take part in a random way in the amorphous phase and the crystalline phase too, like small crystallites (tie-molecules). This could be the case for second population providing connection between inter-lamellar regions. Calibrated by the volume of measured area (figure 13), we might have 23% crystalline phase, 3.9 % of mobile amorphous phase and 73.1% rigid amorphous phases within thin film.

3.5 *Crystal structure of PLA: effect of stretching*

Radial direction of spherulites, which always represents growth direction, corresponds to a particular crystallographic direction. Accordingly, X-Ray diffraction analyses XRD were performed. As far as sheets are concerned similarly to thin films, we distinguish pick of high intensity acquiring at 12.8 (figure 14) corresponding to spacing of $d = 0.65\text{nm}$. This confirms the existence of the same crystal structure the α form [35]. Regarding PLA60 sample, this pick comes out an amorphous halo. Nevertheless concerning PLA120, this halo shifts into a small crystalline pick at 24.5° which are corresponded to α' crystal form [36]. Thus, more drawing provides the rearrangement of some amorphous region into new crystalline phase. Indeed, we proved that two types of crystal form coexist together in the thin film and under the same condition.

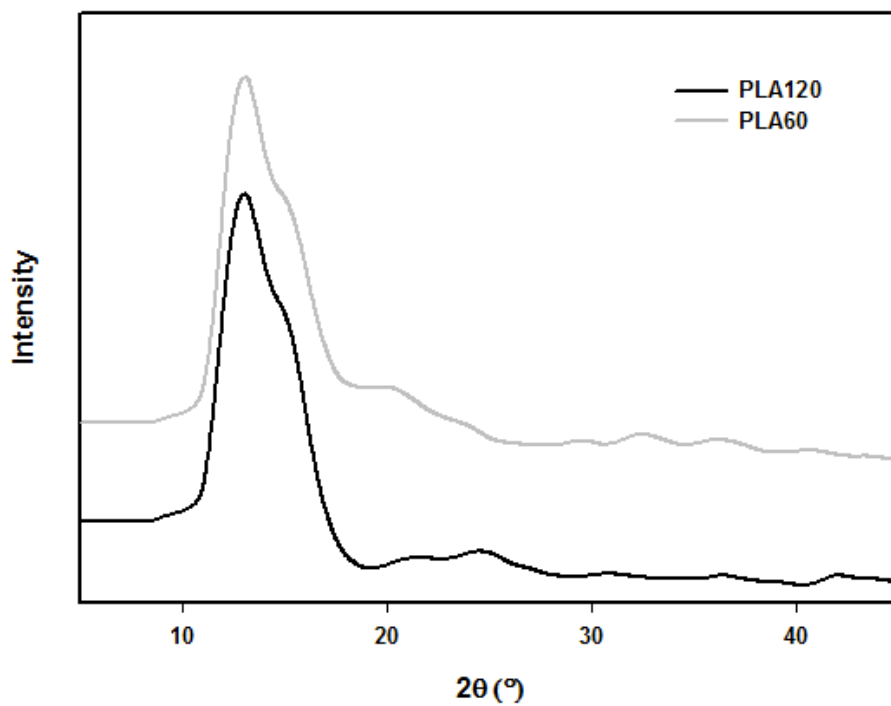


Figure 14. XRD plots of PLA films: — PLA60; — PLA120

4. Conclusions

In this study, the effect of casting process on the crystallization kinetics and spherulitic morphology of poly (lactic acid) (PLA) was investigated. Differential scanning calorimetric analyses were carried out to explore the effect of drawing in thermal properties of PLA. We found that drawing seems to increase the whole thermal properties of the stretched PLA like T_c , T_m , ΔH_c , ΔH_m , χ_c ; except for glass transition which decreases slightly from 63 to 56 °C, for PLA60 and PLA120 respectively. Regarding isothermal calorimetric results, it appears that thin films crystallizes slowly compared to sheets.

In addition, the Avrami model was used to describe evolution of relative crystallinity in stretched materials. Thin films don't fit the Avrami model demonstrating that more stretching may modify the crystallization kinetics of films. We found that when drawing ratio is doubled n and G , the growth rate, are decreased to the half. A comparison was made between pure PLA and stretched materials using Hoffman theory and giving a compiled view on the details of crystallization behavior with relation to stretch effect. At $DR=167$, the growth rate reach its maximum and the crystallization rate go up exponentially.

POM experiments showed the existence of a peculiar behavior in the spherulitic growth rate of thin films. The existence of two different spherulitic populations and two nucleation mechanisms was identified. Based on the Hoffman theory, the growth mechanism for thin films has been attributed to a transition in regimes II–III induced by intermolecular chain orientation. Furthermore, X-Ray diffraction analyses showed the presence of α and α' crystal form in thin films contrarily to sheets with α form.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the technical support from Jean BALCON during the POM experiments.

5. References

- [1] X. Jiang, Y. Luo, X. Tian, D. Huang, N. Reddy, Y. Yang, *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2010) p 69-80.
- [2] K. Aou, S. Kang, S. L. Hsu, *Macromolecules*, 38, (2005).
- [3] H. Tsuji, H. Takai, S. K.Saha, *Polymer*, 47, (2006).
- [4] L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, *Polymer*, 41, (2000).
- [5] O. Martin, L. Averous, *Polymer*, 42, (2001).
- [6] Z. Kulinski, E. Piorkowska, *Polymer*, 46, (2005).
- [7] H. Li, M. A. Huneault, *Polymer*, 48, (2007).
- [8] S. M. Solarski, E. Ferreira, *Polymer*, 46, (2005).
- [9] L. H. Yu, F. Liu, L. Xie, X. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, 48, (2008).
- [10] C. Tsai, R. Wu, H. Cheng, S. Li, Y. Siao, D. Kong, G. Jang, *Polymer Degradation and Stability*, 95, (2010).
- [11] L. Lim, K. Cink, T. Vanyo, *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, John Wiley & Sons, Inc. (2010) p 201-204.
- [12] A. Guinault, G. H. Menary, C. Courgneau, D. Griffith, V. Ducruet, V. Mirid, C. Sollogoub, *ESAFORM 2011*, (United Kingdom)
- [13] G. Stoclet, R. Seguela, J. M. Lefebvre, S. Elkoun, C. Vanmansart, *Macromolecules*, 43, (2010).
- [14] G. Lamberti, G. Titomanlio, V. Brucato, *Chemical Engineering Science*, 56, (2001).
- [15] Y. S. Wong, S. S. Venkatraman, *Actamaterialia*, 58, (2010).
- [16] K. Sakurai, T. Maegawa, T. Takahashi, *Polymer*, 41, (2000).
- [17] A. Narladkar, E. Balnois, Y. Grohens, *Macromol. Symp.* , 241, (2006).
- [18] R. Liao, B. Yang, W. Yu, C. Zhou, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, (2007).

- [19] L. Yu, H. Liu, K. Dean, L. Chien, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, (2008).
- [20] K. S. Kang, S.H. Lee, T. J. Lee, R. Narayan, B.Y. Shin, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 3, (2008).
- [21] R. Masirek, E. Piorkowska, A. Galeski, M. Mucha, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, (2007).
- [22] R. M. Michell, A. J. Muller, M. Spasova, P. Dubois, S. Burattini, B. W. Greenland, I. W. Hamley, D. Hermida-Merino, N. Cheval, A. Fahmi, *Journal of polymer science part B: Polymer Physics*, 49, (2011).
- [23] P. J. Pan, B. Zhu, Y. Inoue, *Macromolecules*, 40, 26, (2007).
- [24] Y. Wang, M. Li, C. Shen, *Materials Letters*, 65, (2011).
- [25] R. Pantani, F. De Santis, A. Sorrentino, F. De Maio, G. Titomanlio, *Polymer Degradation and Stability*, 95, (2010).
- [26] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, C. B. Park, *Progress in Polymer Science*, 37, (2012).
- [27] V. Ojijo, T. Malwela, S. S. Ray, R. Sadiku, *Polymer*, 53, (2012).
- [28] S. Narine, K. Humphrey, L. Bouzidi, *J Am Oil Chem Soc*, 83, (2006).
- [29] N.X. Sun, X.D. Liu, K. Lu, *Scripta Mater*, 34, (1996).
- [30] Jr JI Lauritzen, JD. Hoffman, *J Res Nat Bur Stand*, 64A, (1960).
- [31] L. Santonja-Blasco, A. Ribes-Greus, R.G. Alamo, *Polymer Degradation and Stability*, 98, (2013).
- [32] H. Xiao, W. Lu, J. Yeh, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, (2009).
- [33] J-M. Haudin, B. Monasse, *Physico-chimie des polymères : cristallisation des polymères*, GFP, p 251, 253.
- [34] Y.S. Wong, Z.H. Stachurski, S.S. Venkatraman, *Acta Materialia*, 56, (2008).
- [35] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda, *Macromolecules*, 40, (2007).
- [36] P. Pan, Y. Inoue, *Progress in polymer science*, 34, (2009).

Chapitre 3

Effet du poly (éthylène glycole) sur l'extrusion film du PLA : relation morphologie cristalline et propriétés du matériau final

Dans le chapitre 3 ces études fondamentales ont été développées à la plastification du PLA par l'addition de faible proportion de polyéthylène glycol ou PEG, afin de renforcer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des films biopolymères étirés à chaud. Les conditions de mise en œuvre ont été optimisées et leurs effets sur la stabilité thermique des feuilles de PLA ont été étudiés. On a montré que le PLA a développé de nombreux défauts d'extrusion qui se sont amplifiés avec le taux de cisaillement dans l'extrudeuse. Remarquablement, l'optimisation de la formulation PLA/PEG a permis de réduire ces défauts d'extrusion même à des taux de cisaillement élevés. Par ailleurs, la morphologie cristalline a été étudiée à l'aide de POM. Nous avons remarqué que la morphologie de sphérulites était réduite et empaquetée d'une nouvelle façon. Remarquablement, la présence de plastifiant a conduit au développement d'une population de fines sphérulites tout en conservant le même mécanisme de nucléation du polymère. Finalement, nous avons montré que l'addition du PEG et la maîtrise du couple formulation/conditions de mise en œuvre permettent d'élaborer par le procédé d'extrusion film, des nouveaux matériaux ayant des structures et des propriétés mécaniques contrôlées. Ce chapitre a été soumis à **Express PolymerLetters**.

Improvement of PLA casting film process: Spherulitic Morphology, Processability and Final Properties Relationships

Hikmet Houichi^{1,2}, Abderrahim Maazouz¹, Boubaker Elleuch²

Université de Lyon, IMP/Ingénierie des Matériaux Polymères IMP UMR CNRS, Albert Einstein 69621, Villeurbanne Cedex, France

Laboratoire Eau/ Energie/ Environnement, Ecole Nationale des Ingénieurs de Sfax (ENIS), Rte Soukra 3038 – Sfax – Tunisie

Abstract

The aim of the present work is to improve processability and final properties of poly (lactic) acid (PLA) casting films in the presence of poly (ethylene glycol) (PEG) plasticizer. Therefore, a new methodology based on the relationship between the processing conditions, spherulitic morphology development and final properties of plasticized PLA films was proposed. Polarized optical microscopy and statistical image analysis techniques have been used for direct investigation of the crystallization kinetics and spherulitic morphology induced by casting process. Furthermore, crystallization kinetics of plasticized PLA has been studied and the experimental results were fitted with the Avrami model. Unlike for neat PLA films, the model doesn't fit well the whole crystallization process of plasticized materials. This result proved a change in nucleation kinetics of PLA/PEG blends. In fact, POM experiments revealed that the presence of PEG greatly controls the crystalline morphology of PLA. Obviously, PEG addition led to the development of finite spherulites nucleating close together which influences greatly the germination rate and the growth rate; but preserves the same nucleation mechanism of PLA. In addition, rheological analysis showed an improvement of viscoelastic properties of PLA films and decrease of thermal degradation in the extruder with addition of different amount of PEG. The presence of PEG as plasticizer was found to reduce major extrusion defects even at high shearing rate and improve the PLA casting films process.

Key words: poly (lactic) acid, thermal degradation, poly (ethylene glycol), miscibility, casting film process, crystallization, nucleation, crystalline morphology.

I. Introduction

Plastic waste growth makes necessary the production of renewable environmentally benign plastic materials, especially in short-term packaging and disposable applications. One of the most promising candidates in this way is poly (lactic acid) PLA, produced from biomass materials such as corn, potato and beet [1]. PLA has a number of interesting properties including biodegradability, good mechanical properties and biocompatibility [2]. Indeed, a wide spectrum of flow properties is available through simple architectural modification of PLA, thus allowing the utilization of this important degradable thermoplastic in a variety of processing operations [3]. However, film extrusion of poly (lactic acid) (PLA) has proved to be rather difficult because of its brittleness [1][2]. Extrusion of polylactides generally causes thermal degradation implying chain scission of the polymer.

To overcome these difficulties, PLA has been blended with a number of oligomer in the melt processing. Obviously, varying types of plasticizers are widely used to improve processability, flexibility, ductility and impact resistance of PLA such as poly (ethylene glycol) (PEG), poly(propylene glycol) (PPG), oligomeric lactic acid (OLA), glycerol, citrate ester, triacetine, tributyl citrate, acetyltriethyl citrate, tributyl citrate oligomers, diethyl bishydroxymethylmalonateoligomers, glucosemonoesters, and partial fatty acid ester [4]. However, some of these blends were found to be immiscible, resulting in fairly poor mechanical properties; others were found to react with the residual or newly formed moisture and lactic acid and thus hamper the thermal degradation and hydrolysis of PLA [5]. Otherwise, lactide plasticized PLA showed a significant increase in elongation at break but underwent stiffening with time due to low molecular weight lactide migration toward the surface [6][7]. Baiardo et al. [8] used acetyl tri-n-butyl citrate and PEGs with different molecular weights to plasticize PLA. Acetyl tri-n-butyl citrate miscibility limit was found to be 50 wt. % while PEG miscibility decreased with increasing molecular weight.

Obviously, the most common plasticizer used for PLA is poly (ethylene glycol) and the efficiency of plasticization was increased with decreasing molecular weight [4]. Elaboration of plasticized PLA films requires to make a fundamental choice concerning the molecular weight as well the amount of PEG used. In one hand, low migration to foodstuff is a relevant parameter to ensure the permanence of the plasticizer in the polymer matrix, and consequently the stability of films during their shelf life [9]. Accordingly, working on plasticization of PLA with high molecular weight PEG is important. In the other hand, phase separation of the components for high wt. % and high M_w of PEG [10] may happen. Several compounds have been previously studied as potential PLA plasticizers; however, their incorporation into PLA without showing phase separation over time was restricted to concentrations lower than 20% of weight mass in all cases [11].

At large, the addition of a plasticizer to polymers with a slow crystal growth rate like PLA has been widely practiced to improve the processing conditions and the mechanical properties. Plasticizers were found to strongly influence the glass transition temperature and crystallinity of PLA. Pillin et al. [12] reported PEG as the most efficient for T_g reduction when compared with poly(1,3-butanediol), dibutylsebacate, and acetyl glycerol monolaurate. PPG was found to successfully plasticized PLA and influenced the crystallization behavior less than PEG did [13]. Ljungberg and Wesslén [14] plasticized PLA using triacetine and tributyl citrate, lowering T_g to 10 °C at 25 wt. %, after which phase separation occurred. Furthermore, plasticizers were found to effectively modify the crystallization rate of PLA. Adding 1wt. % (w/w) of talc, the crystallization half time of PLA decreased from a few hours to 8 min [15].

The main objective of the present work is to study the process ability of plasticized PLA casting films and to investigate the structure-process relationship followed. Hence, we reported our efforts on the plasticization of a commercial PLA in the presence of small amount of high molecular weight PEG so as to enhance thermal stability and mechanical properties of the polymer matrix. PLA atomization was used as novel way to assure homogenization and miscibility with PEG.

Experimental

1. Materials

Poly (ethylene glycol) PEG with a molecular weight of 8000 g/mol was purchased from Sigma-Aldrich. PLA 2002D, with molecular weight (Mw) approximately 191410 g/mol (SEC) and a melt index 4-8 g/10 min, was supplied by Natureworks. The melting temperature is 143°C and the glass transition temperature is 58°C. The enantiomeric form of the PLA contains 4.15 % of D units.

The efficiency of a plasticizer was found to be dependent to his shape [16][17]. Therefore, two forms of PLA were used in this work pellets and powder. Investigation of thermal properties of plasticized films made with PEG and PLA powder showed a good miscibility between components unlike those based on PLA pellets (figure 15). There are tow steps of decomposition for films made with PLA pellets and 7 wt. % PEG powder : about 8,7% of blend degrade at 403°C, the rest degrade at 362°C. Whereas, regarding films made with PLA and PEG powder, we found a uniform peak of degradation about 99.82 % degrade at 365°C; which proves the good miscibility of components especially provided by a good mixing and an inter-chain diffusion of the plasticizer.

PLA 2002D powder was purchased by ICO Polymers France to be used in PLA-PEG blends. PLA powder diameter was about 0.5 mm. The polymer was dried for 10 h at 40°C in a vacuum oven before processing to remove eventual moisture. Subsequently, we studied plasticized films made with PLA powder. Thermal degradation, miscibility and major properties of the corresponding blends were detected by several methods and discussed in the next section.

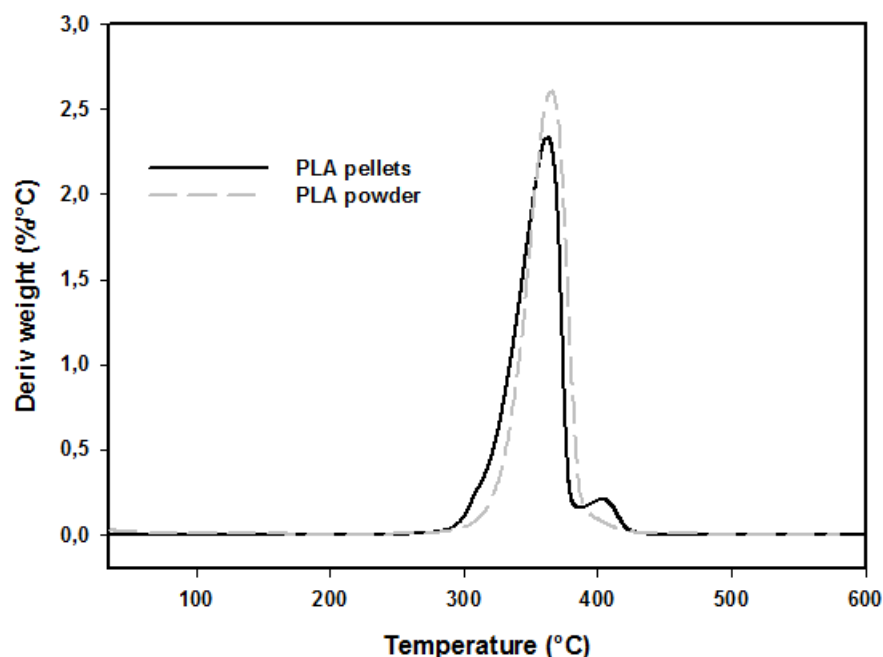


Figure 15. Thermo-gravimetric derivate weight loss curves at 10°C/min under nitrogen atmosphere of PLA-PEG films made with 7 wt. % of PEG

2. Film extrusion

The polymer was melt mixed with different amount of PEG (0; 5; 7 and 10 wt.%). The mixture was extruded on a twin-screw PTW 16/25 D (Thermo electron polylab system rheocord RC400P) with a film die, and then drawn by chilled rolls Scamex 3 rollers turning at several velocities. The processing conditions were: die at 180°C and RPM 40. The temperature profile was set to 150,168,168,175 and 175 °C from the feed zone to the die. After storage for one month for thermal stability, sheets (500 µm) and thin films (10 µm) obtained were carefully dried under vacuum at 40°C for 10 hours to be analyzed.

Table 7. Samples names and their compositions

Sample codes	Wt. % de PLA	Wt. % de PEG
PLA	100	0
PLA5%PEG	95	5
PLA7%PEG	93	7
PLA10%PEG	90	10
PEG	0	100

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2016
Institut national des sciences appliquées de Lyon

74

3. Thermal analysis

Differential scanning calorimetric experiments DSC were performed using a TA Q10. The DSC cell was constantly purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. The samples (about 8-10 mg) were firstly studied in non-isothermal mode. They were initially heated to 180°C, then quenched to -30°C, and finally heated from -30 to 200°C. Different rates were used in this mode. Secondly, to have a better understanding of crystallization behavior, isothermal crystallization experiments were performed. Samples were heated, cooled and reheated to desired temperature rapidly at a rate of 10°C/min. Then, specimens were kept for enough time to ensure complete crystallization. Thermal properties of pure and plasticized PLA sheets were determined according to DSC analysis. The degree of crystallinity, respectively at cooling C_c and at heating C_∞ , were calculated based on the following equations:

$$C_c\% = \frac{DH_m}{wDH_m^0} \times 100 \quad (7)$$

$$C_\infty\% = \left(\frac{DH_m - DH_c}{w_{PLA}DH_m^0} \right) \times 100\% \quad (8)$$

Where 93 and 197 J/g are respectively the fusion heat for 100% crystalline PLA and PEG.

Furthermore, thermo gravimetric analyses were carried out by a TA thermo-gravimetric analyzer (TA instruments Q500). Samples were scanned from 30 to 600 °C at a heating rate of 10°C/min in the presence of nitrogen. We have determined temperature of maximum rate of weight loss (T_{max}) and the respective degradation extent (DE).

4. Mechanical analysis

Dynamic mechanical analysis (DMA) was carried out on a Solid analyzer Rheometrics RSA. Test bars were cut from sheets (dimensions $W \times H \times L = 1 \times 10 \times 30 \text{ mm}^3$). The experimental temperature ranged from -100 to 100°C , at a heating rate of $3^\circ\text{C}/\text{min}$. The strain was set at 0.01% , with a frequency of 1 Hz . Storage modulus, loss modulus, and loss angle were recorded as a function of temperature. The $\text{tg}\delta$ was used to discuss miscibility of blends.

Mechanical properties were assessed with a testing machine Dymat X101. The cross section of tensile test bar was $0.2 \times 4 \text{ mm}^2$. The crosshead speed was $5 \text{ mm}/\text{min}$. Tensile strength and elongations at break were measured. Each value reported is an average of six specimens.

5. Rheological analysis

Dynamic rheological measurements were carried out using an advanced rheometer expansion system (ARES, Rheometrics Co). Measurements were performed in molten state using parallel plate geometry ($d=25 \text{ mm}$) at 180°C under nitrogen atmosphere. Frequency sweeps between 0.1 and $100 \text{ rad}/\text{s}$ were carried out at 15% strain, which have been shown to be within the linear viscoelastic range of measured samples. Time sweeps during 5 min were performed at 10% frequency and 15% of strain.

Study on extrusion instabilities were carried out using capillary rheometer (CHEAST SMART Rheo Twin B 2000). Rheological experiments were made at 180°C using a die length diameter ratio L/D ($30/1$).

6. *Molecular weight measurements*

The average molecular weight and number, and the polydispersity index of pure and plasticized PLA films, were measured using size exclusion chromatography (SEC). SEC analyses were performed in a VARIAN prostar chromatograph, made of RHEODYNE injector, two Mixed-PL gel columns (G4000 HXL to G1000 HXL) with porosity about 50-100,000 Å³ and an RI-101 refractive index detector. Monodisperse poly (styrene) was used as calibration standards. PLA solutions were prepared as 5 mg/ml in THF, with a flow rate of 0.5 ml/min.

The intrinsic viscosity was measured using an Ubbelohde capillary viscometer at 25°C. Chloroform was used as solvent. The flow time was measured at different concentrations (0.5g/100 ml; 0.25g/100 ml; 0.16g/ 100 ml; 0.333g/100 ml). The intrinsic viscosity was determined by extrapolation of reduced and inherent viscosities to zero concentration; these latter were already determined respectively according to Huggins and Kraemer approaches[18].

7. *Hot stage optical microscopy*

Polarized optical microscopy (Zeiss) equipped with a sapphire hot stage was used to determine the nucleation density and spherulites growth rates on thin polymer films. Experiments were performed in isothermal conditions. Films were first melted to 180 °C then rapidly cooled to 25 °C and finally reheated to 115 °C, temperature of analysis which was strongly recommended by Ojijo and al [26] for maximum growth rate. Films were constantly purged with nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. The size and number of spherulites were then monitored over time. High quality images were taken every second at 115 °C using a scientific camera (Panthera 1M30) and then analyzed cautiously with the software ImageJ. As individual spherulites are difficult to identify manually, programs were set with imageJ taking into account different parameters like (shadows, threshold, collision, minor, major, medium...) for optimum resolution and good statistical analysis.

II. Results and Discussion

1. PLA thermal degradation

One of the drawbacks of processing PLA in the molten state is its tendency to undergo thermal degradation, which is related both to the process temperature and the residence time in the extruder and hot runner [1][19]. Thus, a processing temperature below 200 °C, and a lower residence time were required. The extrusion process is usually developed at shear rate between 10 and 1000 s⁻¹[20]; nonetheless, operating with PLA at high flow is limited by the formation of extrusion defects. The rheological behavior of PLA at high shear was assessed by means of capillary rheometry as shown in figure 16; we found that pure PLA develops many troubleshooting extrusion that did increase with shearing rate. Hence, at 400 s⁻¹, defects observed were in the form of undulations upon the surface of a uniform extrudat. Subsequently, at 1500 s⁻¹, deformations on the volume appeared; the spiral was regular with a smooth surface. Finally, a combination of these deformations was observed at 5000 s⁻¹ known as the stick-slip melts fracture; the extrudat containing the main undulations was distorted.

The viscosity of pure PLA shown at figure 17 was found to decrease after the extrusion process, which indicates the thermal mechanical degradation of the polymer. Furthermore, intrinsic viscosities values of different solution in chloroform showed a decrease for pure PLA after film extrusion process from 122 to 113 ml/g; this change is attributed to the thermal degradation by cleavage of chains. Similarly, the M_w of PLA (table 8) was found to decrease after extrusion process; chain scission was responsible for that decrease.

Similarly, PEG influences greatly the shear viscosities of PLA melts; essentially because of the low viscosity of the plasticizer used, as evidenced by the decrease of the torque extrusion shown in [figure 18](#). Furthermore, we examined in [figure 19](#) the main evolution of viscosity of materials via several amounts of PEG incorporated in the PLA matrix and the respective surface conditions. We found that, during melt processing, thermo-mechanical degradation was less pronounced in PLA/PEG blends materials. The presence of PEG as plasticizer has reduced major extrusion defects even at high shearing rate. Hence, the incorporation of PEG has gradually decreased the viscosity of the polymer, reducing friction as well the gluing of the polymer to die extruder. Overall, the process ability of PLA was successfully improved by the presence of PEG.

Obviously, troubleshooting initiation is right depending to the entanglement density of the polymer. Accordingly, the presence of PEG as plasticizer could modify the molecular properties of the polymer so as these materials with lower entanglement density could be well processed at high shearing rates. This assumption is confirmed by molecular weight characteristics of PLA sheets that were explored by SEC and was found to vary with the incorporation of plasticizer as shown in [table 8](#). PEG has slightly decreased the M_w and extended the molecular mass distribution. Although, low molecular mass differences are manifested in important changes in viscosities. Accordingly, we applied Cole-Cole model to calculate relaxation time, distribution parameter of relaxation times and Newtonian viscosity ([equation 9](#)); results are presented in [table 9](#). Newtonian viscosities were found to be closes to that found in [figure 17](#). Mass distribution of PLA has decreased with casting process, improved with 5% of PEG and then decreased with more PEG used. However, a typical allures of circle arc are presented in [figure 20](#). There are portions of circles, which the radius decreases with the mass. However we see at low frequency the presence of a second arc characteristic of PLA-PEG interactions. The second part of Cole-Cole diagram highlights the existence of a second relaxation mechanism related to the presence of PEG.

$$h^*(i\omega) = \frac{h_0}{1 + (i\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (9)$$

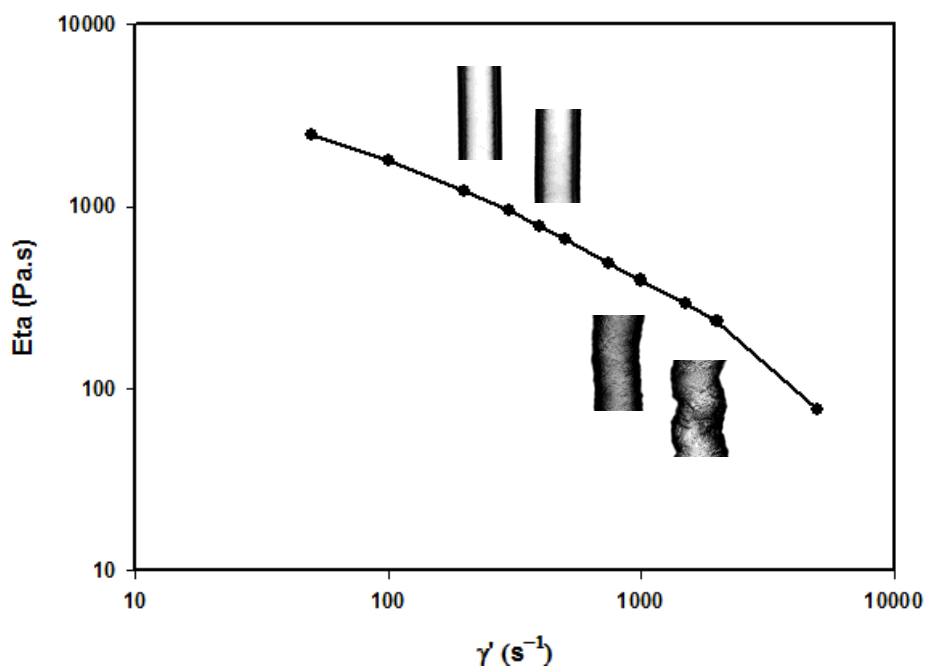


Figure 16. Rheological behaviour of neat PLA and troubleshooting resulting under high shearing rates

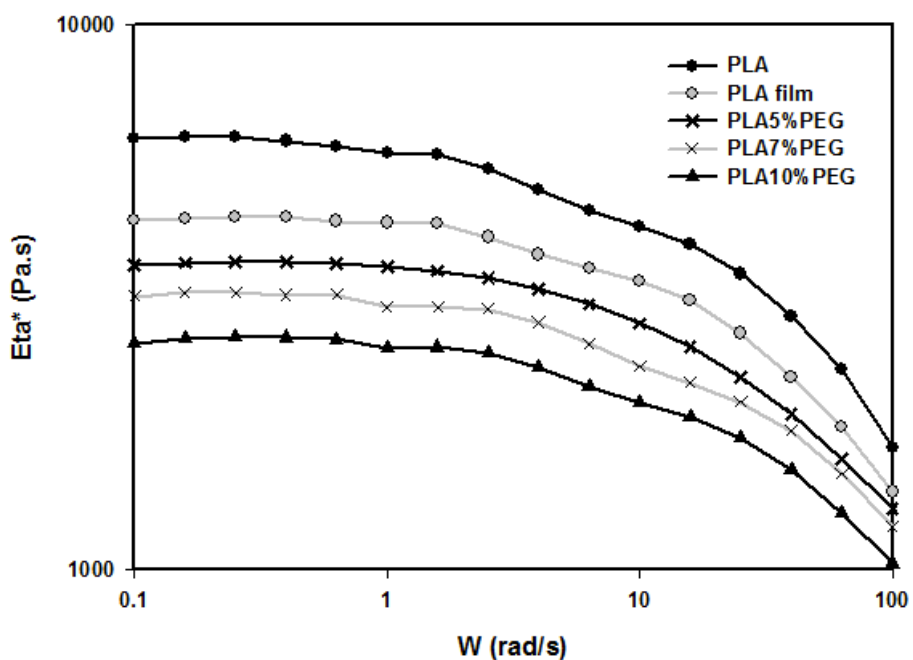


Figure 17. Complex viscosity of neat PLA and plasticized PLA films

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2016
Institut national des sciences appliquées de Lyon

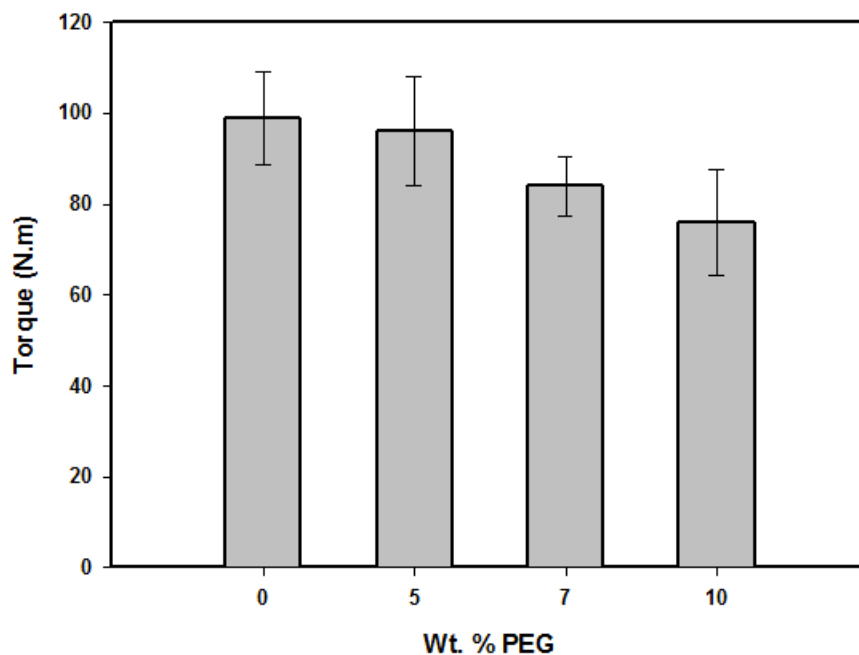


Figure 18. Torque extrusion digression next to several wt. % of PEG introduced

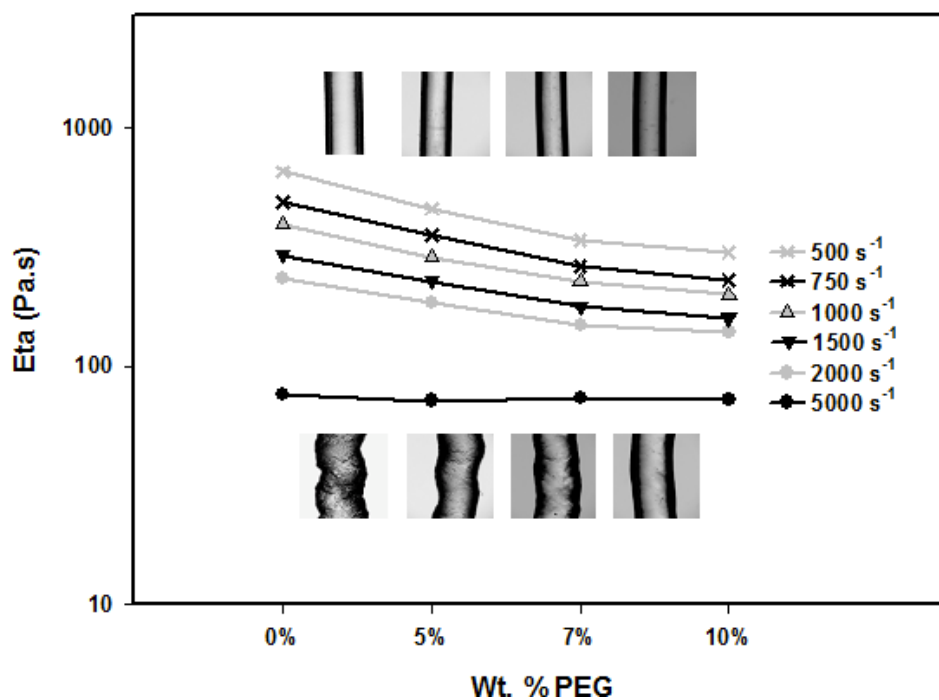


Figure 19. Evolution of viscosity next to wt. % PEG at different shearing rates and corresponding troubleshooting at 500 s⁻¹ and 5000 s⁻¹ shear rates

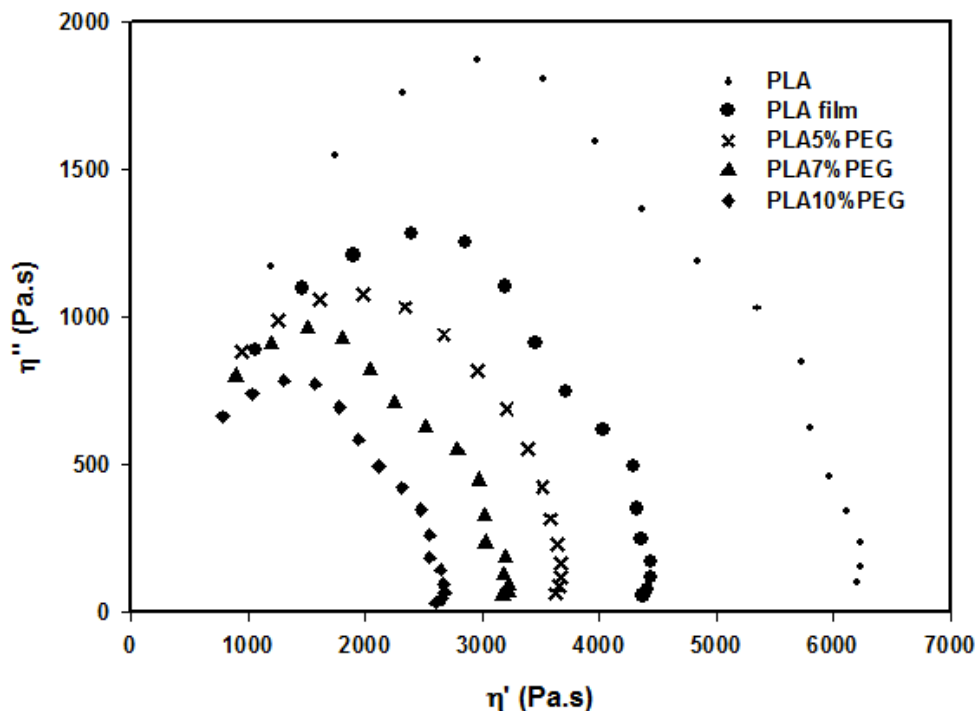


Figure 20. Rheological results in complex plane diagrams of pure PLA and PLA-PEG sheets

Table 8. Molecular weights characteristics evolution of pure and plasticized PLA

Materials	λ (s)	α	η_0 (Pa.s)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip
PLA	0,04	0.400	5800	54940	191410	3.48
PLA sheets	0,04	0.289	4800	55790	180650	3.24
PLA5%PEG	0,04	0.400	3950	45125	177235	3.93
PLA7%PEG	0,025	0.311	3000	-	-	-
PLA10%PEG	0,025	0.267	2600	55520	181705	3.27

λ , α et η_0 , are respectively relaxation time, distribution parameter of relaxation times and Newtonien viscosity calculated from Cole-Cole model en experimental results at 180°C.

Regarding less of the processing effect, dynamic rheological measurements time sweeps (figure 21) shows a peculiar fluctuations of the viscosity behavior for PLA-PEG blends. This indicates that there are almost a little inter-chain reaction and relaxation effect between PLA and PEG that was less present with 10 wt. % PEG. Subsequently, the viscosity was almost stable after a residence time of 3 minutes, which indicates thermal stability of plasticized films. Furthermore, results of thermo gravimetric analysis (TGA) shown in table 9 reveal that 10 wt. % of PEG introduced decline the degradation temperature of the polymer by 10 °C. Indeed, degradation temperatures of plasticized materials are not pinpointed between those of pure PLA and PEG; as it is commonly found for polymer blends.

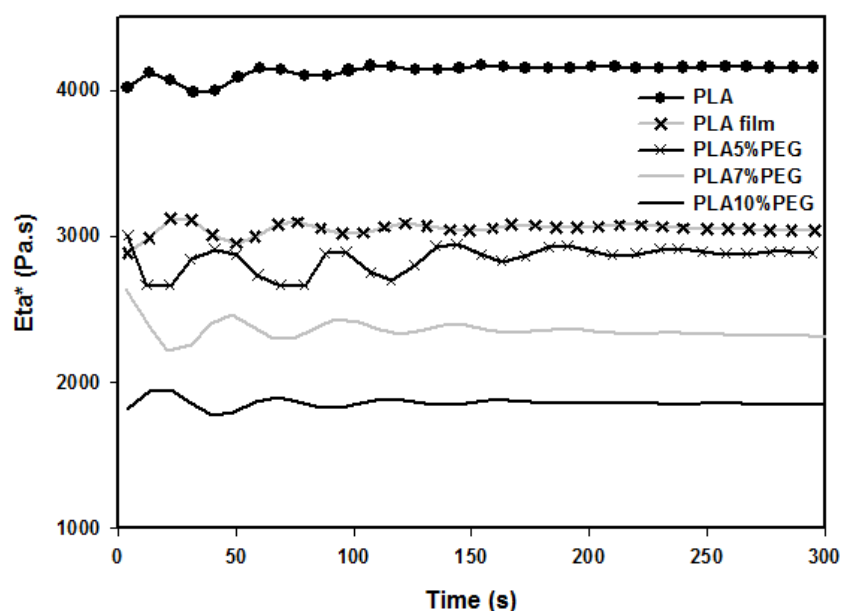


Figure 21. Complex viscosity evolution versus time of neat PLA and plasticized PLA films

Table 9. Temperature of maximum rate of weight loss (T_{max}) and degradation extent (DE) of pure PLA, PEG and plasticized PLA films.

Samples	PEG	neat PLA	PLA film	PLA5%PEG	PLA7%PEG	PLA10%PEG
$T_{max}(^{\circ}C)$	408	374	371	366	365	363
DE (%)	99.15	99.49	99.61	99.45	99.82	99.50

2. *PLA-PEG properties*

3.1 *Thermal properties:*

Study on the crystallization behavior of PLA films (figure 22) showed that plasticized materials display cold crystallization peaks unlike pure PLA films; which shifted to a lower temperature as the plasticizer content was increased. Cold crystallization rate of PLA has considerably increased with addition of PEG (table 10). In fact, the addition of PEG has enhanced the segmental molecular mobility of PLA, so the T_g of PLA depresses and plasticized PLA crystallizes easily. On the other hand, according to dynamic mechanical analysis experiments (figure 23), all materials showed a single glass transition temperature indicating a good miscibility between both components. The incorporation of PEG induced an increment of the free volume between PLA chains that resulted in a clear reduction in T_g value of blended materials in comparison with neat PLA (table 10). This decrease was improved with a higher PEG content due to the increase in chain mobility. Obviously, cold crystallization peaks is the result of the combination of reduced T_g and probably a higher nucleation density.

The subsequent melting temperature is constant for the different blend composition; as well as the melting and crystallization enthalpies are very closely and increase with PEG suggesting that the crystal phase still perfect. Obviously, enhancing the crystallinity of a polymer whereas maintaining melting temperature unchanged would extend processing condition and application of PLA.

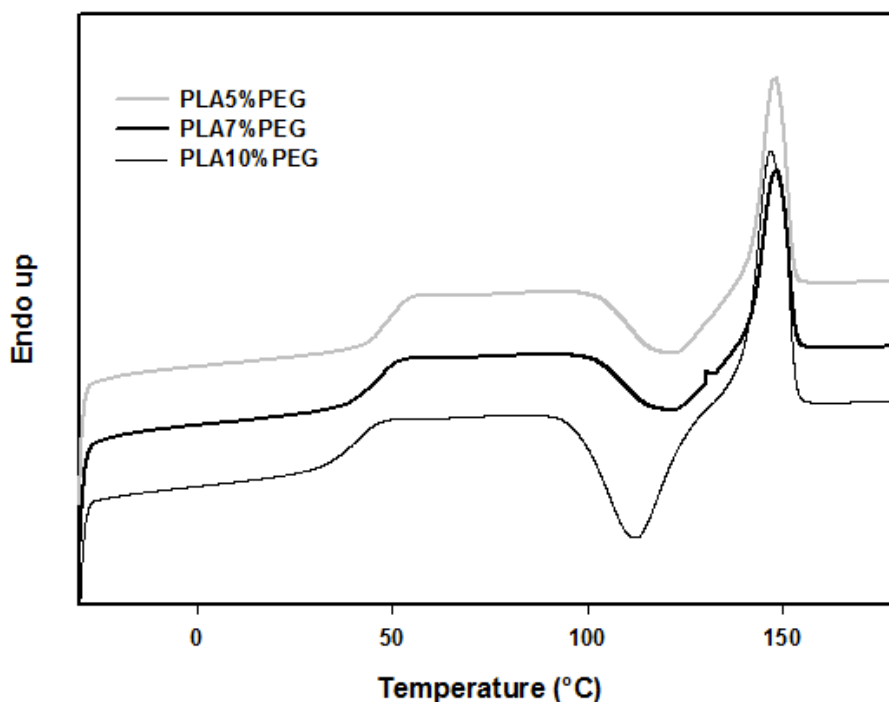


Figure 22. DSC traces of the neat and plasticized PLA obtained with a heating rate of 10°C/min

Table 10. Parameters obtained from second heating scan of DSC curves

Sample codes	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	-ΔH _c (J/g)	-ΔH _{cc} (J/g)	ΔH _m (J/g)	χ _c (%)	χ _{cc} (%)
PLA [22]	63	-	120	132	-	0.11	0.17	-	0.30
PLA5%PEG	58	-	121	148	-	14	13	-	30.6
PLA7%PEG	55	-	118	148	-	14	17	-	35.8
PLA10%PEG	51	-	112	146	-	24	23	-	56.1
PEG	-	40	-	64	164	-	164	83	-

DH_m^0 197 J/g for PEG and 93 J/g for PLA.

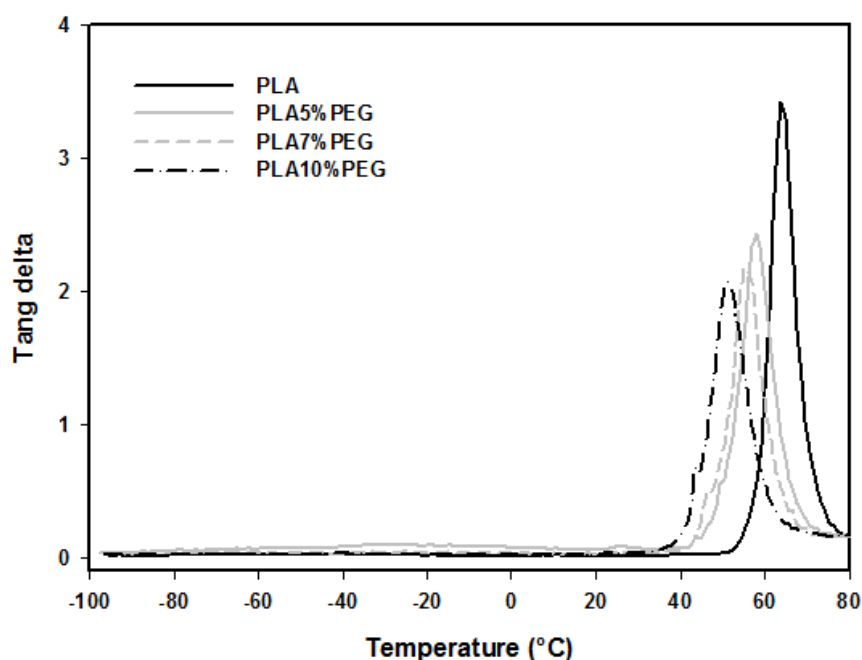


Figure 23. DMA curves of neat and plasticized PLA films

On the other hand, a small melting endothermic peak was observed prior to the major melting peaks, indicating that recrystallization occurs upon heating at 2°C/min (figure 24). Obviously, when the scan rate was slow, there was enough time for the thinner crystals to melt and then to recrystallize before giving a second endotherm at a higher temperature. In figure 25, the melting peak temperatures (T_m) and the cold crystallization peak temperatures (T_{cc}) are plotted against the amount of PEG relating to tow heating rates. The decrease of crystallization temperature with wt. % PEG was more significant at 2°C/min. The above finding leads us to propose that the crystal transformation is governed by the melt-recrystallization mechanism [21]. Nonetheless, PEG didn't crystallize during cooling and would not crystallize no longer during subsequent heating. The results suggest that PEG is miscible with the amorphous phase of PLA and it shows diluent effect to the crystallization of PLA-PEG films.

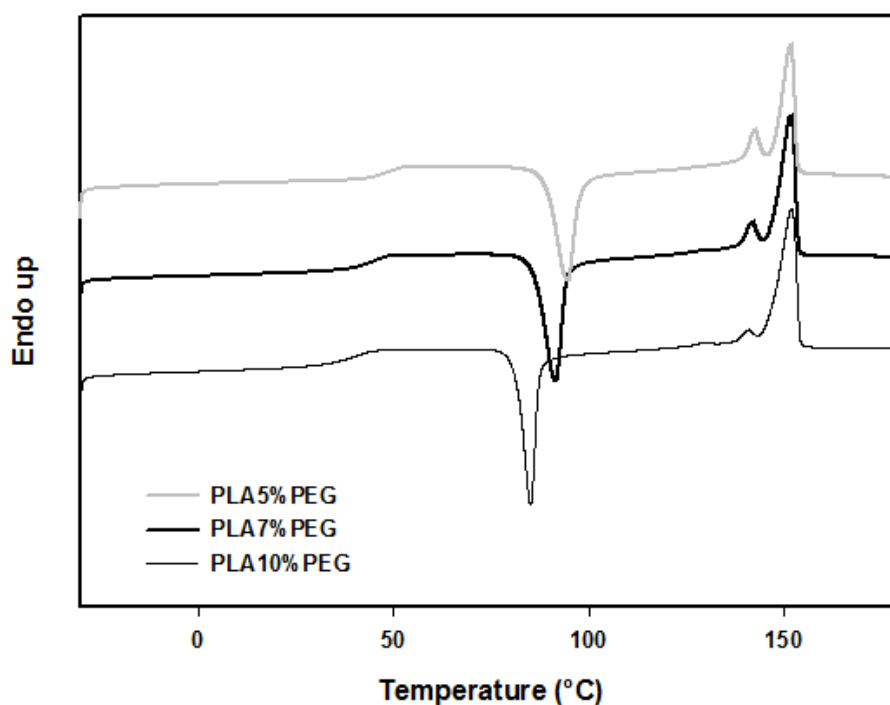


Figure 24. DSC traces of the neat and plasticized PLA obtained with a heating rate of 2°C/min

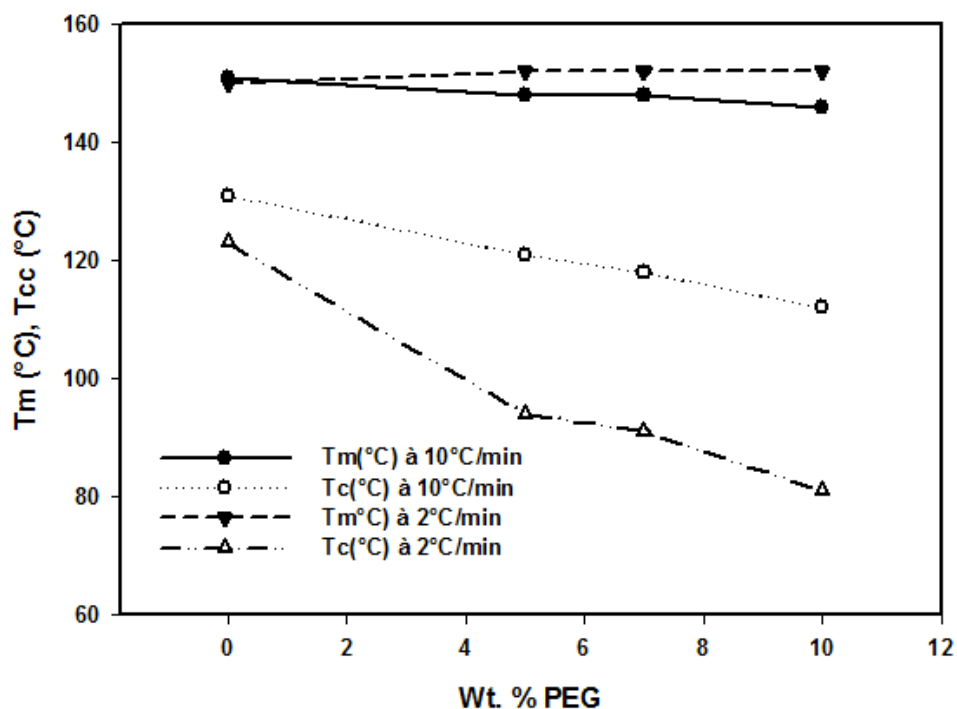


Figure 25. Evolution of the cold crystallization temperature T_{cc} and the melting temperature T_m of pure PLA and PLA-PEG sheets at different heating rates

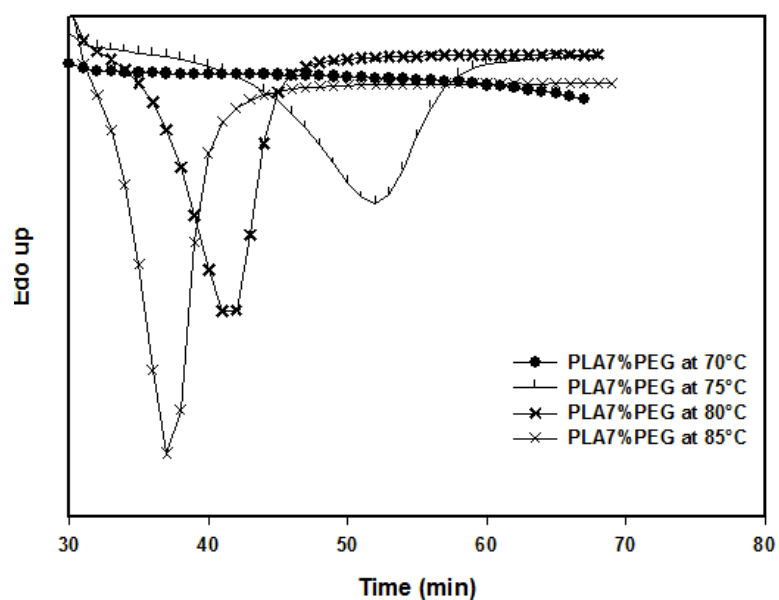
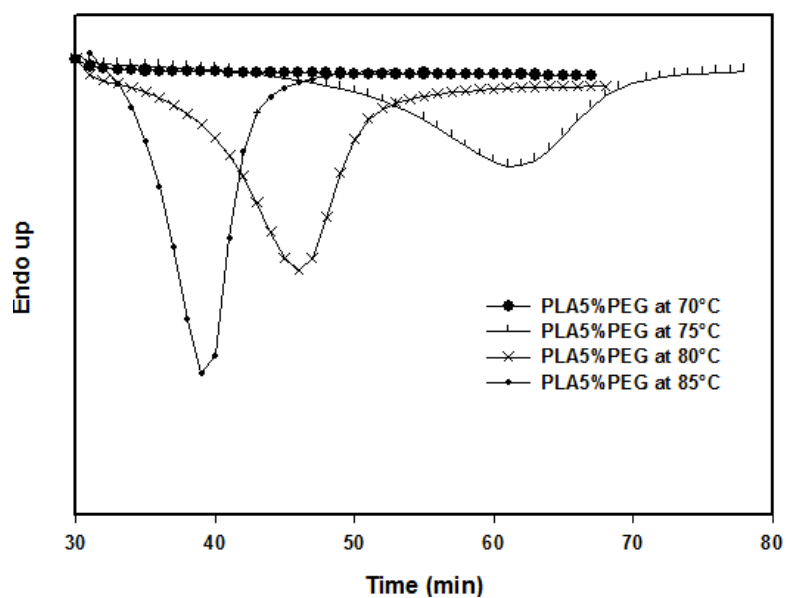
3.2 Crystallization kinetics:

Results from DSC analysis made in isothermal mode at different temperature are shown in [figure 26](#). The Avrami model was used to describe the evolution of relative crystallinity in plasticized PLA films.

$$\chi(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (10)$$

Where χ is the relative degree of crystallinity at time t , the exponent n is a mechanism constant with a value depending on the type of nucleation and the growth dimension, and the parameter k is a growth rate constant involving both nucleation and the growth rate parameters. The Avrami model makes two key assumptions: (i) a constant linear crystal growth rate and (ii) nucleation that is either instantaneous (athermal) or sporadic (thermal). We applied Avrami model to determine kinetic parameters as shown below in [figure 27](#). Concerning pure PLA sheets, which were already studied in previous work, crystallization behavior and spherulitic morphology of poly (lactic) films induced by casting process [22], they were found to crystallize at 115°C and to fit well Avrami model. Regarding PLA plasticized sheets, we found that Avrami model fit well into the curve of experimental crystallinity. Nevertheless, this finding doesn't concern the whole crystallization process; the beginning did not coincide with the model and this phenomenon was bigger with the percentage of PEG employed. Kinetics parameters obtained from isothermal cold crystallization experiments and Avrami analysis are mentioned below in [table 11](#).

Regardless of the temperature of cold crystallization used, the value of $t_{1/2}$ was found to drop with the increase of the amount of PEG. With 10 wt. % PEG added to PLA, the crystallization half-time of the polymer was reduced from 8 min and more to approximately 3.5 min; which indicates the increase of the crystallization growth rate of plasticized films. For a given wt. % of PEG present in the film, time of half crystallization decreases with T_c used. The K value was found to increase with isothermal temperature for films with 10 wt. % of PEG and to decrease with T_c for films with 5 and 7 wt. % of PEG. Nevertheless, plasticized films was found to have nice picks at 80°C, 75°C and 70°C respectively for PLA with 5, 7 and 10 wt. % of PEG. Regarding these picks of cold crystallization, the k value was found to decrease with the increase of PEG content and this gives an indication of the energy needed for the crystallization process. In fact, the value of $-\log(K)$ was heightened, and this signifies nucleation of PLA by the presence of PEG. The n values were at most around 3; which mean the formation of three-dimensional structures, namely spherulites, which can be instantaneously nucleated. According to literature [4], the nucleation type should mostly be homogenous nucleating for the neat PLA and heterogeneous nucleating for the plasticized PLA. Nonetheless, the values of n found were close to 3 for the isothermal crystallization of the neat [24] and plasticized PLA sheets, indicating that the crystallization mechanism of PLA was almost not affected in the presence of PEG. Thanks his nucleation role, PEG was found to enhance the primary nucleation at higher temperature.



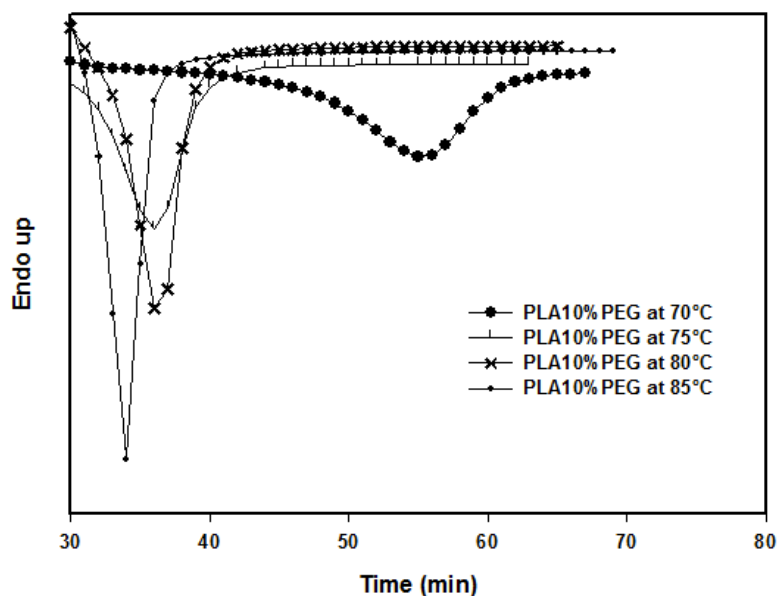
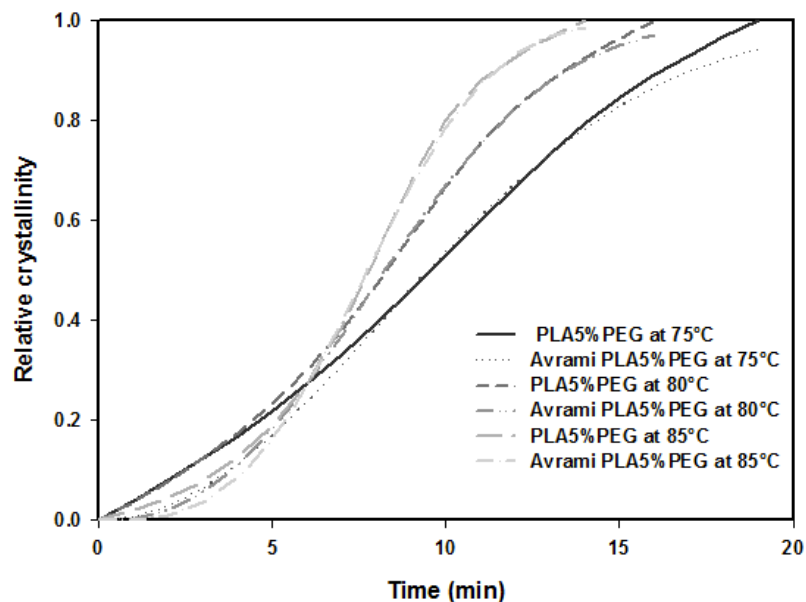


Figure 26. Isothermal DSC analysis of PLA-PEG films



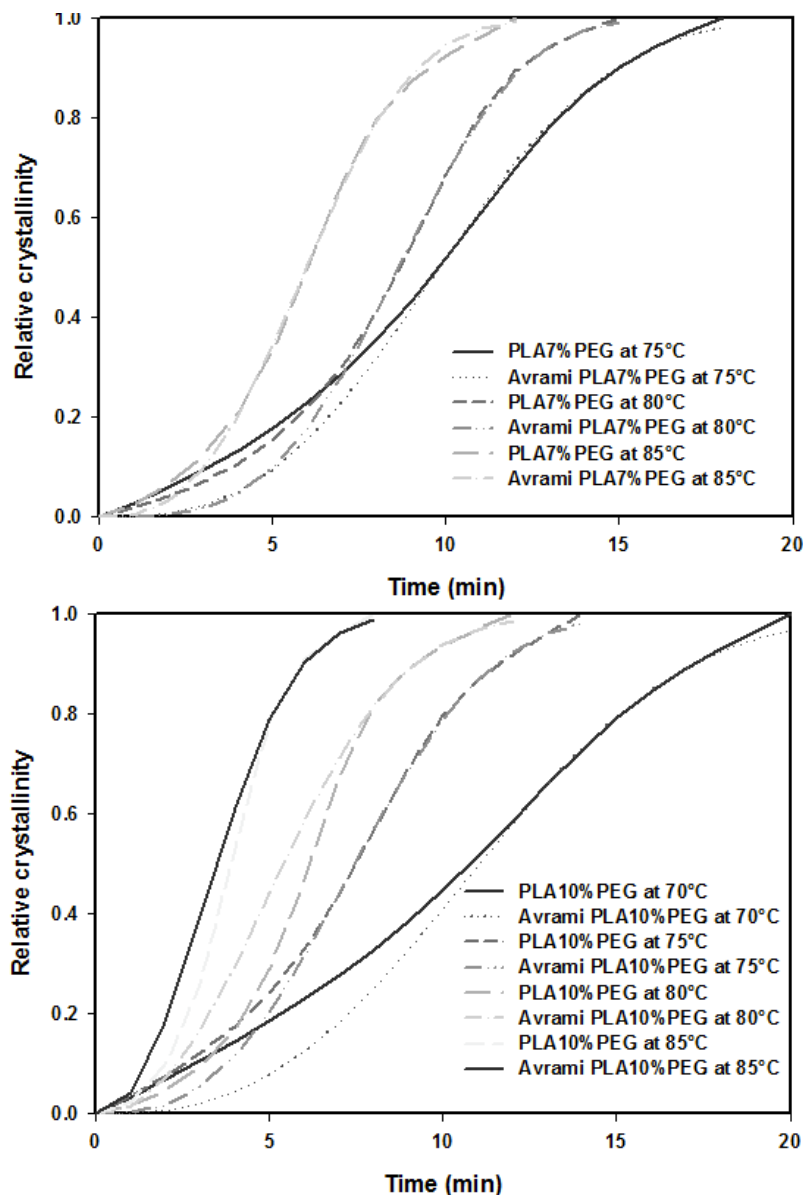


Figure 27. Plots of relative crystallinity of plasticized PLA films according to time

Table 11. Kinetics parameters obtained from isothermal cold crystallization experiments and Avrami analysis

Sample codes	T _c (°C)	n	K(min ⁻ⁿ)×10 ⁻³	t _{1/2} (min)	(t _{1/2}) ⁻¹ (min) ⁻¹
PLA [22]	115	2.41	6.87	8	0.14
	-	-	-	-	-
PLA5%PEG	75	2.04	7	9.48	0.10
	80	2.45	3.92	8.23	0.12
	85	3.11	1.18	7.73	0.13
	-	-	-	-	-
PLA7%PEG	75	2.88	0.95	9.80	0.10
	80	3.48	0.38	8.63	0.11
	85	2.80	4.70	5.96	0.17
	-	-	-	-	-
PLA10%PEG	70	2.70	1.03	11.05	0.09
	75	2.77	2.64	7.46	0.13
	80	2.27	15.06	5.40	0.18
	-	-	-	-	-
	85	2.22	43.47	3.48	0.29

3.3 Crystalline Morphology:

Investigations on the crystalline morphology by means of polarized optical microscopy were done in the same conditions as the isothermal DSC experiments. Crystalline morphology of PLA-PEG thin films generated at the end of crystallization process was different from that of pure PLA film as identified in figure 28. A population of finite and regular spherulites mostly present with a particular aspect was observed in plasticized films. Furthermore, the crystallization induction period was found to decrease due to the presence of crystalline nuclei. Germs in PLA films was taken about 20 min to appear (t₀); 12 min in films with 5 wt. % PEG and instantly come out in films with 7 wt. % and 10 wt. % of PEG.

Moreover, the exploration of the crystalline morphology evolution every second until the end of crystallization process provides us an interesting finding. In the **figure 29**, we compared the evolution of crystallization process of pure PLA and plasticized PLA with 10 wt. % of PEG. Firstly, for both systems studied germs appear progressively (**figure 29 a, 29 e**); we have a sporadic germination. Secondly, these structures tend to grow from a central point with spherical shape inducing the formation of spherulites (**figure 29 b, 29 c**). However, regarding PLA10%PEG film we observe the presence of two types of spherulites growing in the same time; some like Maltese cross, the others are finite crystallites. These latter look like those found at the end of crystallization of pure PLA [22] after approximately two hours of isothermal crystallization. In this case, finite spherulites are predominant with a coarse facet, nucleating rapidly and very close together (**figure 29 f, 29 g**). The POM micrographs obtained at the end of the crystallization (**figure 29d and 29 h**) are not similar; due to the presence of PEG, spherulites had neither the same shape, nor the same evolving strategy. Obviously, the presence of the plasticizer led to the development of a population of finite spherulites but preserve the same germination mechanism of the polymer. In addition, the crystallization process of plasticized films was more rapid than that of pure PLA thin film. In fact, the hole isothermal crystallization process at 115°C by means of POM was found to take few minutes for PLA-PEG thin films compared to few hours for pure PLA thin films. This finding leads us to propose that PEG were trapped in the intraspherulitic region of the polymer accelerating his crystallization growth rate.

Moreover, we have analysed the experimental results obtained in POM by ImageJ software. In **table 12**, we reported the evolution of the main characteristics of all spherulites existing in the sample next to wt. % of plasticizer present in films. Exploration of the crystalline morphology reveals changes in kinetic parameters. Obviously, PLA-PEG thin films have the highest growth rate and spherulites are denser compared to pure PLA film. On the other hand, the rate of germination grows up considerably with PEG. The mechanism of plasticization was essentially highlighted by the variation of the overall crystallization rate; which can be assigned to the combined effects of changes in the rate of nucleation and in the crystal growth rate process.

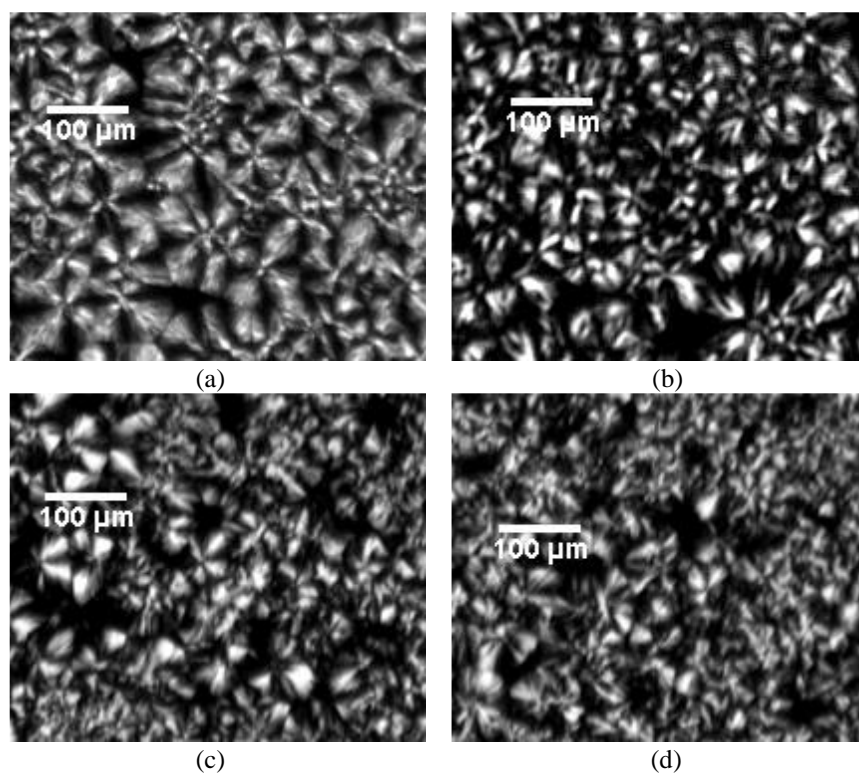


Figure 28. Crystalline morphology of pure PLA: (a) and plasticized PLA: (b) PLA5%PEG (c) PLA7%PEG and (d) PLA10%PEG at the end of crystallization process

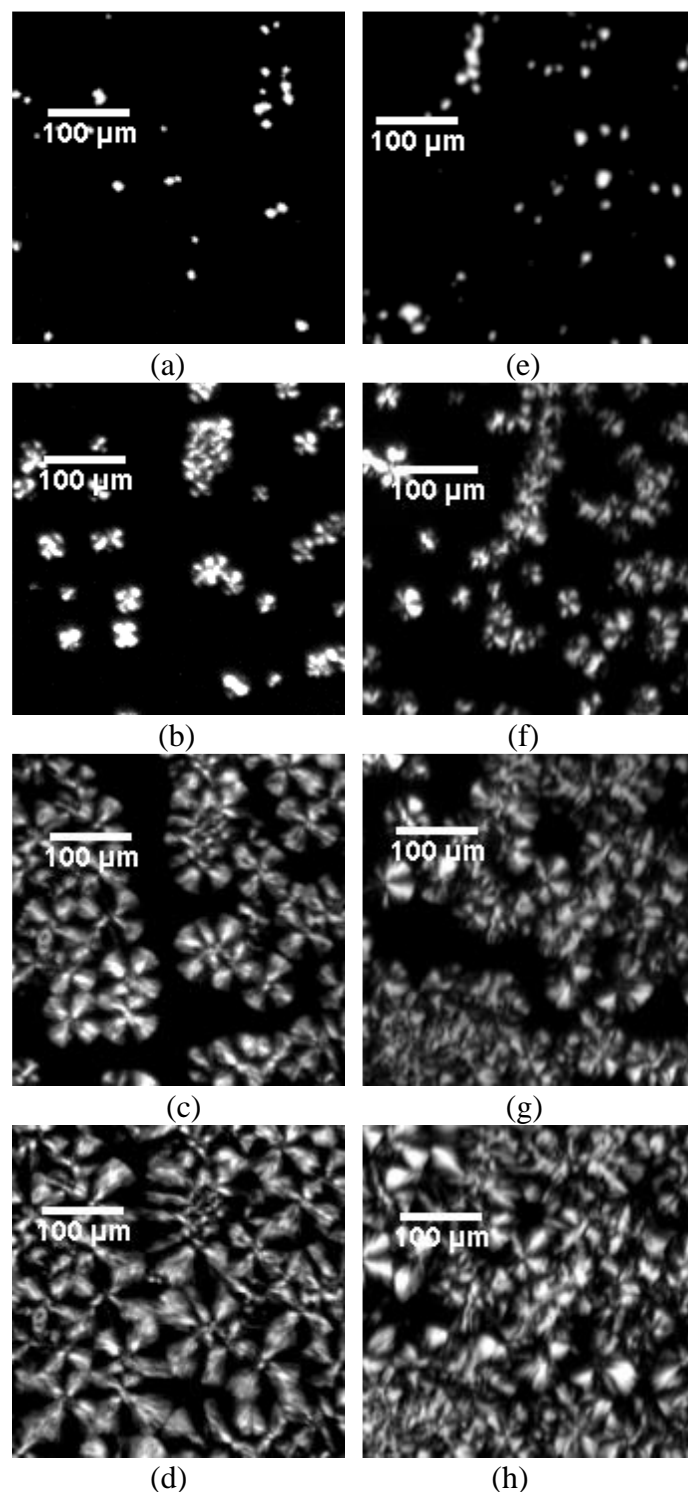


Figure 29. POM micrographs of pure PLA film at: (a) germination, (b) and (c) growth, (d) end of crystallization; and PLA10%PEG film at: (e) germination, (f) and (g) growth, (h) end of crystallization

Table 12. Crystallographic parameters obtained from the analysis of the POM micrographs

Materials	Count	r^* (μm)	\emptyset (μm)	G_0 (min ⁻¹)	G (μm/min)	d (mm ⁻³) × 10 ²
PLA [22]	1202	3.5	54	24.50	0.35	208.68
PLA5%PEG	1400	6.9	50	338.8	0.63	243.05
PLA7%PEG	1472	6.3	36	402.6	0.77	255.55
PLA10%PEG	1580	5.4	33	520.7	0.87	274.30

Count: number of spherulites; r^* : major germs radius; \emptyset : major diameter of spherulites; G_0 : germination rate; G: growth rate; d : nucleation density calibrated by the volume of measured area in the POM.

3.4 Mechanical properties:

Generally, mechanical properties of materials are greatly influenced by crystallization rate. At large, the increase of elongation at break in polymer materials was attributed to the decrease of crystallinity, which also accounted for the reduction in the young's modulus. However, in this work PLA-PEG materials showed another behavior. We have studied the evolution of mechanical characteristics of PLA with wt. % PEG using tensile test. According to table 13, plasticized PLA films have lower modulus compared with pure PLA. Evidently, the decrease in rigidity provides a better process ability of these materials. This behavior could be explained by the reduction of the macromolecular chains cohesion when the plasticizer penetrates through the polymer matrix. In addition, the elongation at break of PLA films strongly increased with the addition of PEG, showing an important enhancement in blends ductility that was well correlated with the decrease in Tg observed in DSC curves.

Table 13. Mechanical characteristics of pure PLA and PLA-PEG materials

Materials	E (MPa)	σ_{se} (MPa)	A_r (%)
PLA	1988	71	6
PLA5%PEG	1783	68	12
PLA7%PEG	1514	45	25
PLA10%PEG	1189	34	47

Tensile modulus (E), stress with the threshold of flow (σ_{se}), strain at fracture (A_r)

III. Conclusion

In this work we studied casting film process-structure relationships of PLA-PEG films by several methods. Hence we make conclusions concerning process-molecular properties, thermal and mechanical properties, crystallization kinetics evolution and crystalline morphology.

Processing parameters were set in order to reduce the thermal degradation of the studied materials while maintaining a high quality of films. Hence, effects of these processing conditions on the thermal stability of PLA sheets were investigated using several experiments and measurements. The presence of PEG as plasticizer was found to reduce major extrusion defects even at high shearing rate. PEG has decreased the Mw and extended the molecular mass distribution. Subsequently, these plasticized materials with lower entanglement density could be well processed at high shearing rates.

Study on the crystallization behavior of PLA sheets showed that plasticized materials display cold crystallization peaks unlike pure PLA; as well the crystallization rate of PLA was considerably enhanced by addition of PEG maintaining melting temperature unchanged. The results suggest that PEG is miscible with the amorphous phase of PLA and it shows diluent effect to the crystallization of PLA-PEG materials; thus, the crystal phase still perfect. Indeed, the elongation at break of PLA sheets strongly increased with the addition of PEG, showing an important enhancement in blends ductility that was well correlated with the decrease in Tg observed in DSC curves.

As far as the plasticized materials was concerned, unlike for virgin PLA, Avrami model doesn't fit well the whole crystallization process; in fact the beginning did not coincide with the model and this phenomenon was amplified with the percentage of PEG employed. This finding suggests a change in nucleation kinetics of PLA-PEG sheets. Similarly, the crystallization half time of the polymer was reduced with wt. % PEG and this signifies nucleation of PLA by the presence of PEG. Although, the crystallization mechanism of PLA was almost not affected in the presence of PEG.

Furthermore, the crystallization induction period was found to decrease due to the presence of crystalline nuclei. Spherulites shape has decreased nucleating rapidly and close together. Obviously, the presence of the plasticizer led to the development of a population of finite spherulites but preserve the same germination mechanism of the polymer. In addition, the crystallization process of plasticized films was more rapid than that of pure PLA thin film. The mechanism of plasticization was essentially highlighted by the variation of the overall crystallization rate; which can be assigned to the combined effects of the rate of nucleation and the crystal growth rate process.

IV. References

- [1] L.-T. Lim, R. Aurasb, M. Rubino, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 820 (2008).
- [2] L.-T. Lim, Kevin Cink, Tim Vanyo, *Poly(lacticacid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, Wiley, New Jersey, **69** (2010).
- [3] K. MadhavanNampoothiri, N. Rajendran Nair, R. PappyJhon, *Bioresour. Technol.*, **101**, 8493 (2010).
- [4] H. Xiao, W. Lu, J.-T. Yeh, *J. App. Polym. Sci.*, **113**, 112 (2009).
- [5] L. Yang, X. Chen, X. Jing, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1923 (2008).
- [6] RG. Sinclair, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **A33**, 585 (1996).
- [7] S. Jacobsen ,HG.Fritz, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1303 (1999).
- [8] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**,1731 (2003).
- [9] N. Ljungberg, T. Andersson, B. Wesslen, *J. App. Polym. Sci.*, **88**, 3239 (2003).
- [10] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, 421(2012).
- [11] N. Burgos, V. P. Martino, A. Jiménez ,*Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 651 (2013).
- [12] I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, *Polymer.*, **47**, 4676 (2006).
- [13] Z. Kulinski, E. Piorowska, K. Gadzinowska, M. Stasiak, *Biomacromolecules*, **7**, 2128 (2006).
- [14] N. Ljungberg, B. Wesslén, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1227 (2002).
- [15] H. Li, MA. Huneault, *Nucleation and crystallization of PLA*, ANTEC (2007) proceedings of the 65th SPE AnnualConference, 2615.
- [16] S. Liparoti, R. Adami, E. Reverchon, *J. Supercrit. Fluids.*, **72**, 46 (2012).
- [17] K. S. Kang, S. II Lee, T. J. Lee, R. Narayan, B. Y. Shin, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 3 (2008).
- [18] J. J. Cho ho, MC. Heuzey, A. Begin, PJ. Carreau, *J. Food. Eng.*, **74**(4), 500 (2006).
- [19] V. Taubner, R. Shishoo, *J. Appl. Polym. Sci.*; **79**, 2128 (2001).
- [20] H. Uematsu, S. Tanoue, Y. Iemoto, M. Sugimoto, T. Taniguchi, K. Koyama, *Int. Polym. Process.*, **27**, 4, 434 (2012).

- [21] T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, M. Matsuda, *Macromolecules*, **40**, 9463 (2007).
- [22] H. Houichi, A. Maazouz, B. Elleuch, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 8, 1881 (2015).

Conclusions générales

L'acide poly (lactique) PLA est utilisé notamment dans les secteurs de l'emballage et du textile, avec des tonnages annuels importants. Cependant, il existe des limitations à son utilisation, telles que sa tenue à l'eau, sa résilience et sa mise en œuvre qui restent améliorables afin d'élargir le domaine d'application de ce bio-polymère et de répondre à des cahiers des charges plus exigeants. Par conséquent, les travaux de recherche réalisés dans le cadre de cette cotutelle de thèse visent à sonder les mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la mise en œuvre du PLA par le procédé extrusion film. Le [chapitre 1](#) de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique qui vise en particulier à identifier les différents développements réalisés autour de la formulation et de la mise en œuvre du PLA et des propriétés du matériau final qui en résultent.

La cristallisation du PLA reste un sujet particulièrement riche d'un point de vue fondamental. Ainsi, comprendre le comportement de cristallisation lors du procédé d'extrusion film est particulièrement crucial pour le contrôle des propriétés finales du PLA pure et plastifié. Dans le [chapitre 2](#), une nouvelle approche expérimentale basée sur l'utilisation de la microscopie optique polarisée (POM) et les techniques d'analyse d'image a été mise en place avec succès. Elle nous a permis d'élucider le processus de cristallisation et le développement de la morphologie sphérulitique du PLA induite par la mise en œuvre ainsi que l'effet de l'étirage à chaud sur les propriétés thermiques de ce biopolymère. Des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) en modes iso et anisotherme ont été réalisées. Nous avons montré que l'étirage à chaud augmente les propriétés thermiques du PLA pure à savoir, la température de cristallisation (T_c), la température de fusion (T_m), l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c), l'enthalpie de fusion (ΔH_m) et le taux de cristallinité à chaud (χ_{cc}); exception faite pour la température de transition vitreuse (T_g) qui a diminué de 63 à 56 °C, respectivement pour les feuilles (PLA60) et les films minces (PLA120) de PLA. Les résultats de la DSC en mode isotherme ont montré deux cinétiques de cristallisation distinctes pour le PLA60 et le PLA120.

Par ailleurs, la modélisation de l'évolution de la cristallinité relative en utilisant les modèles d'Avrami et de Hoffman nous a permis d'élucider l'effet de l'étirage à chaud sur le comportement cristallin des matériaux étirés. Nous avons montré que la cinétique de cristallisation des films minces ne satisfait pas le modèle d'Avrami, démontrant que plus d'étirement peut modifier la cinétique de cristallisation des films. En effet, lorsque la vitesse d'étirage à chaud est multipliée par deux, la constante d'Avrami, n , et le taux de croissance, G , sont réduits à la moitié. Une étude comparative a été réalisée entre le PLA pure et les matériaux étirés à l'aide du modèle de Hoffman. On a montré qu'à un taux d'étirage $DR=5167$, le taux de croissance atteint son maximum et le taux de cristallisation augmente de façon exponentielle. En effet, les études réalisées par microscopie optique polarisée (POM) ont démontré un comportement particulier de la croissance sphérulitique pour les films minces. L'existence de deux populations de sphérulites et de deux mécanismes de nucléation a été identifiée. Basé sur le modèle de Hoffman, le mécanisme de croissance des films minces a été attribué à une transition selon le régime II – III induite par l'orientation des chaînes intermoléculaires. En outre, les analyses de diffraction des rayons x ont révélé la présence de formes cristallines α et α' dans les films minces, et seulement la forme α pour les feuilles de PLA.

Dans le [chapitre 3](#) ces études fondamentales ont été développées à la plastification du PLA par l'addition de faible proportion de polyéthylène glycol ou PEG, afin de renforcer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques des films biopolymères étirés à chaud. Les conditions de mise en œuvre ont été optimisées et leurs effets sur la stabilité thermique des feuilles de PLA ont été étudiés. On a montré que le PLA a développé de nombreux défauts d'extrusion qui se sont amplifiés avec le taux de cisaillement dans l'extrudeuse. De même, la viscosité intrinsèque du PLA pure a diminué après sa mise en œuvre par le procédé extrusion film. Remarquablement, l'optimisation de la formulation PLA/PEG a permis de réduire ces défauts d'extrusion même à des taux de cisaillement élevés. Le PEG, utilisé comme plastifiant, a diminué la masse moléculaire moyenne en poids (M_w) et a étendu la distribution de masses moléculaires. Par la suite, ces matériaux plastifiés à faible densité d'enchevêtrement ont pu être extrudés à des vitesses de cisaillement élevées indispensables pour assurer une bonne qualité de dispersion du plastifiant dans la matrice du polymère fondue.

Par la suite, l'étude du comportement de cristallisation des feuilles de PLA a montré que les matériaux plastifiés présentent des pics de cristallisation froide contrairement au PLA pure ; ainsi le taux de cristallisation du PLA a été considérablement renforcé par l'ajout de PEG. Les résultats montrent que le PEG est miscible avec la phase amorphe du PLA, ayant un effet diluant pour la cristallisation des mélanges PLA/PEG ; ainsi, la phase cristalline reste parfaite. L'amélioration de la cristallinité tout en maintenant la température de fusion permettra d'élargir les conditions de transformation et le domaine d'application de ce biopolymère. D'autre part, l'allongement à la rupture de feuilles de PLA a fortement augmenté avec l'ajout de PEG, montrant ainsi une amélioration importante de la ductilité des mélanges. Ce résultat est en bonne corrélation avec la diminution de la Tg obtenue en DSC.

Concernant les matériaux plastifiés, contrairement au PLA vierge, le modèle d'Avrami ne décrit pas entièrement le processus de cristallisation ; en fait le début ne coïncidait pas avec le modèle et ce phénomène a été amplifié avec le pourcentage de PEG. De même, le temps de demi-cristallisation du polymère a été réduit avec le wt% de PEG et cela signifie la nucléation du PLA en présence de PEG. Pour un pourcentage donné de PEG présent dans le film de PLA, le temps de demi-cristallisation diminue avec la température. Cependant, l'ajout de PEG n'a pas affecté le mécanisme de nucléation du PLA.

La période d'induction de cristallisation a diminué en présence de l'agent nucléant, le PEG. La morphologie de sphérulites était réduite et empaquetée d'une nouvelle façon. La présence de plastifiant a conduit au développement d'une population de fines sphérulites tout en conservant le même mécanisme de nucléation du polymère. En outre, la cinétique de cristallisation des films plastifiés a été plus rapide que celui du PLA pure. Le mécanisme de la "plastification" a été essentiellement marqué par la variation du taux global de cristallisation ; qui peut être attribué aux effets combinés de la vitesse de nucléation et du processus de croissance des cristaux.

Finalement, nous avons montré que l'addition du PEG et la maîtrise du couple formulation/conditions de mise en œuvre permettent d'élaborer par le procédé d'extrusion film, des nouveaux matériaux ayant des structures et des propriétés mécaniques contrôlées.

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2016
Institut national des sciences appliquées de Lyon

105

Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure-procédé

Résumé

Cette thèse présente une contribution originale à la compréhension et la maîtrise des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les différents développements réalisés autour du PLA. Dans le chapitre 2, nous avons étudié le processus de cristallisation et la morphologie sphérulitique du PLA induite par le procédé d'extrusion film ainsi que l'effet de l'étirage à chaud sur les propriétés thermique du PLA. Dans le chapitre 3, le poly (éthylène glycol) a été utilisé pour améliorer la mise en oeuvre, la flexibilité et la ductilité des films de PLA. Aussi, la morphologie cristalline a été étudiée à l'aide de POM. En outre, nous avons montré que le taux de cristallisation du PLA plastifié a également contrôlé ses propriétés viscoélastiques et ses performances mécaniques finales.

Mots-Clés: extrusion film - PLA - cinétique de cristallisation – plastifiant - morphologie shpérulitique - comportement viscoélastique

Study of poly (lactic acid) casting film process: structure-process relationship

Abstract

This thesis presents an original contribution to the understanding of physico-chemical mechanisms that control poly (lactic acid) casting film process. Firstly, A novel way using a polarized optical microscopy and statistical image analysis techniques for direct investigation of the crystallization kinetics and spherulitic morphology of poly (lactic acid) induced by casting process has been proposed as well as the effect of drawing in thermal properties of PLA. Secondly, poly (ethylene glycol) was used to improve process ability, flexibility and ductility of PLA casting films. Overall, we found that the crystallization rate of plasticized PLA has controlled its viscoelastic properties and final mechanical performance.

Mots-Clés: PLA - casting film process – processability - crystallization behavior



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : HOUICHI épouse MANI

DATE de SOUTENANCE : 25 mars 2016

Prénoms : Hikmet

TITRE : Etude de la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film : relation structure-procédé

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSEI023

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux polymères et composites

RESUME : Cette thèse présente une contribution originale à la compréhension et la maîtrise des mécanismes physico-chimiques qui contrôlent la mise en œuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les différents développements réalisés autour du PLA. Dans le chapitre 2, nous avons étudié le processus de cristallisation et la morphologie sphérolitique du PLA induite par le procédé d'extrusion film ainsi que l'effet de l'étirage à chaud sur les propriétés thermiques du PLA. Dans le chapitre 3, le poly (éthylène glycol) a été utilisé pour améliorer la mise en œuvre, la flexibilité et la ductilité des films de PLA. Aussi, la morphologie cristalline a été étudiée à l'aide de POM. En outre, nous avons montré que le taux de cristallisation du PLA plastifié a également contrôlé ses propriétés viscoélastiques et ses performances mécaniques finales.

MOTS-CLÉS : Extrusion film - PLA - cinétique de cristallisation – plastifiant - morphologie sphérolitique - comportement viscoélastique

Laboratoire (s) de recherche : Ingénierie des Matériaux Polymères (UMR 5223)/LMM

Directeur de thèse: Pr. Abderrahim MAAZOUZ

Président de jury :

Composition du jury : Pr. Abderrahim MAAZOUZ, Pr. Mohamed TAHA, Pr. Philippe CASSAGNAU, Pr. Boubaker ELLEUCH, Pr. Mohamed JAZIRI, et Pr. Souahir ABID.

Hikmet HOUICHI

Thèse en matériaux polymères et composites / 2016
Institut national des sciences appliquées de Lyon

107