

N° d'ordre : .....FS / UMBB / 2023

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة أمجد بوقرة بومرداس  
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



**Faculté des Sciences - Département de Chimie**

**Domaine : Science de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Organique**

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

**SAMET Lamia-Imene**

**Thème**

**Elaboration et caractérisation d'un bioplastique à base  
d'un mélange d'amidon et de poly (acide lactique)**

Le 20 Juillet 2023

**Devant les membres de jury :**

Pr. DEHAK Karima	Professeur	FS-UMBB	Présidente
Dr. GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Examinatrice
Dr. TIMHADJELT Lamia	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Promotrice
/	-----/-----	-----/-----	Co-Promoteur

**Année universitaire : 2022 /2023**

# **Remerciement**

## *Remerciement*

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à Dieu le tout puissant et le miséricordieux ainsi qu'à plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires du département de chimie, faculté des sciences (FS), université de Boumerdes (UMBB).

D'abord je voudrais adresser ma reconnaissance à Mlle **Dr. TIMHADJELT Lamia**, maître de conférences B, à l'université (UMBB) de Boumerdes pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils qui ont contribué à réaliser ce travail.

Je remercie également les membres de jury, la présidente le **Professeur DEHAK K.** et l'examinatrice le **Dr. GUEMMOUR H.**, maître de conférence A, d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

J'exprime également ma profonde gratitude à toute l'équipe pédagogique et les intervenants professionnels responsables de ma formation théorique et pratique.

Mes remerciements vont aussi à tous le corps enseignant du département de chimie.

Enfin je tiens à cœur à remercier mes chers parents, frères et sœur et toutes personnes qui m'ont soutenue proches et amis.

A tous ceux que je n'ai pas pu citer, qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements et ma profonde gratitude.

# Dédicace

### *Dédicace*

*Je dédie cet humble travail à mes très chers parents, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai, vous remercier comme il se doit pour votre affection, votre bienveillance et votre présence à mes côtés ; vous êtes ma source de force à mes différents obstacles, un grand merci à vous et que dieu vous garde à moi. Je dédie ce travail aussi à ma famille Samet et Zitouni.*

*A mes chers frères et sœur Mounir, Feriel et Wassim sans oublier ma famille maternelle et paternelle et grand hommage à mes défunts grands parents, qu'ils soient au paradis, Samet Ali, Faoussi Hanifa et Boudali Baya et que dieu me garde mon grand père maternelle Zitouni abdelkader.*

*Mes pensées vont particulièrement à mon oncle Samet Mohamed que je lui dois mon profond respect sans oublier Madame Lourghrieb.*

*A tous mes amis de Master 2 chimie organique et toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de mon travail.*

*Enfin, un hommage au Docteur Mazidi Abdelkader que je prie dieu pour le salut de son âme et que puisse dieu le tout puissant lui accorder sa sainte miséricorde.*

LAMIA

# Résumé

### Résumé

Les biopolymères sont des matériaux très utilisés dans notre quotidien. On les retrouve dans différents domaines comme l'agriculture, le médical et dans des applications industrielles.

Les bioplastiques biodégradables constituent une alternative pour remplacer les plastiques d'origine fossile. L'intérêt est de pallier les inconvénients engendrés par ces derniers comme le coût élevé, la raréfaction du pétrole comme ressource et la pollution par leurs déchets. Notre travail porte sur l'élaboration de films bioplastiques à base d'un mélange de biopolymères : l'amidon thermoplastique (TPS), obtenu par plastification externe à l'aide du glycérol et de l'acide citrique, et l'acide (polylactique) (PLA). Le but de ce mélange est l'obtention d'un bioplastique avec des propriétés intéressantes ; c'est ainsi qu'on associe le PLA qui a des propriétés mécaniques élevées, au TPS à base d'amidon de coût bas et de propriétés complémentaires.

Tout d'abord, l'amidon thermoplastique (TPS) a été mélangé avec le poly acide lactique (PLA) dans une proportion 50%:50% par un processus de films bicouches, obtenus par la méthode de "casting". Cependant, vu l'immiscibilité du mélange (TPS/PLA), la compatibilité entre les deux polymères a été étudiée pour être améliorée par l'ajout de compatibilisants comme l'acide citrique, le Tween80, le sorbitol, le PVA et le PEG.

Différentes techniques d'analyse ont été utilisées pour la caractérisation des films obtenus : la spectroscopie infrarouge (FT-IR), les analyses thermiques (DSC, ATG), les tests mécaniques (essais de traction) et les analyses morphologiques (MEB).

Les résultats obtenus ont montré une certaine amélioration dans la compatibilité. En effet, en plus de l'estérification par l'acide citrique du TPS, des interactions interfaciales entre le TPS et PLA ont été suggérées par l'ajout du PVA et le PEG qui ont montré une amélioration dans les propriétés thermiques contre une amélioration des propriétés thermiques apportée par la compatibilité avec le sorbitol.

**Mots clés:** Biopolymères, mélange, Amidon thermoplastique, Poly acide lactique, Films bicouches, Compatibilité, Propriétés thermique, Propriétés mécanique.

### Abstract

Biopolymers are materials widely used in our everyday lives. They can be found in many different fields, including agriculture, medicine and industrial applications.

Biodegradable bioplastics are an alternative to fossil-based plastics. The aim is to overcome the disadvantages of fossil-based plastics, such as their high cost, the scarcity of oil as a resource and the pollution caused by their waste. Our work focuses on the development of bioplastic films based on a blend of biopolymers: thermoplastic starch (TPS), obtained by external plasticization using starch glycerol and citric acid, and (polylactic) acid (PLA). The aim of this mixture is to obtain a bioplastic with interesting properties; thus PLA, which has high mechanical properties, is combined with the starch-based TPS, which has low cost and complementary properties.

Firstly, thermoplastic starch (TPS) was blended with poly lactic acid (PLA) in a 50%:50% ratio by a bilayer film process, obtained by the "casting" method. However, given the immiscibility of the blend (TPS/PLA), the compatibility between the two polymers was studied to be improved by adding compatibilizers such as citric acid, Tween80, sorbitol, PVA and PEG.

Various analytical techniques were used to characterize the films obtained: infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analyses (DSC, ATG), mechanical tests (tensile tests) and morphological analyses (MEB).

The results obtained showed a certain improvement in compatibility. In fact, in addition to the esterification of TPS with citric acid, interfacial interactions between TPS and PLA were suggested by the addition of PVA and PEG, which showed an improvement in thermal properties, against an improvement in thermal properties brought about by compatibility with sorbitol.

**Key words:** Biopolymers, blend, Thermoplastic starch, Poly lactic acid, Bilayer films, Compatibility, Thermal properties, Mechanical properties.

## الملخص

البوليمرات الحيوية هي مواد تستخدم على نطاق واسع في حياتنا اليومية, توجد في مجالات مختلفة مثل الزراعة و الطب و التطبيقات الصناعية.

البلاستيك الحيوي القابل للتحلل هو بديل لاستبدال البلاستيك من اصل احفوري. الفائدة هي التغلب على العيوب الناتجة عن هذه الاخيرة مثل التكلفة العالية و ندرة النفط كمورد و التلوث الناتج عن نفاياتها. يركز عملنا على تطوير رقائق بلاستيكية حيوية تعتمد على مزيج من البوليمرات الحيوية : TPS , يتم الحصول عليه عن طريق التدلين الخارجي باستخدام الجليسرول و حمض الستريك (CA) , وحمض البولي لاكتيك (PLA). الغرض من هذا الخليط هو حصول على بلاستيك حيوي بخصائص مثيرة للاهتمام. هذه هي الطريقة التي يرتبط بها PLA, الذي يتمتع بخصائص ميكانيكية عالية, ب TPS بناء على النشا منخفض التكلفة و خصائص التكميلية.

اولا, تم خلط TPS مع حمض اللاكتيك البولي PLA بنسبة 50%:50% بواسطة عملية الطبقة الثنائية, تم الحصول عليها بطريقة "الصب". و مع ذلك , نظرا لعدم امتزاج الخليط (TPS/PLA), فقد تمت دراسة التوافق بين البوليمرين من خلال اضافة مواد التوافق مثل حمض الستريك CA , PVA, sorbitol , Tween80 و PEG.

تم استخدام تقنيات تحليل مختلفة لتوصيف الرقائق التي تم الحصول عليها : التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء FT-IR , التحليلات الحرارية (DSC,ATG) , الاختبارات الميكانيكية (اختبارات الشد) و التحليلات المرفولوجية MEB. اظهرت النتائج التي تم الحصول عليها بعض التحسن في التوافق. في الواقع , بالاضافة الى استرة حمض الستريك ل TPS , تم اقتراح التفاعلات البينية بين PLA و TPS من خلال اضافة PVA و PEG والتي اظهرت تحسنا في الخصائص الحرارية مقابل sorbitol.

**الكلمات المفتاحية :** البوليمرات الحيوية , الخليط , TPS , عديد حمض اللاكتيك , رقائق ثنائية الطبقة , التوافق , الخواص الحرارية , الخواص الميكانيكية .

# **Sommaire**

## Sommaire

Remerciement.....	i
Dédicace .....	ii
Résumé .....	iii
Sommaire.....	vi
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux .....	xiii
Liste des abréviations et symboles .....	xiv
Introduction générale.....	1

### Chapitre I : Partie bibliographique

I- Introduction.....	4
I.1- Les polymères .....	4
I.2- Les biopolymères .....	5
I.2.1- Généralités .....	5
I.2.2- Propriétés des biopolymères .....	5
I.2.2.1- Biodégradabilité .....	5
I.2.2.2- Perméabilité à la vapeur d'eau .....	6
I.2.2.3- Biocompatibilité et biorésorbabilité .....	6
I.2.2.4- Propriétés chimiques .....	7
I.2.3- Type de biopolymères.....	8
I.2.4- Applications des biopolymères.....	9
I.2.4.1- Applications médicales .....	9
I.2.4.2- Emballage.....	10
I.2.4.3- Applications agricoles.....	11
I.3- Les bioplastiques.....	12
I.3.1- Données sur le marché des bioplastiques.....	13
I.3.2- Avantages et inconvénients des bioplastiques .....	15
Avantages .....	15
Inconvénients.....	15
I.4- Amidon .....	16

---

I.4.1- Généralités .....	16
I.4.2- Structure de l'amidon.....	16
I.4.2.1- L'amylose.....	16
I.4.2.2- L'amylopectine .....	17
I.4.3- Structure granulaire de l'amidon .....	17
I.4.4- Propriétés de l'amidon .....	19
I.4.4.1- Propriétés physiques.....	19
I.4.4.2- Propriétés chimiques .....	19
I.4.4.3- Propriétés hydrothermiques .....	20
I.4.4.3.1- La sorption .....	20
1.4.4.3.2- La gélatinisation .....	20
1.4.4.3.3- La rétrogradation .....	20
I.4.5- Utilisation de l'amidon dans l'industrie.....	20
I.5- L'amidon thermoplastique (TPS) .....	22
I.5.1- Plastification de l'amidon .....	22
I.5.1.1- Plastification interne de l'amidon .....	23
I.5.1.2- Plastification physique (externe) de l'amidon .....	23
I.5.2- Les procédés de transformations.....	24
I.5.2.1- L'extrusion.....	24
I.5.2.2- Le casting .....	24
I.5.3- Propriétés de l'amidon thermoplastique.....	25
I.5.3.1- Propriétés mécaniques.....	25
I.6- Poly acide lactique (PLA).....	26
I.6.1- Généralités .....	26
I.6.2- Structure du PLA .....	26
I.6.3- Propriétés du PLA.....	27
I.6.3.1- Propriétés physiques et chimiques du PLA.....	27
I.6.3.2- Propriétés thermiques.....	27
I.6.3.3- Propriétés mécaniques.....	28
I.6.4- Application du PLA .....	29
I.6.4.1- Application médicale et pharmaceutique .....	29
I.6.4.2- Application comme films dans les emballages .....	30
I.6.4.3- Applications textiles.....	30
I.6.5- Avantages et inconvénients du PLA .....	30

Avantages.....	30
Inconvénients .....	31
I.7- Mélanges de polymères .....	31
I.7.1- Généralités .....	31
I.7.2- Facteurs influençant les propriétés des mélanges .....	31
I.7.2.1- La miscibilité.....	31
I.7.2.2- La morphologie .....	32
I.7.2.3- La compatibilisation .....	34
I.7.3- Procédés d'élaboration des mélanges .....	35
I.7.3.1- Par voie fondue (mélangeur interne, extrusion).....	35
I.7.3.2- Par voie solvant .....	35
I.7.3.3- Mélange bicouche (bilayer).....	36
I.7.4- Mélanges de polymères biodégradables .....	36
I.7.4.1- Mélanges de polymères biodégradables à base d'amidon plastifié TPS..	36
I.7.5- Mélange amidon thermoplastique (TPS) / poly acide lactique (PLA).....	37
I.7.5.1- Généralités.....	37
I.7.5.2- Facteurs influençant la compatibilité des mélanges TPS/PLA .....	38
I.7.5.2.1- Effet de l'acide citrique.....	38
I.7.5.2.2- Effet de l'eau sur le mélange contenant de l'acide citrique .....	39
I.7.5.2.3- Effet du l'ajout du PVA dans le mélange .....	39
I.7.5.2.4- Effet du tween 80 sur les propriétés mécaniques thermiques de mélange .....	40
I.7.5.2.5- Effet du polyéthylène glycol (PEG) sur le mélange .....	40
I.7.5.2.6- Effet des plastifiants de l'amidon et du PLA .....	41

## Chapitre II : Partie expérimentale

II- Introduction .....	42
II.1- Les produits utilisés.....	42
II.1.1- L'amidon.....	42
II.1.2- Le Poly acide lactique (PLA).....	42
II.1.3- Le poly vinyle alcool (PVA).....	43
II.1.4- L'Acide citrique (AC).....	44
II.1.5- TWEEN 80 .....	45

---

II.1.6- Chloroforme.....	45
II.1.7- Le glycérol.....	46
II.1.8- Le sorbitol.....	47
II.1.9- Poly éthylène glycol (PEG).....	47
II.2- Méthodes expérimentales.....	48
II.2.1- Elaboration des films.....	48
II.2.1.1- Elaboration des films à base d'amidon thermoplastique (TPS).....	48
II.2.1.2- Elaboration des films à base du PLA.....	49
II.2.1.3- Elaboration des films bicouches à base du mélange TPS/PLA.....	50
II.3- Les caractérisations des films à base TPS/PLA.....	51
II.3.1- Caractérisation de la structure chimique.....	51
II.3.1.1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR).....	51
II.3.2- Caractérisations thermiques.....	52
II.3.2.1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	52
II.3.2.2- Analyse thermogravimétrie (ATG).....	54
II.3.3- Caractérisations mécaniques.....	56
II.3.3.1- Essai de traction.....	56
II.3.4- Caractérisation morphologique.....	59
II.3.4.1- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	59

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

III- Introduction.....	61
III.1- Les films bicouches (bilayer) à base de (TPS/PLA).....	61
III.2- Les caractérisations des films plastiques à base de TPS/PLA.....	63
III.2.1- Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	63
III.2.2- Caractérisations par calorimètre à balayage différentiel (DSC).....	66
III.2.3- Caractérisations par l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	69
III.2.4- Caractérisations des propriétés mécaniques par essais de traction.....	72
III.2.5- Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	76
Conclusion générale.....	78
Références bibliographiques.....	80

# Liste des figures

Liste des figures

**Chapitre I : Partie bibliographique**

Figure I.1 : Exemple d'un monomère.....	4
Figure I.2 : Type de polymères.....	5
Figure I.3 : Structures chimiques des biopolymères .....	7
Figure I.4 : Les deux formes stéréoisomères de l'acide lactique .....	7
Figure I.5 : Organigramme des différentes familles de biopolymères .....	8
Figure I.6 : Bioplastiques constitués de plastiques biodégradables et biosourcés.....	12
Figure I.7 : Représentation schématique du cycle de vie des bioplastiques.....	13
Figure I.8 : Evolution des capacités de production mondiales des bioplastiques.....	13
Figure I.9 : Capacités mondiales de production globale des bioplastiques par type de matériau pour l'année 2022 (a) et 2027 (b) .....	14
Figure I.10 : Capacité de production mondiale des bioplastiques par région en 2022 (a) et 2027 (b) .....	15
Figure I.11 : Structure chimique de l'amylose .....	17
Figure I.12 : Structure chimique de l'amylopectine .....	17
Figure I.13 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement $\times 280$ ).....	18
Figure I.14 : Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « bloklet ».....	18
Figure I.15 : Schéma représentatif des différentes voies de modification de l'amidon.....	22
Figure I.16 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire par un plastifiant .....	23
Figure I.17 : Schéma d'une extrudeuse monovis. ....	24
Figure I.18 : Structures chimiques des différents isomères de l'acide lactique .....	26
Figure I.19 : Température de transition vitreuse du PLA contenant différents taux d'isomères L en fonction de la masse molaire .....	28
Figure I.20 : Illustration des différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich).....	33

Figure I.21 : Processus de compatibilisation des mélanges TPS/PLA .....	34
Figure I.22 : Schéma des systèmes multiphasés à base d'amidon plastifié : processus et structures .....	37

## Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Amidon soluble, commercialisé .....	42
Figure II.2 : Les granulés de PLA vierge .....	43
Figure II.3 : Le PVA et sa structure chimique.....	43
Figure II .4 : L'acide citrique et la formule semi-développé.....	44
Figure II .5 : Tween80 et sa structure.....	45
Figure II .6 : Formule semi- développée du glycérol .....	46
Figure II .7 : Formule semi- développée du sorbitol .....	47
Figure II .8 : Poly éthylène glycol (PEG) et sa structure chimique.....	47
Figure II.9 : Préparation des films à base d'amidon.....	49
Figure II.10 : Préparation des films à base de PLA.....	49
Figure II.11 : Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR).....	51
Figure II.12 : Spectroscopie FT-IR SHIMADZU .....	52
Figure II.13 : Principe de calorimétrie différentielle à balayage DSC .....	53
Figure II.14 : Appareil d'analyse DSC .....	53
Figure II.15 : Allure générale d'un thermogramme obtenu en DSC.....	54
Figure II.16 : Principe de mesure de la thermogravimétrie ATG.....	55
Figure II.17 : Thermogravimètre Perkin Elmer, TGA 4000 .....	55
Figure II.18 : Allure générale d'un thermogramme obtenu en ATG .....	56
Figure II.19 : La courbe contrainte-déformation d'un polymère plastique .....	57
Figure II.20 : Représentation de la géométrie des éprouvettes .....	58
Figure II.21 : Schéma de l'éprouvette utilisée.....	58
Figure II.22 : Machine à traction «Zwick-roell» pour films.....	59
Figure II.23 : Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage MEB .....	60
Figure II.24 : Microscope électronique à balayage «Quanta 650».....	60

**Chapitre III : Résultats et Discussion**

Figure III.1 : Les films bicouche à base du mélange TPS/PLA avec différents compatibilisants..... 62

Figure III.2 : Les spectres infrarouges de l'amidon thermoplastique TPS (F<sub>1</sub>), du PLA (F<sub>2</sub>) et le mélange TPS/PLA (F<sub>3</sub>) ..... 63

Figure III.3 : Les spectres infrarouges du mélange TPS/PLA avec différents compatibilisants..... 65

Figure III.4 : Les thermogrammes DSC du TPS(F<sub>1</sub>), PLA (F<sub>2</sub>), et du mélange TPS/PLA..... 67

Figure III.5 : Thermogramme DSC montrant les T<sub>g</sub> des films avec différents compatibilisants..... 68

Figure III.6 : Les thermogrammes ATG des films TPS (F<sub>1</sub>), PLA(F<sub>2</sub>) et leurs mélanges (F<sub>3</sub>)..... 70

Figure III.7 : Les thermogrammes ATG des films préparés avec différents compatibilisants..... 70

Figure III.8 : Courbes contrainte-déformation des films obtenus ..... 72

Figure III.9 : Courbes contrainte-déformation du mélange TPS/PLA avec des différents compatibilisants..... 74

Figure III.10 : Images MEB de TPS, PLA, mélange TPS/PLA avec ou sans compatibilisants..... 77

# Liste des tableaux

Liste des tableaux

**Chapitre I : Partie bibliographique**

Tableau I.1 : Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères .....	6
Tableau I.2 : Quelques applications médicales des biopolymères .....	10
Tableau I.3 : Propriétés des biopolymères dans les applications emballages .....	10
Tableau I.4 : Les applications en emballage des biopolymères .....	11
Tableau I.5 : Illustration des diverses applications de l'amidon dans différents domaines d'application .....	21
Tableau I.6 : Représentation et comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec d'autres plastiques traditionnels .....	28

**Chapitre II : Partie expérimentale**

Tableau II.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D .....	43
Tableau II.2 : Principales caractéristiques du PVA.....	44
Tableau II.3 : Principales caractéristiques de l'acide citrique.....	44
Tableau II .4 : Principales caractéristiques de Tween 80 .....	45
Tableau II .5 : Principales caractéristiques de Chloroforme .....	46
Tableau II .6 : Principales caractéristiques de glycérol .....	46
Tableau II .7 : Principales caractéristiques de sorbitol.....	47
Tableau II .8 : Principales caractéristiques de PEG .....	48
Tableau II .9 : Composition et nomination des différents films préparés .....	50

**Chapitre III : Résultats et Discussion**

Tableau III.1 : Les valeurs des $T_g$ du TPS, PLA et du mélange TPS/PLA .....	67
Tableau III.2 : Les valeurs des $T_g$ des films .....	68
Tableau III.3 : Résultats des températures de dégradation et de début de dégradation des différents films obtenus .....	70
Tableau III.4 : Les valeurs de module de Young, de la résistance (contrainte) à la rupture et d'allongement du mélange et ses différents compatibilisants.....	73

# **Liste des abréviations et symboles**

## Liste des abréviations et symboles

### Les abréviations

#### Polymères

TPS:	Amidon thermoplastique.
PLA:	Poly acide lactique.
PHA:	Polyhydroxyalcanoates.
PHV:	Polyhydroxylvalérate.
PHBV:	Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate).
PGA:	Polyglycolides.
PLA-PGA:	Polyglactine.
PBS:	Poly butylène succinate.
PA:	Polyamide.
PE:	Polyéthylène.
PET:	Poly téréphtalate d'éthylène.
PS:	Polystyrène.
LA:	L'acide lactique.
PEH D:	Polyéthylène haute densité.
PVA:	Polyalcool vinylique.
PP:	Polypropylène.
CA B:	L'acétate butyrate de cellulose.
PEG:	Poly éthylène glycol.
PLLA:	Poly (L-lactique).

#### Techniques de caractérisation

FTIR:	Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.
DSC:	Calorimétrie différentielle à balayage.
ATG:	Analyse thermogravimétrie.
MEB:	Microscopie électronique à balayage.

## Autres abréviations

THF:	Tétra hydro furane.
FDA:	Food and drug administration.
AC:	Acide citrique.
EDS:	Spectroscopie à dispersion d'énergie.
UV:	Ultra-violet.

## Les symboles

$T_g$ :	Température de transition vitreuse.
$T_f$ :	Température de fusion.
$T_m$ :	Point de fusion.
$T_c$ :	Température de cristallisation.
$T_d$ :	Température de dégradation.
$T_{\text{début dég}}$ :	Début de température de dégradation.
$E$ :	Module de Young.
$\sigma$ :	Contrainte.
$\varepsilon$ :	Déformation.
$F$ :	Force.
$S$ :	Section de l'éprouvette : épaisseur $\times$ largeur.
$L$ :	Largeur de l'éprouvette.
$L_0$ :	Longueur totale de l'éprouvette.
$e$ :	Epaisseur de l'éprouvette.
$d$ :	Longueur de l'éprouvette entre les mors de l'appareil.
$l$ :	Déplacement.
$l_0$ :	Longueur de référence.

# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le terme plastique est généralement utilisé pour décrire un large éventail de matériaux synthétiques ou semi-synthétiques qui conviennent idéalement pour toute une série d'applications destinées aux consommateurs et à l'industrie. Étant extrêmement polyvalents, ils sont devenus les matériaux modernes par excellence. Nous utilisons des produits à base de plastiques pour rendre nos vies plus propres, plus faciles, plus sûres et plus agréables. Cependant, la croissance rapide de la production et de l'utilisation des plastiques d'origine fossile dans notre vie quotidienne a entraîné la production d'énormes déchets plastiques, qui, à leurs tours provoquent de graves dommages environnementaux.

Afin d'équilibrer les besoins d'aujourd'hui et les préoccupations environnementales, de multiples efforts ont été fournis ces dernières années, à travers de nombreuses recherches, dans le but d'obtenir des matériaux respectueux de l'environnement, comme alternative aux plastiques conventionnels.

Nous parlons donc de bioplastiques. Issus de ressources naturelles et renouvelables, ils suscitent un intérêt de plus en plus croissant pour des raisons aussi bien économiques qu'écologiques. Le bioplastique est un type de matériau plastique fabriqué à partir de sources renouvelables telles que les plantes, les micro-organismes ou les déchets organiques. Ils offrent plusieurs avantages sur le plan environnemental, notamment une réduction des émissions de gaz à effet de serre et une diminution de la dépendance aux combustibles fossiles.

Ils peuvent être classés en deux grandes catégories : les bioplastiques biodégradables et les bioplastiques dits "biosourcés". Les bioplastiques biodégradables sont conçus pour se décomposer naturellement dans l'environnement, réduisant ainsi les problèmes de pollution liés aux déchets plastiques. Les bioplastiques biosourcés, quant à eux, sont produits à partir de matières premières renouvelables, mais peuvent ne pas être nécessairement biodégradables.

Les matières premières utilisées pour produire des bioplastiques comprennent notamment l'amidon, le sucre, les huiles végétales et les celluloses. Ces matières premières sont généralement transformées par des processus tels que la fermentation, l'hydrolyse ou la polymérisation pour obtenir des polymères plastiques utilisables dans diverses applications.

Le mélange de polymères est une ancienne méthode très importante pour produire de nouveaux matériaux pouvant répondre à nos besoins. Dans le présent travail notre intérêt porte sur l'étude du mélange amidon thermoplastique / poly (acide lactique).

✓ L'amidon peu coûteux et abondant, est de plus en plus utilisé comme charge ou comme un polymère thermoplastique. En effet, il peut être converti en amidon thermoplastique en présence de plastifiants et dans des conditions simples et spécifiques. Malgré son fort potentiel économique et environnemental. Cependant, son utilisation est limitée en raison de:

- 1- sa forte affinité avec l'eau ce qui le rend inutilisable dans de nombreux domaines ;
- 2- ses faibles propriétés mécaniques qui varient en fonction de la teneur en eau, de la structure des macromolécules et de l'histoire du matériau;
- 3- son vieillissement.

Pour pallier à ces inconvénients, différentes stratégies ont été mises en place dans les travaux antérieurs:

- 1- la modification chimique de l'amidon pour le rendre hydrophobe;
- 2- l'incorporation de l'amidon dans une matrice polymère hydrophobe, avec ou sans agent compatibilisant.

✓ Le PLA, un polymère possédant des propriétés mécaniques comparables à celles des polymères synthétiques comme le polystyrène. Son monomère, l'acide lactique, est obtenu par fermentation de l'amidon. Constitué uniquement par des ressources renouvelables, il se montre donc un bon candidat pour remplacer les polymères synthétiques.

L'association dans ce mélange de biomatériaux tels que l'amidon avec un polyester semble intéressante. Le coût élevé des bios polyesters comme le PLA est contrebalancé par celui peu élevé de l'amidon. Leur association permet de pallier différentes faiblesses, notamment en termes de propriétés mécaniques diminuées par rapport à ceux du PLA.

Les avantages de cette association font que les mélanges à base d'amidon et de bios polyesters ont été largement étudiés et selon les différents travaux les deux polymères ne sont pas compatibles. En effet, le PLA est un polymère hydrophobe et l'amidon est hydrophile. Les mélanges obtenus relèvent donc la baisse des propriétés intrinsèques de chacun des composants. Ainsi, afin de résoudre ce manque de compatibilité entre le PLA et

l'amidon, différentes stratégies de comptabilisation ont été proposées. C'est d'ailleurs le sujet de notre présent travail.

Après une introduction général où sera abordé et expliqué l'objectif de ce travail et le plan suivi, Le présent travail sera partagé en 03 chapitres :

- Le premier chapitre, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base en relation avec le travail réalisé. Elle est consacrée aux biopolymère et bioplastique ainsi une présentation plus détaillée de l'amidon et du PLA sera faite et une revue des travaux sur les mélanges à base de PLA/TPS sera abordée.
- Dans le deuxième chapitre, on expose les matériaux utilisés, le protocole expérimental suivi pour la préparation et l'élaboration des différentes bioplastique à base de mélange d'amidon thermoplastique et de PLA avec différents compatibilisants ainsi que les techniques d'analyse utilisées.
- Le troisième et dernier chapitre développe tous les résultats de la caractérisation des mélanges TPS/PLA obtenus ainsi que leurs discussions et interprétations pour les vérifications des hypothèses suggérées.

Enfin, une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés ainsi que les perspectives à réaliser.

# **CHAPITRE I : Partie bibliographique**

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

### I- Introduction

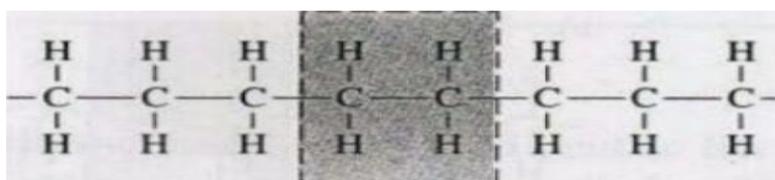
Les bioplastiques sont appliqués de plus en plus dans différents domaines. Ils sont dérivés ou compatibles avec des biomatériaux et des espèces biologiques. Tout polymère biodégradable ou biosourcé peut être défini comme un bioplastique.

Nous passerons en vue dans le présent chapitre, les notions de base relatives à ce sujet. Des généralités sur les polymères et les biopolymères seront abordées et une présentation complète sur l'amidon, le PLA, leurs propriétés et les mélanges de polymères à base de TPS/PLA sera donnée.

### I.1- Les polymères

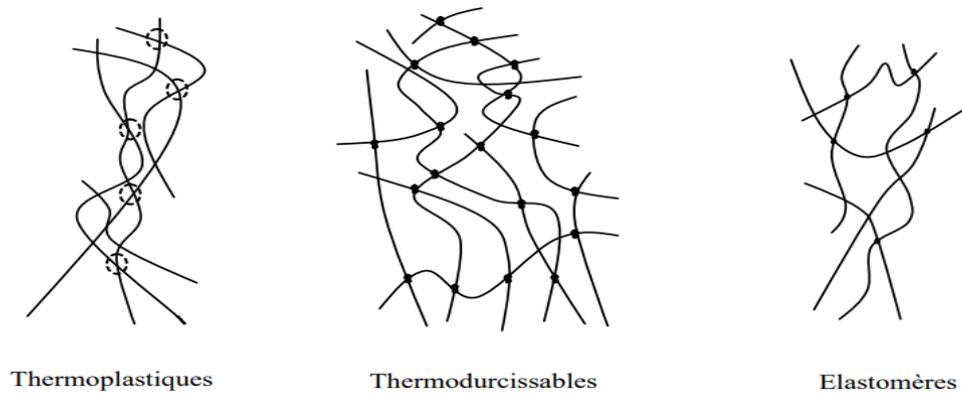
Les polymères, communément appelés "matériaux plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre quotidien. Ils s'imposent dans toutes les sphères de notre activité, des plus évidentes aux plus cachées, des objets les plus banals aux applications techniques complexes.

Les polymères sont des substances constituées par la répétition d'unités structurales dont chacune peut être considérée comme étant dérivée d'un composé simple appelé monomère (*Figure I.1*). Le monomère de ces unités est en générale élevé et variable. Un échantillon d'un polymère donné étant un mélange de molécules de masses différentes réparties dans un intervalle de valeur qui peut être étroit ou très large [1].



*Figure I.1 : Exemple d'un monomère [1].*

Les matières plastiques, appelées également polymères organiques, peuvent être classées en trois grandes catégories : les *thermoplastiques*, les *thermodurcissables* et les *élastomères* (*Figure I.2*) [2].



*Figure I.2 : Type de polymères* [3].

## I.2- Les biopolymères

### I.2.1- Généralités

La définition du terme biopolymère est souvent débattue. Il n'y a pas de distinction claire entre "biopolymères", "bioplastiques" et "polymères biosourcés". Certains auteurs considèrent les biopolymères comme des simples polymères biodégradables [4].

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables pour fabriquer du plastique [5].

### I.2.2- Propriétés des biopolymères

Grâce à leur structure chimique, les biopolymères possèdent des propriétés uniques et intéressantes (captivantes) pour des applications spécifiques dans l'industrie des plastiques. Ils présentent une biodégradabilité, une perméabilité à la vapeur d'eau, une biocompatibilité, une biorésorbabilité et des propriétés chimiques intéressantes [6].

#### I.2.2.1- Biodégradabilité

Le terme "biodégradabilité" fait l'objet de nombreuses discussions. Cependant, les nouvelles définitions proposées par de nombreux auteurs conduisent à ce que la

biodégradabilité est la dégradation des matériaux par des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues. Autrement dit, il s'agit d'un type de biodégradation impliquant l'action de microorganismes, conduisant à une dégradation au niveau moléculaire et chimique. Cela conduit alors à la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O (ou CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O en conditions anaérobies) et de nouvelle biomasse en présence d'oxygène [7,8]. En effet, selon le Larousse, le terme "biodégradable" : «*se dit d'un produit industriel qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou autres agents biologiques*» [9].

### I.2.2.2- Perméabilité à la vapeur d'eau

La plupart des biopolymères tels que l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés perméables à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues à la présence de fonctions hydroxyles et/ou amines polaires, très réactives avec l'eau via la formation de liaisons hydrogène, ce qui leur confère également des propriétés antistatiques [8,10].

Le **Tableau I.1** représente quelques exemples de propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau de certains biopolymères (**Tableau I.1**) [8,10].

**Tableau I.1** : Perméabilité à la vapeur d'eau de quelques biopolymères [8,10].

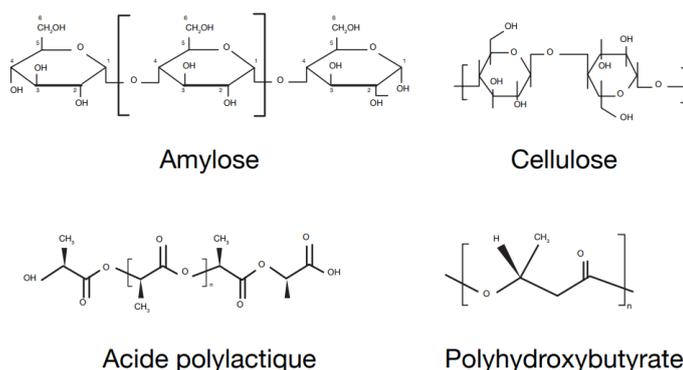
Polymères	Exemples	Perméabilité à la vapeur d'eau (g·m <sup>-2</sup> ·j <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> )	Références
À base d'amidon	MATER-BI™	250-1000	www.novamont.com
D'acides lactiques	NATUREWORKS®	325	www.natureworks.com
À base de cellulose	NATUREFLEX™	30-600	www.innoviafilms.com

### I.2.2.3- Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui fournit une fonctionnalité avec une réponse appropriée et qui n'affecte pas de manière négative l'environnement biologique dans lequel il doit fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de trois facteurs : les propriétés du matériau, les propriétés de l'hôte et les exigences fonctionnelles du matériau [8].

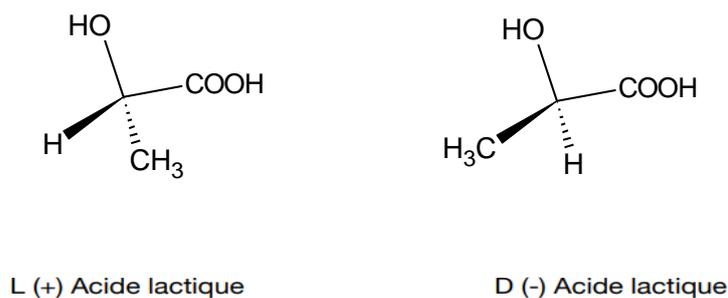
## I.2.2.4- Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur confère des propriétés particulières et la commodité de réagir avec d'autres molécules, nous pouvons alors modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères et donc leurs applications. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile [11,12,13]. On peut distinguer 4 classes de matières premières issues du végétal : les glucides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques. Les structures chimiques de quelques polymères issus du végétal sont présentées à la **Figure I.3** [8,10].



**Figure I.3** : Structures chimiques des biopolymères [8,10].

Dans le cas de l'acide poly lactique (PLA) par exemple, la structure du polymère est différente selon le rapport des formes L et D (**Figure I.4**). En effet, le PLA contenant plus de 93 % de forme L a une structure semi-cristalline, tandis que le PLA contenant moins de 93 % de forme L a une structure amorphe [10].

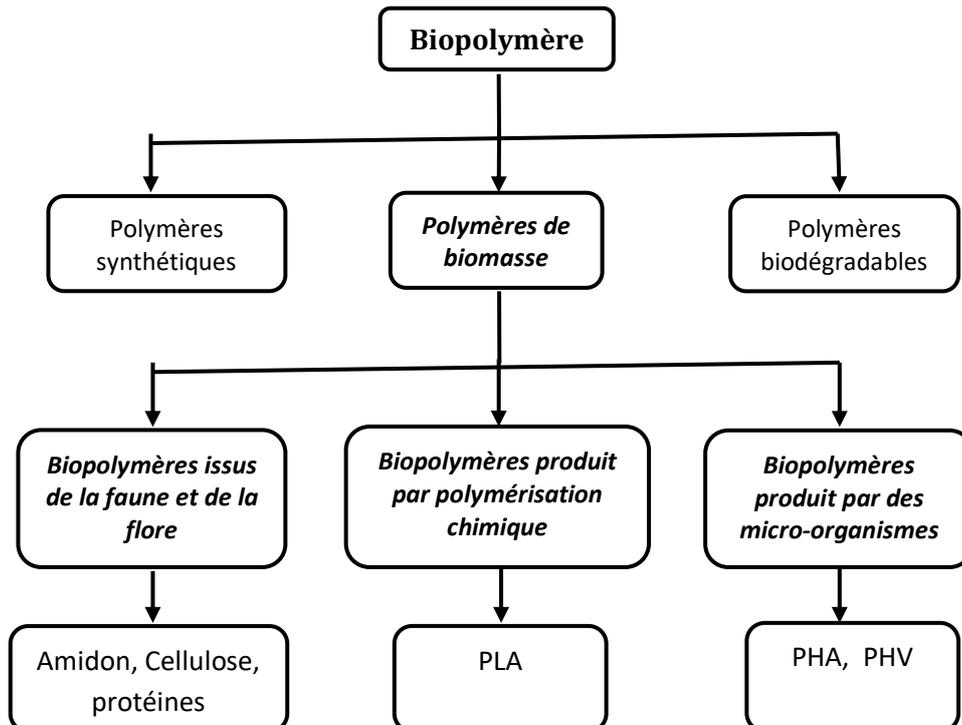


**Figure I.4** : Les deux formes stéréoisomères de l'acide lactique [10].

## I.2.3- Type de biopolymères

On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes (*Figure I.5*) :

- ✓ **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole).
- ✓ **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile au quel est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- ✓ **Biopolymères de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse ; il en existe trois sortes :
  - *Biopolymères issus de la faune et de la flore* : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
  - *Biopolymères produits par polymérisation chimique* : cette famille est essentiellement constituée de PLA.
  - *Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés* : comme par exemple, le PHA, le PHV et le PHBV [14].



*Figure I.5 : Organigramme des différentes familles de biopolymères [14].*

### **I.2.4- Application des biopolymères**

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles, en raison de la tendance de l'industrie à remplacer les polymères du pétrole, dont les réserves ne sont pas inépuisables, par des composés biodégradables, appelés "bioplastiques". Par conséquent, l'application des biopolymères est basée sur leur principale caractéristique, à savoir leur biodégradabilité [5].

En effet, les polymères biodégradables sont utilisés dans plusieurs domaines notamment : l'agriculture, l'emballage alimentaire, l'automobile et le domaine médical.

#### **I.2.4.1- Applications médicales**

L'ensemble des propriétés des biopolymères telles que la biocompatibilité, la biorésorbabilité et la résistance mécanique font que leurs applications soient présentes en grande majorité dans le domaine médical et pharmaceutique. C'est ainsi qu'ils assurent les fonctions attendues dans ce domaine, en plus d'être bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [10].

Les biopolymères ont été développés comme [5] :

- Implants en chirurgie vasculaires et cardio-vasculaire ;
- Matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments ;
- Fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultants trouvent leurs applications pour [5] :

- Remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;
- Assurer la réparation des tissus ;
- Remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein...) ;
- Délivrer un médicament en ciblant un site (exemple : une tumeur) et maintenir un taux de médicaments (insuline, contraceptif...).

*Tableau II.2 : Quelques applications médicales des biopolymères [10].*

<b>Biopolymères</b>	<b>Applications médicales</b>
<i>Polyhydroxyalcanoates (PHA)</i>	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
<i>Polyglycolides (PGA)</i>	Fil de suture, clip, agrafe et adhésif
<i>Polyactides (PLA) PLLA</i>	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiel, matrice de régénération de tissu, galénique
<i>Polyglactine (PLA-PGA)</i>	Fil de suture, fixation orthopédique, ligament et tendon et vaisseau artificiel
<i>Cellulose</i>	Encapsulation des médicaments, membrane d'hémodialyse

### I.2.4.2- Emballage

L'emballage est un autre secteur capital pour le marché des polymères biodégradables. Effectivement, l'offre des produits biodégradables est un réel succès pour de nombreuses applications : divers emballages alimentaires, emballage cosmétique, particules de calage, etc ... [5,10].

Ils apportent une solution aux problèmes de déchets. Néanmoins, la mise en place d'une filière de compostage appropriée à ce type de produits est indispensable pour assurer une valorisation optimale de ces emballages biodégradables [10].

En plus de leur biodégradabilité, les biopolymères proposent d'autres particularités intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage grâce à leurs propriétés intrinsèques (*Tableau I.3*) comme la perméabilité à la vapeur d'eau [8].

*Tableau I.3 : Propriétés des biopolymères dans les applications emballages [8].*

<b>Propriétés</b>	<b>Applications</b>
<i>Transparence et brillance</i>	Attrait pour les emballages de confiserie
<i>Perméabilité à la vapeur</i>	Empêche la condensation dans les emballages
<i>Anti- condensation</i>	Allonge la durée de conservation des aliments
<i>Antistatique</i>	Facilite d'ouverture des emballages
<i>Resistance aux graisses</i>	Intéressant pour emballer des aliments riches en graisse, il n'y a pas de solubilisation de molécules

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

Trois types de biopolymères, le polylactide (PLA), les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, sont actuellement en développement industriel pour la fabrication d'emballages [8].

Le **Tableau I.4** représente quelques applications actuelles des biopolymères dans le domaine des emballages [8,10].

**Tableau I.4 :** Les applications en emballage des biopolymères [8,10].

Polymères	Applications
<i>Amidon</i>	- Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, couverts jetables, - Emballages de calage, plateaux de légumes, filets
<i>Cellulose</i>	- Emballages films alimentaires, films divers
<i>Polylactide (PLA)</i>	- Rapiers et pots, - Bouteilles d'eau et de lait - Emballage films divers, etc.
<i>Polyhydroxyalcanoates</i>	- Emballages cosmétiques, - Emballages films,

### I.2.4.3- Applications agricoles

En agriculture, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent graduellement en substitution aux paillis en polymères conventionnels, qui ont comme fonction principale la diminution d'évaporation d'eau et l'accroissement de la température du sol pour privilégier la croissance des jeunes plantes au printemps. Ces derniers évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. De plus, leur biodégradation évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et le coût de main-d'œuvre [10].

La production des bandes d'ensemencement repose également sur l'application des biopolymères. Au fur et à mesure que les semences contenues dans les bandes germent et s'enracinent les bandes se biodégradent dans le sol [8].

Les applications des biopolymères se manifestent davantage dans les géotextiles utilisés pour contrôler l'érosion et améliorer le comportement mécanique et hydraulique des sols. En horticulture, ils sont utilisés dans les pots de transplantation, les ficelles, les clips, les

agrafes, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, de phéromones pour éloigner les insectes et de pesticides, les sacs d'engrais, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences. En agriculture marine, les ils sont présents dans la confection des cordes et des filets de pêche ainsi que des supports pour les cultures marines [10].

Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Cependant, ils doivent répondre au critère de biodégradation et d'une durée de vie suffisante afin de remplir leur fonction. La dégradation trop rapide d'un film de paillage peut en effet entraîner, par exemple, une croissance des adventices et des dégâts sur les cultures [8].

### I.3- Les bioplastiques

L'examen de l'utilisation du terme "bioplastique" ces dernières années montre que son utilisation n'est pas uniforme. La revue "Sciences et Avenir" approuve en définissant les bioplastiques comme étant « un néologisme formé de toutes pièces par les industriels et qui recouvre des plastiques à la composition et à l'intérêt écologique très variables » [15].

Les bioplastiques peuvent être définis comme des matériaux biosourcés et/ou biodégradables (*Figure I.6*). La source de carbone des bioplastiques est un élément essentiel dans la fabrication de tout type de plastique et constitue une biomasse renouvelable : maïs, pommes de terre, algues et d'autres plantes, ce qui les rend "biosourcés" [16]. Il convient de rappeler que les plastiques biosourcés ne sont pas toujours biodégradables et les plastiques biodégradables ne sont pas toujours biosourcés [17]. Le cycle de vie des bioplastiques est représenté sur la *Figure I.7*.

Bien que certains types de matériaux bioplastiques existent depuis environ un siècle, ce n'est qu'en 2005-2006 qu'ils ont été appelés pour la première fois "bioplastiques", ce qui a sans doute créé la catégorie de «l'industrie des bioplastiques» [16].

<u>Plastiques biodégradables</u>	<u>Bioplastiques</u>	<u>Plastiques biosourcés</u>
-Polybutylène succinate ( <b>PBS</b> ) -Polycaprolactone ( <b>PCL</b> ) -Polyéther sulfones ( <b>PES</b> ) -Polyhydroxyalcanoates ( <b>PHA</b> )	- Polysaccharide : amidon, cellulose, chitine/chitosane - Protéine : glutine, kératine - Acide polylactique ( <b>PLA</b> )	-Polyamide ( <b>PA</b> ) -Polyéthylène ( <b>PE</b> ) -Polytéréphtalate d'éthylène ( <b>PET</b> ) -Polystyrène ( <b>PS</b> )

*Figure I.6 : Bioplastiques constitués de plastiques biodégradables et biosourcés.*

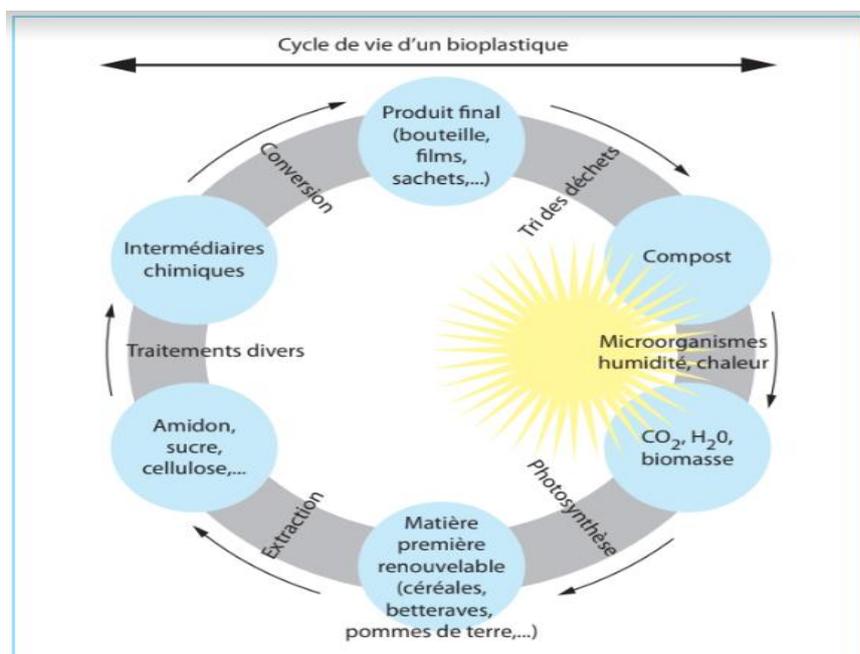


Figure I.7 : Représentation schématique du cycle de vie des bioplastiques [5].

### I.3.1- Données sur le marché des bioplastiques

La **Figure I.8** représente les capacités mondiales de production des bioplastiques. On note qu'une augmentation de la capacité de production est attendue d'environ 2,2 millions de tonnes en 2022 à environ 6,3 millions de tonnes en 2027, selon les dernières données de marché, recueillies par la société "**European. Bioplastics**" en collaboration avec le "**Nova-Institute**" [18].

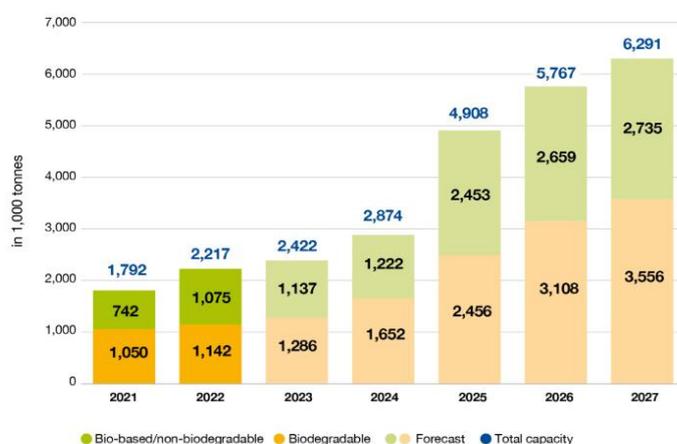
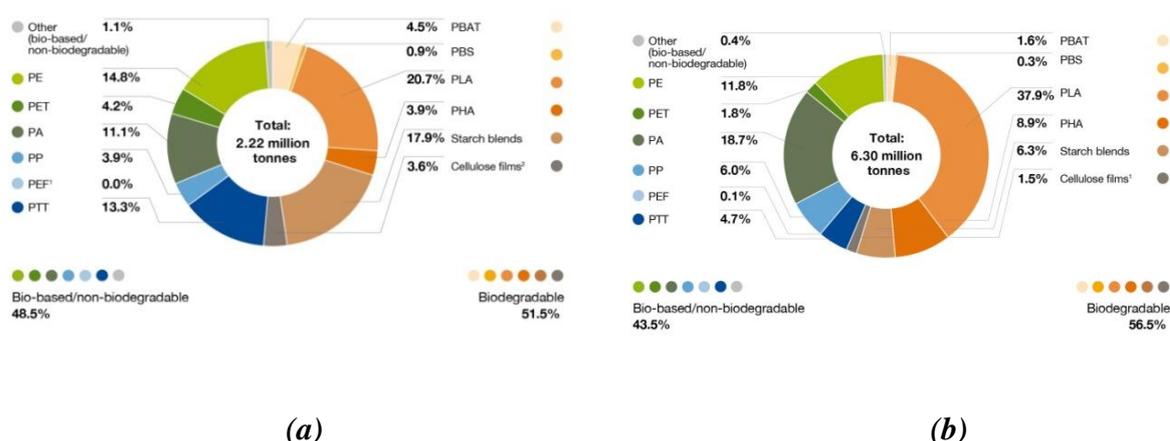


Figure I.8 : Evolution des capacités de production mondiales des bioplastiques [18].

On peut noter de la **Figure I.9** qu'en 2022, tous les plastiques biodégradables y compris le PLA, le PHA, les mélanges d'amidon, etc., représentent plus de 51% de la capacité de production mondiale des bioplastiques. Selon cette estimation, ils voient leur production monter à 56% en 2027. Ceci est probablement dû au développement des polymères tels que les acides polylactiques (PLA) et les polyhydroxyalkanoates (PHA), etc ... [18].

On note également que les matières plastiques non biodégradables représentent plus de 48% de la capacité de production mondiale des bioplastiques (PE, PET, PA), mais leur part relative est attendue à baisser à environ 44% d'ici 2027 [18].



**Figure I.9** : Capacités mondiales de production globale des bioplastiques par type de matériau pour l'année 2022 (a) et 2027 (b) [18].

Du point de vue du développement des capacités de production régionales de bioplastiques, l'Asie est considéré comme étant un pôle de production majeur avec plus de 41% (**Figure I.10**) de la production mondiale. Actuellement, plus d'un quart de la capacité de production est encore localisé en Europe [18].

Cependant, on remarque que la capacité de la production des bioplastiques en Europe et le reste du monde a été estimée à chuter au cours des cinq prochaines années alors qu'en Asie, elle a été estimée à augmenter à près de 63% d'ici en 2027 [18].



**Figure I.10** : Capacité de production mondiale des bioplastiques par région en 2022 (a) et 2027 (b) [18].

### I.3.2- Avantages et inconvénients des bioplastiques

#### ➤ Avantages

- Le plus grand avantage des plastiques biodégradables est la réduction des déchets permanents. En effet, ils sont particulièrement adaptés au recyclage avec les déchets organiques, tant que le plastique est compostable.
- Une empreinte carbone beaucoup plus faible.
- Les bioplastiques sont fabriqués à partir de ressources renouvelables : maïs, soja et autres sources végétales, contrairement aux plastiques conventionnels fabriqués à partir de pétrole dont la source n'est pas inépuisable [19].

#### ➤ Inconvénients

- Problèmes de recyclage : Les matériaux bioplastiques peuvent en fait contaminer le processus de recyclage s'ils ne sont pas séparés des plastiques conventionnels. En effet, lorsque la lumière infrarouge est par exemple utilisée dans les systèmes de tri des déchets, les bioplastiques ne peuvent pas être séparés et les plastiques séparés peuvent être contaminés par des bioplastiques.
- Coût élevé : Les bioplastiques sont connus pour leur coût élevé. En effet, ils peuvent coûter deux fois plus cher que les plastiques conventionnels. Cependant, avec la mise en œuvre de la réduction des coûts, notamment par l'avancé observée dans la recherche pour le développement de mélanges polymères qui tentent de

rassembler coût bas ainsi que de bonnes propriétés, la production industrielle à grande échelle de bioplastiques sera plus courante à l'avenir.

- Réduction des matières premières : Les bioplastiques produits à partir de ressources renouvelables peuvent réduire les stocks de matières premières. Cependant, afin de réduire la consommation d'énergie et la concurrence potentielle avec les ressources agricoles pour l'alimentation lors de la production de bioplastiques, et de fournir une source supplémentaire de matières premières, la valorisation des sous-produits alimentaires est également une tendance actuelle pour pallier à ce problème [19].

### **I.4- L'amidon**

#### **I.4.1- Généralités**

Depuis de nombreuses années, des efforts ont été fournis pour transformer l'amidon en matériaux thermoplastiques. En fait, l'amidon devient le matériau de choix pour de nouveaux types de plastiques en raison de son faible prix et de son excellente biodégradabilité [20] Il pourrait ainsi être utilisé pour contourner les différents inconvénients des bioplastiques.

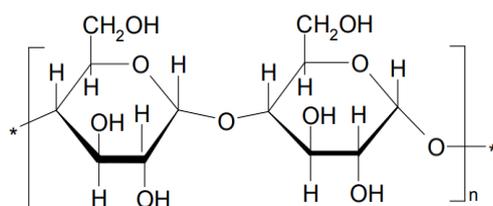
L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il constitue la principale source d'énergie dans l'alimentation humaine et animale [21].

#### **I.4.2- Structure de l'amidon**

L'amidon est un polymère du glucose  $C_6H_{10}O_5$ . Schoch et al. (1945) [21] ont montré que l'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée.

##### **I.4.2.1- L'amylose**

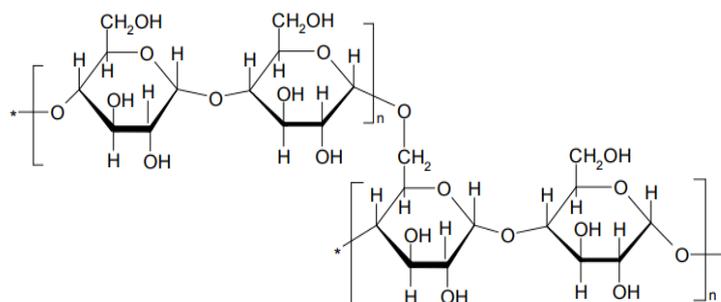
L'amylose (*Figure I.11*) est un polymère linéaire formé d'environ 600 molécules de glucose liées par des liaisons  $\alpha$  (1-4). Il constitue généralement 20 à 30 % de l'amidon. Sa masse moléculaire varie entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol. Il est présent à environ 20 à 30% dans le blé et la pomme de terre, et à hauteur de 6% dans le riz, le sorgho et le seigle [22,23].



*Figure I.11 : Structure chimique de l'amylose [22,23].*

#### I.4.2.2- L'amylopectine

L'amylopectine est également composée de molécules de glucose. Elle est constituée de courtes chaînes d'unité glucosidique rattachées par des liaisons  $\alpha$  (1-4) qui portent des ramifications reliées entre elles par des liaisons  $\alpha$  (1-6) (**Figure I.12**). Elle représente généralement 70 à 80% de l'amidon. Sa masse moléculaire est de  $10^8$  g/mol, ce qui fait d'elle la plus grosse macromolécule connue à ce jour. Elle est responsable de la cristallisation de l'amidon [22,24].



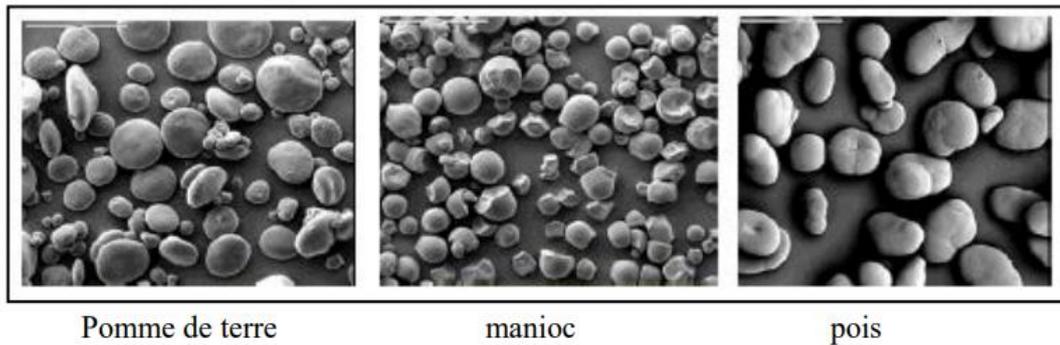
*Figure I.12 : Structure chimique de l'amylopectine [22,24].*

#### I.4.3- Structure granulaire de l'amidon

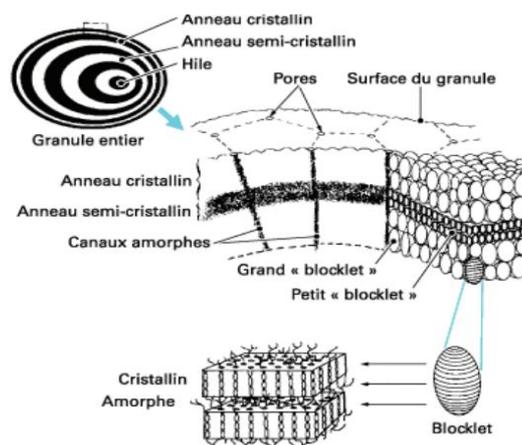
Les granulés d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante, dont la taille varie de 2 à 100  $\mu\text{m}$ . La taille et la forme des pastilles varient selon les espèces végétales (**Figure I.13**). L'organisation simple des granules d'amidon est provoquée par l'arrangement de l'amylose et de l'amylopectine dans des régions amorphes et cristallines disposées concentriquement à partir du hile. La cristallinité de l'amidon est principalement attribuée aux chaînes en double hélice de

l'amylopectine. La cohésion des régions cristallines est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires [23].

Gallant et al. (1997) [23] ont défini le niveau d'organisation primaire de l'amidon en termes d'unités cristallines appelées "blocs" (ou cristallites), qui sont plus densément présentes dans les couches cristallines (*Figure I.14*).



*Figure I.13 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement  $\times 280$ ) [21].*



*Figure I.14 : Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation ; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines «bloklet» [23].*

### I.4.4- Propriétés de l'amidon

#### I.4.4.1- Propriétés physiques

Comme tout produit, l'amidon a ses propres propriétés physiques. Plusieurs facteurs sont mis en jeu :

- ✓ Effet de la température : L'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en contraste thermique (70°C) une solution colloïdale qui s'épaissit généralement pour former un gel appelé empois.
- ✓ Température de gélification : La gélification commence progressivement à partir de 50°C, mais devient ensuite efficace à des températures dépendant de l'agitation moléculaire, de la taille des particules, des propriétés de l'amidon, de l'eau utilisée et de la concentration en amidon.
- ✓ Stabilisation : l'épaississement se produit à des températures inférieures à celle de la coagulation du jaune d'œuf. Les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [25].

#### I.4.4.2- Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques de l'amidon peuvent être influencées par trois facteurs : thermiques, chimiques et enzymatiques.

- ✓ **Facteurs thermiques** : Changement de la couleur et du goût de l'amidon grâce à la dextrinisation.
- ✓ **Facteurs chimiques et enzymatiques** : Les acides provoquent une hydrolyse partielle de l'amidon pour former des dextrans. Le gel formé n'est pas trop épais. Une augmentation de la température accélère cette hydrolyse. Les amidons peuvent également être soumis à l'action d'enzymes telles que des enzymes végétales, animales (amylases) ou microbiennes. On constate que les amidons natifs ont déjà un impact important sur la texture, mais leur vulnérabilité à certains paramètres comme la température a conduit à utiliser des amidons modifiés [25].

### **I.4.4.3- Propriétés hydrothermiques**

#### **I.4.4.3.1- La sorption**

L'amidon est fortement hydrophile, son comportement dépend donc fortement de sa teneur en eau. Le phénomène d'adsorption s'explique par le fait que les molécules d'eau sont reliées aux groupements hydroxyles de l'amidon par des liaisons hydrogène. Lorsqu'elle est adsorbée, la molécule d'eau rompt les liaisons faibles qui existent entre les groupes hydroxyle et construit des ponts via des liaisons hydrogène à plus haute énergie. Cela a pour effet d'élargir le réseau macromoléculaire [26].

#### **1.4.4.3.2- La gélatinisation**

Sous l'action du chauffage, l'absorption de l'amidon augmente fortement jusqu'à ce que les granules d'amidon se désagrègent, libérant des chaînes d'amylose et d'amylopectine, formant ainsi une solution colloïdale : l'amidon. C'est l'étape de gélatinisation. Au cours de cette transformation irréversible à des températures comprises entre 50 et 70°C, les granules d'amidon, avec la disparition de la croix de Malte, ont perdu leur structure granuleuse. La température de gélatinisation des granules d'amidon est affectée par des facteurs génétiques et environnementaux [26,27].

#### **1.4.4.3.3- La rétrogradation**

La rétrogradation est un terme qui fait référence à la réorganisation structurale des empois d'amidon au cours du processus d'abaissement de la température. Lors du refroidissement, lorsque la concentration est suffisamment élevée, l'amylose se réorganise et forme un gel opaque thermiquement irréversible. L'amylose se gélifie plus rapidement que l'amylopectine, qui se gélifie très lentement et peut durer des semaines [26].

### **I.4.5- Utilisation de l'amidon dans l'industrie**

En raison de son faible coût, de sa facilité de se transformer, de sa disponibilité et de sa capacité à conférer une large gamme de propriétés fonctionnelles aux produits alimentaires et non alimentaires, l'amidon est utilisé dans de nombreuses applications industrielles car il peut être utilisé à l'état natif, sous forme de poudre, de film mais surtout chimiquement modifié ou non modifié [25, 28].

## CHAPITRE I : Partie bibliographique

L'amidon et les amidons modifiés ont une large gamme d'applications dans des domaines tels que les industries alimentaires, agricoles, médicales et pharmaceutiques, environnementales et textiles (*Tableau I.5*) [29].

*Tableau I.5 : Illustration des diverses applications de l'amidon dans différents domaines d'application* [29].

Domaine d'application	Applications
<b>Industries de l'alimentation et des boissons</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Utilisation dans la production de :</li><li>➤ Sauce et crème</li><li>➤ Puddings</li><li>➤ Produits de boulangerie</li><li>➤ Confiserie</li><li>➤ Sirops et desserts</li><li>➤ Boissons</li></ul>
<b>Agriculture</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Utilisation pour la production de biocides, molluscicides et herbicides</li><li>➤ Traitement des sols</li></ul>
<b>Médecine et pharmacie</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Utilisation pour la production de médicaments</li><li>➤ Utilisation en ingénierie tissulaire</li><li>➤ Utilisation dans les systèmes de distribution de médicaments</li></ul>
<b>Applications environnementales</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Utilisation pour le traitement de l'eau (élimination des colorants)</li></ul>
<b>Industries textiles</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>➤ Utilisation dans la fabrication de cosmétiques</li><li>➤ Utilisation dans la production de spray pour robes</li><li>➤ Utilisation pour le tissage dans les industries textiles</li><li>➤ Utilisation dans la production de papier et de colle.</li><li>➤ Production de couleurs et de colorants</li></ul>
<b>Secteurs de la construction</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>✓ Utilisation dans la production de céramiques</li></ul>

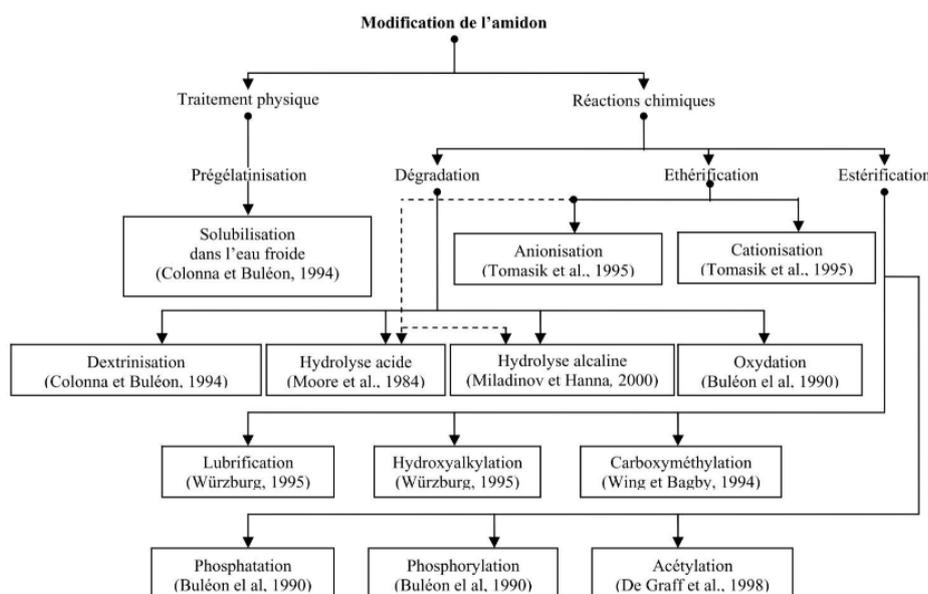
## I.5- L'amidon thermoplastique (TPS)

A l'état natif, l'amidon a une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Pour utiliser l'amidon natif en tant que matériau; il doit être transformé en amidon thermoplastique (TPS) grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères [30].

### I.5.1- Plastification de l'amidon

La plastification consiste à améliorer la ductilité du matériau (allongement à la rupture) et plus généralement son comportement face à une sollicitation mécanique. D'un point de vue thermodynamique, la plastification abaisse la température de transition vitreuse d'un matériau. D'un point de vue moléculaire, elle augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires par augmentation du volume libre à travers l'incorporation d'une petite molécule organique : le plastifiant [31].

De nombreux travaux ont porté sur l'étude de la plastification de l'amidon [32]. L'amidon se transforme en amidon thermoplastique (TPS) avec la disparition de la structure cristalline. Ceci peut être réalisé par l'extrusion en milieu condensé (plastification) ou par la solubilisation en solution (casting) [33]. Il peut être obtenu soit par modification chimique (plastification interne) ou par modification physique (plastification externe) (*Figure I.15*) [34].



*Figure I.15* : Schéma représentatif des différentes voies de modification de l'amidon [34].

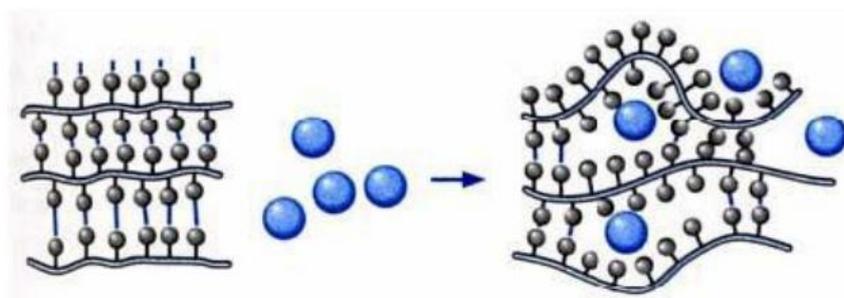
### I.5.1.1- Plastification interne de l'amidon

Le terme "plastification interne" regroupe un ensemble de réactions engendrant un changement de la structure chimique d'amidon. Différents type de réaction ont été rapportés dans la littérature, les plus couramment rencontrées étant l'estérification, étherification et, l'oxydation [35]. Dans le cas d'estérification, on trouve la réaction entre l'amidon et l'anhydride acétique, l'acide chloroacétique ou encore le chlorure d'acide comme agents d'estérification, alors que l'étherification fait intervenir les oxydes d'éthylène ou de propylène [32]. Cette plastification nécessite l'utilisation de produits chimiques souvent toxiques et des conditions de modification souvent difficile d'où l'utilisation correcte est la plastification externe.

### I.5.1.2- Plastification physique (externe) de l'amidon

La capacité de convertir l'amidon en amidon thermoplastique (TPS) a suscité un grand intérêt ces dernières années. Les plastifiants pénètrent dans les granules d'amidon, déstabilisent les liaisons hydrogène internes de l'amidon à haute température, pression et cisaillement. Ces derniers affaiblissent les interactions amidon-amidon, qui sont concurrencées par les interactions amidon-plastifiant (**Figure I.16**) [36]. Le plastifiant principal utilisé dans les compositions TPS est le glycérol. Cela s'explique par son assez faible coût, sa non-toxicité et le point d'ébullition élevé (290°C). Il existe d'autres plastifiants comme l'éthylène glycol, l'urée et le sorbitol qui sont aussi utilisés [37].

L'ajout de plastifiant permet de diminuer la température de fusion ( $T_f$ ) ainsi que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de l'amidon.



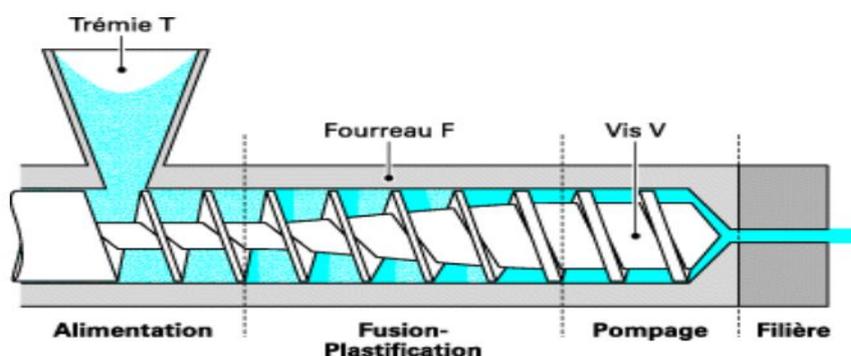
**Figure I.16** : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire par un plastifiant [30].

### I.5.2- Les procédés de transformations

Comme il a été déjà mentionné précédemment, pour obtenir de l'amidon thermoplastique (TPS), des traitements hydrothermiques et/ou thermomécaniques sont nécessaires. Deux techniques sont principalement utilisées pour la mise en œuvre de l'amidon : l'extrusion et le casting [26].

#### I.5.2.1- L'extrusion

L'extrusion est une technique classique de transformation et de mise en œuvre des polymères synthétiques. Appliquée à l'amidon, elle provoque la perte de sa structure granulaire à travers le traitement thermomécanique et permet d'obtenir un matériau amorphe [31].



*Figure I.17 : Schéma d'une extrudeuse monovis.*

Le principe de fonctionnement de l'extrudeuse (*Figure I.17*) est le suivant : la formulation de l'amidon est introduite par la trémie et la matière est convoyée le long du fourreau à température élevée ce qui permet la fusion des parties cristallines. Le cisaillement produit par la rotation de la vis d'Archimède achève la fusion des zones cristallines et homogénéise le polymère à l'état fondu. En sortie d'extrudeuse, l'amidon est ainsi rendu amorphe avant d'être mis en forme (filière plate, jonc, ...). Cette destruction de la partie semi-cristalline de l'amidon est appelée déstructuration [31].

#### I.5.2.2- Le casting

Elle consiste en la dissolution des chaînes de polymères puis la formation de films par évaporation du solvant. C'est la technique la plus courante pour l'étude des biopolymères et la plus utilisée au niveau du laboratoire [38].

Le phénomène de gélatinisation de l'amidon à température donnée, en présence d'excès d'eau, permet l'obtention de films par casting aqueux. Les films sont obtenus à partir de suspensions aqueuses de 1 à 6% d'amidon natif et selon deux techniques principales :

- En réacteur de type Brabender sous pression atmosphérique par traitement thermomécanique à 90-95°C.
- En réacteur haute pression : chauffage sous pression et sous atmosphère inerte à 120-140°C. La solution obtenue est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et laissée à température ambiante ou à une température plus élevée pour évaporer le solvant plus ou moins rapidement [31].

### **I.5.3- Propriétés de l'amidon thermoplastique**

L'amidon thermoplastique est de plus en plus sujet à de nombreuses recherches en vue de son application dans différents domaines, notamment pour remplacer des plastiques conventionnels pour pallier à leurs nombreux inconvénients. Cet intérêt vient de leurs diverses propriétés très intéressantes.

#### **I.5.3.1- Propriétés mécaniques**

Similaire aux polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur les films fabriqués à partir de ressources agricoles se manifeste souvent par une réduction du module élastique et de la contrainte à la rupture ainsi qu'une augmentation de la déformation commerciale ce qui conduit à diverses utilisations potentielles [20]. En effet, il a été trouvé dans le travail de Van Soest et al. (1996) [39] que la contrainte à la rupture a été diminuée et la déformation augmentée de manière significative avec la teneur en glycérol.

En l'absence d'additifs, les films à base d'amidon ou d'amylose sont cassants. L'ajout de plastifiant surmonte la fragilité du film et améliore la flexibilité et la ductilité [40].

Il est possible de moduler les propriétés de l'amidon thermoplastique, d'un matériau souple avec un fort taux de plastifiant, à un matériau cassant avec un faible taux de plastifiant, en fonction des teneurs en humidité et en glycérol [41].

## I.6- Poly acide lactique (PLA)

### I.6.1- Généralités

Avec le développement extraordinaire des biopolymères, les polyesters biodégradables sont devenus des matériaux révolutionnaires dans l'industrie [42].

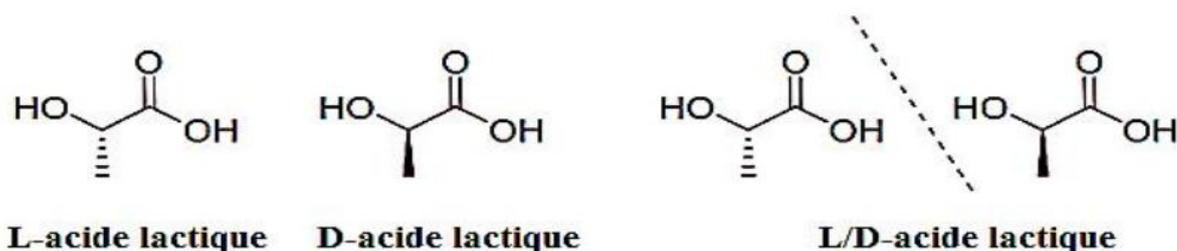
L'acide polylactique, abrégé "PLA" d'après la phrase anglaise "Poly lactic acid", est un matériau plastique synthétique fabriqué par le même procédé que les autres plastiques de synthèse. C'est en fait un polymère fait à partir d'un monomère d'acide lactique qui a été produit par la fermentation du glucose. Ce n'est que dans les années 1990 que ce polymère a commencé à connaître un succès croissant et a été produit en masse [26].

En raison de la baisse des coûts de production, de sa disponibilité commerciale et de ses applications potentielles, le poly (acide lactique) est devenu le premier polyester produit industriellement à partir d'une source biologique [26].

### I.6.2- Structure du PLA

L'acide lactique (LA), chimiquement nommé, acide 2-hydroxypropanoïque, est un acide organique naturel de la formule brute  $C_3H_6O_3$ . Il est constitué principalement de deux stéréo-isomères 'L' et 'D' et de mélanges racémiques 'L/D' (*Figure I.18*) [43,44].

Le polyacide lactique (PLA) ou polylactide, est un bio-polyester synthétique, linéaire et aliphatique. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. Son principal avantage est qu'il est obtenu à partir des ressources renouvelables à 100 % riches en amidon tel que le maïs, le blé, la betterave ou la pomme de terre. De plus, il est non toxique, biodégradable et présente des propriétés mécaniques très intéressantes comparables à celles des polymères classiques [45].



*Figure I.18* : Structures chimiques des différents isomères de l'acide lactique [42].

### I.6.3- Propriétés du PLA

L'acide poly lactique est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité et présente différentes autres propriétés.

#### I.6.3.1- Propriétés physiques et chimiques du PLA

Le PLA présente des propriétés chimiques et physiques intéressantes en raison de sa chiralité [26]. La masse volumique du P (L-LA) se situe aux alentours de 1,25–1,29 g/cm<sup>3</sup> tandis que celle du P (D-LA) est de 1,27 g/cm<sup>3</sup> [26].

Le PLA est un thermoplastique à haute résistance et à module élevé avec une belle apparence. Il est soluble dans de nombreux solvants comme le THF, l'acétone et le chloroforme [46].

Il peut être plastifié avec le triacétyl n-butylcitrate [35]. Ses propriétés de base proches du PS ou du PET il peut donc remplacer le PET pour certaines applications [46].

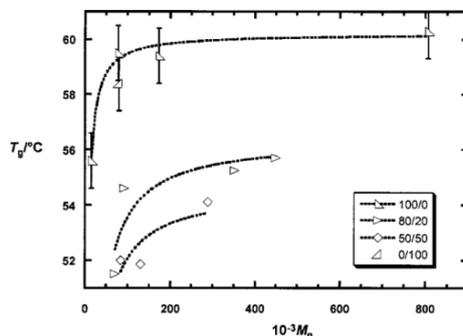
C'est un polymère biodégradable et compostable adapté à la fabrication d'objets à usage unique, il a une perméabilité aux gaz et à l'humidité similaire aux polyoléfinés [46].

#### I.6.3.2- Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du polylactide sont liées à la pureté énantiomérique des stéréo copolymères de l'acide lactique. Le PLA peut être totalement amorphe ou cristallin selon les taux de L- et de D- qui dictent sa structure moléculaire [26]. Il peut être caractérisé par deux températures essentielles : la température de transition vitreuse et la température de fusion :

✓ La température de transition vitreuse typique du PLA ( $T_g$ ) varie entre 50°C et 80°C, tandis que sa température de fusion varie de 130°C à 180°C. Le PLA énantiomériquement pur, par exemple, est un polymère semi-cristallin avec une  $T_g$  de 55°C et une  $T_f$  de 180°C. Pour le PLA semi-cristallin, la  $T_f$  est fonction des différents paramètres de traitement et de la structure initiale du PLA. Selon Ikada et al. (1995) [47], la  $T_f$  augmente avec la masse moléculaire ( $M_w$ ) jusqu'à une valeur asymptotique, mais la cristallinité réelle diminue avec l'augmentation de  $M_w$  [48].

✓ La  $T_g$  du PLA dépend de la masse molaire, de la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère. En effet, la  $T_g$  augmente avec la masse molaire ainsi que le taux d'isomère L-lactide (**Figure I.19**).



**Figure I.19** : Température de transition vitreuse du PLA contenant différents taux d'isomères L en fonction de la masse molaire [49].

### I.6.3.3- Propriétés mécaniques

Le PLA présente une dureté et une rigidité très importantes pour des applications telles que les emballages plastiques. Par comparaison avec les thermoplastiques traditionnels, il se caractérise par de bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young élevé et une résistance à l'élongation élevée [26,46]. Cependant, il présente une faible résistance aux chocs et possède une faible élongation à la rupture, ce qui fait de lui, malgré tout, un matériau fragile [50].

Le **Tableau II.6** [51] illustre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à celles d'autres plastiques conventionnels (PEHD, PP, PS).

**Tableau II.6** : Représentation et comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec d'autres plastiques traditionnels [51].

<i>Polymères</i>	<i>Module en traction (MPa)</i>	<i>Choc Izod entaillé (J/m)</i>	<i>Module en flexion (MPa)</i>	<i>Elongation à la rupture (%)</i>
<b>PLA</b>	3834	24,6	3689	4
<b>PS</b>	3400	27,8	3303	2
<b>PP</b>	1400	80,1	1503	400
<b>PEHD</b>	1000	128,16	800	600

Pour pouvoir rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques, les points faibles du PLA tel que son allongement à la rupture et sa tenue au choc doivent être améliorés. Plusieurs voies ont été étudiées : la plastification, la modification de la structure chimique du PLA et son mélange avec d'autres polymères ou son renfort avec des charges [26].

### **I.6.4- Application du PLA**

Jusqu'à présent, les chercheurs ont trouvé peu de polymères qui pourraient substituer les polymères usuels d'origine pétrochimiques [43].

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais grâce à la diminution remarquable du prix, surtout en l'associant à d'autres polymères comme l'amidon, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse et donc pour une application plus large [52].

#### **I.6.4.1- Application médicale et pharmaceutique**

Le PLA est un polymère connu depuis de nombreuses années dans des applications médicales telles que les sutures, les broches orthopédiques ou la médecine galénique. Ce domaine d'application a été développé en raison de la biocompatibilité entre ce polymère et l'être humaine [46]. Il est également utilisé dans les microcapsules et les nanocapsules pour la libération contrôlée de médicaments tels que l'insuline, les hormones et les anti-inflammatoires par simple hydrolyse de la matrice [43].

Il existe également d'autres utilisations de l'acide poly lactique (PLA) dans le domaine médical comme pour la fabriquer :

- ✓ Des Implants.
- ✓ Des matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux.
- ✓ Des valves cardiaques.
- ✓ Des stimulateurs cardiaques.
- ✓ De la peau artificielle.

### **I.6.4.2- Application comme films dans les emballages**

Dans l'industrie agro-alimentaire, il est préférable d'utiliser des bio-emballages non toxiques, qui ne présentent aucun risque de contamination lors de son utilisation et qui possèdent de bonnes propriétés barrières aux gaz, à l'humidité et à la lumière [43].

Ces dernières années, l'utilisation du PLA comme matériau d'emballage a augmenté en Europe, au Japon et aux États-Unis [53].

En effet, le PLA est le polymère qui répond à ces exigences, il est particulièrement adapté à l'emballage des fruits, légumes, beurre, margarine et produits laitiers. De plus, l'administration américaine des denrées alimentaires et des médicaments (Food and Drug Administration) (FDA) a confirmé que le PLA a un faible taux de migration de ses molécules de base (acide lactique et lactide), ce qui en fait le polymère le plus adapté à un usage alimentaire. Les emballages à base de PLA sont également recommandés pour une durée limitée et particulièrement pour les produits froids [43].

### **I.6.4.3- Applications textiles**

À son tour, l'industrie textile offre une variété d'applications pour le PLA. Les fibres à base de PLA se caractérisent par une absorption d'humidité plus élevée que le PET et de meilleures propriétés d'auto-extinction [43]. Les applications principales des fibres et des non-tissés de PLA ne se limitent pas qu'aux vêtements mais aussi à d'autres matériaux comme les draps et les couvertures [53].

De plus, ce polymère est stabilisé aux UV, ce qui réduit la décoloration du tissu. Ceux-ci ont des propriétés mécaniques supérieures à celles produites thermiquement en raison de la dégradation thermique lors du filage thermique [43].

### **I.6.5- Avantages et inconvénients du PLA**

#### **➤ Avantages**

- Etant dérivé de ressources renouvelables il est biodégradable et compostable.
- Transparence, rigide.
- Facilité de mise en œuvre (thermoformage, injection moulage et soufflage) [46].
- 70% en moins de consommation d'énergie fossile pour sa fabrication. [32]
- Une biodégradabilité qui génère moins d'émissions nocives pour l'environnement. Elle se réalise dans des conditions particulières du compostage industriel qui veillent à

obtenir une température, une humidité et une présence de micro-organismes optimale [54].

### ➤ **Inconvénients**

- Faible résistance thermique.
- Peu de souplesse, peu élastique.
- Faibles propriétés barrières [35]
- Ne résiste pas à du remplissage à chaud (résistant à des températures  $< 60^{\circ}\text{C}$ ) [54].
- Ressemble à du PET, mais ne se recycle pas comme le PET (température de fusion plus basse) problème de recyclage [42].

## **I.7- Mélanges de polymères**

### **I.7.1- Généralités**

De nombreux matériaux sont fabriqués à partir de mélanges de polymères à des fins diverses [54]. Le mélange de polymères est un moyen pratique de développer de nouveaux matériaux polymères qui combinent les propriétés excellentes de plusieurs polymères existants. Cette stratégie est souvent moins coûteuse et prend moins de temps que le développement de nouveaux monomères et/ou de nouvelles voies de polymérisation [55]. Les mélanges sont aussi utilisés comme modèles pour tester la compatibilité entre différentes phases de polymères car un mélange présente une grande surface interfaciale (ou d'interphase) par rapport aux structures multicouches [56].

### **I.7.2- Facteurs influençant les propriétés des mélanges**

Il existe plusieurs paramètres qui jouent un rôle important dans les propriétés du mélange. On peut citer les plus importants : la miscibilité, la morphologie, la comptabilisation, ....

#### **I.7.2.1- La miscibilité**

Les termes « compatible » et « miscible » sont souvent confondus dans la littérature. Deux polymères sont dits miscibles lorsqu'ils présentent une miscibilité thermodynamique théorique à l'échelle des "segments polymères". Deux polymères sont compatibles lorsque le mélange a des propriétés souvent plus intéressantes que l'autre polymère acquis indépendamment [33]. Bien que certains mélanges de polymères soient

miscibles, la plupart des mélanges de polymères commerciaux ne le sont pas en raison de leur poids moléculaire élevé. Ils forment donc des structures multi phases [54] et ils donnent souvent des matériaux peu résistants et cassants (fragiles).

Les facteurs qui peuvent influencer la miscibilité de deux polymères dans un mélange sont [33] :

✓ **La polarité** : Les polymères qui ont des structures ou une polarité similaire sont susceptibles de former des mélanges miscibles. Par contre, une différence de polarité produit généralement l'immiscibilité.

✓ **Les attractions spécifiques entre les groupes fonctionnels** : Les polymères peuvent établir entre eux des liaisons Hydrogène, acide-base, de transfert de charge, ion- dipôle ou des complexes métalliques. Ce type d'interactions, dans les mélanges de polymères, n'est pas très courant mais s'ils existent, les polymères peuvent être miscibles.

✓ **Masse molaire** : Une faible masse molaire permet un meilleur mélange. Lorsque les masses molaires sont similaires, les polymères sont miscibles. Si les deux polymères ont la même composition chimique mais des masses molaires différentes, ils peuvent être non miscibles.

✓ **La quantité d'un polymère par rapport à l'autre dans un mélange** : Alors que deux polymères présents dans un mélange en quantités égales peuvent ne pas être miscibles, une petite quantité d'un polymère est soluble dans une grande quantité d'un autre polymère.

### **I.7.2.2- La morphologie**

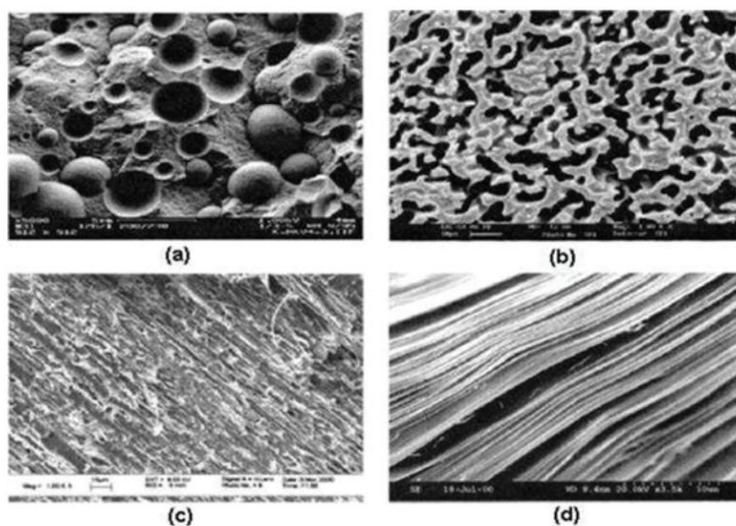
Pour un mélange de polymère, il est important de contrôler la morphologie et d'éviter son évolution au cours des étapes de mise en œuvre. Une morphologie stable et une adhésion suffisante permettent des propriétés d'usage intéressantes. La morphologie d'un mélange peut évoluer en fonction [57] :

- Des proportions des phases,
- Des conditions de mise en œuvre : température, taux de cisaillement,
- Du rapport de viscosité des deux polymères.

La morphologie d'un mélange de polymères non miscibles ayant une influence déterminante sur les propriétés finales des matériaux, le développement des morphologies au cours du processus de mélange a fait l'objet d'études approfondies au cours des deux dernières décennies [58]. Il existe deux types de morphologies pouvant être observés lors du mélange de deux polymères non-miscibles en fonction de leurs proportions relatives [56] :

✓ *Des morphologies nodulaire à fibrillaire* : lorsqu'un des deux polymères est fortement minoritaire, il est dispersé sous la forme d'inclusions dans la matrice constituée du polymère majoritaire. Selon les paramètres et les propriétés des polymères du mélange, les nodules peuvent présenter une structure sphérique, cylindrique ou lamellaire (de type sandwich) (*Figure I.20, a, c et d*).

✓ *Une morphologie co-continue* : lorsque la fraction volumique de la phase minoritaire augmente, une structure composée de deux phases continues est observée par percolation des nodules de chacune des phases. La co-continuité peut être partielle dans le cas où quelques nodules subsistent, ou totale dans le cas où tous les nodules coalescent formant deux phases continues distinctes (*Figure I.20, b*). Les phases sont complémentaires et chacune représente exactement le négatif de l'autre.



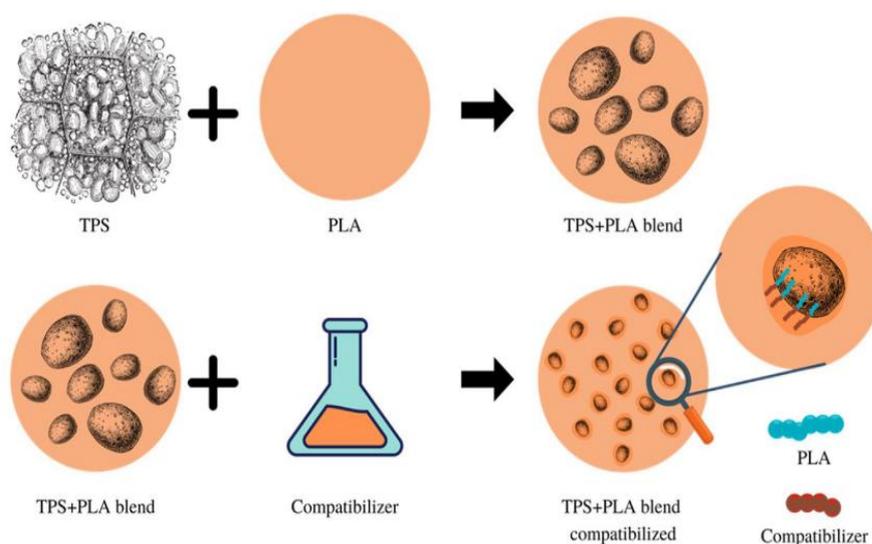
**Figure I.20** : Illustration des différents types de morphologies de mélanges immiscibles : (a) dispersé, (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich) [56].

## I.7.2.3- La compatibilisation

Les mélanges miscibles de polymères ne représentent qu'un petit nombre de cas rencontrés, les mélanges de polymères non miscibles sont plus fréquents. Ils se caractérisent par une structure hétérogène. Ces mélanges sont généralement incompatibles en raison du manque d'interactions favorables entre les chaînes polymères mélangées [59]. La compatibilisation est le processus de modification de l'interface dans les mélanges de polymères non miscibles. Cela conduit à une réduction de l'énergie interfaciale, au développement et à la stabilisation des morphologies souhaitées pour obtenir des mélanges de polymères aux propriétés améliorées [33].

Les compatibilisants sont des espèces macromoléculaires qui présentent une activité interfaciale dans des mélanges de polymères hétérogènes [55]

La **Figure I.21** ci-dessous représente les changements attendus dans le mélange TPS/PLA après l'ajout d'un compatibilisant [60].



**Figure I.21:** Processus de compatibilisation des mélanges TPS/PLA [60].

Il y a donc trois conditions à remplir pour obtenir la compatibilisation [33] :

- ✓ La réduction de la tension interfaciale qui facilite une dispersion fine.
- ✓ La stabilisation de la morphologie contre les modifications destructrices pendant les procédés avec un cisaillement fort et une contrainte forte (pendant le moulage par injection).
- ✓ L'amélioration de l'adhésion entre les phases à l'état solide, ce qui facilite le transfert de la contrainte et améliore les propriétés mécaniques du produit.

### **I.7.3- Procédés d'élaboration des mélanges**

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la préparation des mélanges de polymères Shaw (1982) [56] :

#### **I.7.3.1- Par voie fondue (mélangeur interne, extrusion)**

Cette méthode de mélangeage est la seule utilisée à l'échelle industrielle capable de produire un cisaillement élevé nécessaire à la dispersion des composants. Elle donne la possibilité de contrôler la morphologie des mélanges en jouant sur la température de la masse fondue, le taux de cisaillement et le temps de mélange. En outre, des réactions mécano-chimiques peuvent se produire à l'état fondu (dégradation, greffage, ...) entre les différents constituants.

#### **I.7.3.2- Par voie solvant**

Cette technique consiste en la dissolution des polymères dans un co-solvant qui sera suivie par la lyophilisation ou le séchage. Cette voie est surtout réservée et plus utilisée au laboratoire et peut conduire à des résultats variables en fonction des solvants utilisés. Un exemple classique de cet effet se produit dans le système Poly (styrène) / poly (éther de méthyle et de vinyle) où une seule phase peut être coulée à partir de la solution dans le toluène, par contre il a été trouvé par Bank et al. (1971) [61] que l'utilisation du chloroforme comme solvant donne deux phases. Cependant, cette méthode plus coûteuse a des effets environnementaux indésirables du fait de l'utilisation de solvants parfois nocifs.

### **I.7.3.3- Mélange bicouche (bilayer)**

C'est une méthode récente. Elle est basée sur la fabrication de films multicouches. Cela implique le revêtement de films formés par compression avec des polymères ou des procédés de trempage. Elle a été utilisée dans des travaux récents pour l'élaboration de films bicouches de mélanges de PLA/TPS [62]. Elle est surtout utilisée pour contourner le problème d'immiscibilité des polymères à mélanger. Cette méthode de fabrication peut être remplacée par l'extrusion ou de laminage dans la recherche à grande échelle ou des installations industrielles. C'est d'ailleurs la méthode utilisée dans notre travail.

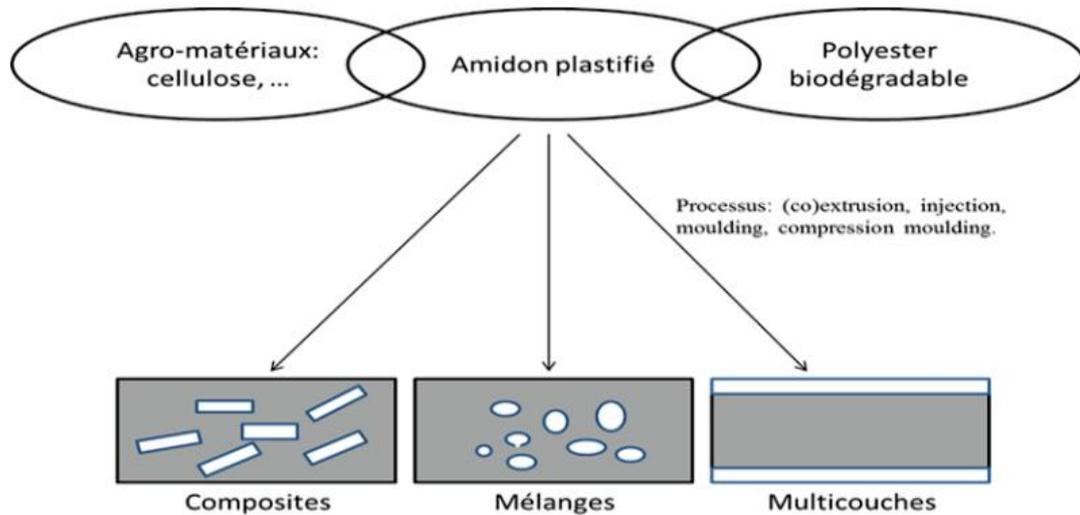
### **I.7.4- Mélanges de polymères biodégradables**

Les différents problèmes rencontrés avec les plastiques conventionnels, surtout au niveau environnemental, ont conduit au développement de nouveaux bioplastiques tout étant proches des performances excellentes des plastiques conventionnels. Dans ce cadre, beaucoup de recherches se sont intéressées à la réalisation de mélanges de polymères biosourcés biodégradables et ont tenté d'obtenir les meilleures performances possibles. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés aux mélanges à base d'amidon thermoplastique (TPS), de PLA ainsi qu'au mélange TPS/PLA, sujet de notre présent travail.

#### **I.7.4.1- Mélanges de polymères biodégradables à base d'amidon plastifié (TPS)**

La plupart des polymères naturels comme l'amidon sont des matériaux hydrophiles contenant des groupes hydroxyle ou polaires. D'autre part, la plupart des polymères synthétiques biodégradables, en particulier les polyesters aliphatiques, sont semi-polaires. L'association de ces deux types de polymères présente un grand intérêt car elle peut conduire au développement d'une nouvelle gamme de matériaux polymères biodégradables [56].

L'amidon thermoplastique (TPS) peut être combiné avec deux types de matériaux différents pour produire des matériaux compostables : polyesters biodégradables ou agromatériaux (lignine, cellulose, etc.). La **Figure I.22** montre les différents types de structures qui peuvent être obtenus ainsi que le processus connecté [56].



*Figure I.22 : Schéma des systèmes multiphasés à base d'amidon plastifié : processus et structures [56].*

Les mélanges à base d'amidons plastifiés présentent plusieurs avantages : une hydrophobicité accrue et une stabilité dimensionnelle améliorée. De plus, cette stratégie permet d'incorporer la plupart des amidons plastifiés dans ces mélanges sans les altérer [59]. Le principal intérêt est que les polyesters permettent de pallier en partie les faiblesses de l'amidon plastifié, et l'ajout d'amidon plastifié permet de réduire le coût de production du matériau tout en conservant ses propriétés biodégradables [59].

## **I.7.5- Mélange amidon thermoplastique (TPS) / poly acide lactique (PLA)**

Ainsi, un grand intérêt est porté aux mélanges d'amidon et les polyesters biodégradables et plus particulièrement le PLA vu ses propriétés intéressantes et qui est d'ailleurs de notre travail.

### **I.7.5.1- Généralités**

Les systèmes multiphasiques sont devenus des sujets de recherches importants dans le domaine des polymères [33], Ces dernières années, l'interaction des mélanges de polymères a été étudiée pour améliorer leurs propriétés et diminuer leur coût de production. Des études ont montré que le mélange de polymères naturels et polymères synthétiques biodégradables est une alternative à la production industrielle de produits plastiques à courte durée de vie et la réduction de l'empreinte environnementale. Malgré ses avantages, la combinaison de ces deux types des polymères présente certains

inconvenients dans leur interaction car la plupart des polymères naturels sont des matériaux hydrophiles alors que la plupart des polymères synthétiques biodégradables sont hydrophobes [60].

Dans ce contexte, beaucoup de recherches [63-70] ont été orientés vers l'étude de la combinaison d'amidon thermoplastique (TPS) avec le polymère biodégradable : PLA [60]. En effet, malgré l'importance des propriétés attendues associées des deux polymères, étant immiscibles, sans compatibilisant les propriétés obtenues d'un tel mélange restent faibles, ce qui a attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour contourner ces inconvenients. Ainsi, diverses stratégies de compatibilisation ont été envisagées.

### **I.7.5.2- Facteurs influençant la compatibilité des mélanges TPS/PLA**

Des efforts ont été fournis à travers des travaux de recherches [71], pour développer des produits biodégradables à partir d'une ressource entièrement renouvelable en mélangeant de l'amidon thermoplastique avec du PLA. Cependant, le principal problème de ce système de mélange est la faible interaction interfaciale entre l'amidon hydrophile et le PLA hydrophobe. Pour améliorer la compatibilité d'un tel mélange beaucoup de recherches ont été réalisées dans ces dernières décennies. Nous présenterons dans ce qui suit les principaux résultats obtenus dans certaines recherches traitant des mélanges TPS/PLA et leur compatibilisation.

#### **I.7.5.2.1- Effet de l'acide citrique**

Pour améliorer la compatibilité d'un tel mélange, de nombreux chercheurs J.G.Yu et al. (2005) ; Wang N. et al. (2007) ; Wang N. et al. (2007) [72-74] ont utilisé l'acide citrique comme plastifiant et compatibilisant. Il est considéré comme une substance non dangereuse pour l'environnement d'où son grand intérêt. Ils ont été trouvés que l'acide citrique améliore la dispersion entre les deux phases dans le mélange TPS/PLA et conduit également à une diminution de la viscosité. En effet, E. Chabrat et al. (2012) [75], en étudiant les mélanges thermoplastiques farine de blé/PLA, ont trouvé que l'utilisation de l'acide citrique (AC) favorise la compatibilité des phases et peut être considéré comme comptabilisant (par estérification et en développant des liaisons hydrogène) et comme un agent de dépolymérisation de l'amidon et du PLA. Il a été trouvé que l'ajout d'une petite quantité d'acide citrique a considérablement modifié la répartition des phases du mélange. Le même résultat a été observé par N. Wang et al. (2007) [73,74] sur des mélanges

TPS/PLA purs. Ils ont remarqué que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PLA est restée constante quelle que soit la quantité d'acide citrique (AC) dans le mélange ainsi que la présence d'eau [75].

Par ailleurs, J.G. Yu et al. (2005) [72] ont rapporté que l'acide citrique (AC) interagit avec l'amidon pour former de fortes liaisons hydrogène, améliorant ainsi ses propriétés thermiques et sa stabilité à l'eau tout en inhibant la rétrogradation. Cependant, Noorizzah I. et al. (2017) [76] ont conclu qu'une teneur plus élevée en AC a accéléré la dégradation des mélanges PLA/TPS.

### **I.7.5.2.2- Effet de l'eau sur le mélange contenant de l'acide citrique**

Il est bien connu que l'eau est utilisée dans ce mélange TPS/PLA comme plastifiant pour l'amidon. En effet, N. Wang et al. (2007) [73] ont montré que 10% en poids d'eau comme plastifiant dans le mélange améliore la fluidité et la plastification du TPS. D'autre part, E. Chabrat et al. (2012) [75] ont trouvé que l'eau améliore l'accès dans le réseau polymère grâce à un effet de gonflement et abaisse encore plus la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ils ont aussi confirmé que l'eau favorise la gélatinisation de l'amidon.

### **I.7.5.2.3- Effet du l'ajout du PVA dans le mélange**

Plusieurs tentatives ont été faites pour mélanger l'amidon avec des polymères synthétiques biodégradables. Parmi ces polymères, l'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère synthétique biodégradable bien connu avec d'excellentes propriétés mécaniques. Le mélange d'amidon et de PVA sont intéressants car un tel mélange présente une excellente compatibilité. Ainsi, en élaborant un mélange amidon/PVA, Azahari N.A et al. (2011) [77] ont trouvé que l'ajout de l'amidon de maïs à la matrice PVA augmente le taux de dégradation des échantillons alors que les propriétés de traction des films diminuent avec l'augmentation de la teneur en amidon de maïs dans le PVA. Dans un autre travail, Tănase E-E et al. (2015) [78] ont montré que les matériaux polymères à base d'alcool polyvinylique PVA et d'amidon se révèlent perméables. Ces derniers ont de bonnes propriétés physiques et mécaniques. Ces bons résultats ont suggéré que l'ajout du PVA au mélange TPS/PLA peut améliorer les propriétés notamment à travers une meilleure compatibilisation, comme il a été trouvé dans un travail antérieur [77,79-81].

### **I.7.5.2.4- Effet du tween 80 sur les propriétés mécaniques thermiques de mélange**

Dans des travaux antérieurs, des matériaux tels que l'amidon [63, 65, 82, 83] et les dérivés de cellulose [84,85] ont été largement étudiés en tant que composants de mélanges pour le PLA dans le but d'améliorer ses propriétés globales. L'effet des plastifiants a été étudié sur les propriétés des films PLA/CAB par S. Girdthep et al. (2011) [86]. Différentes quantités du Tween 80 ont été utilisées pour le PLA : 5, 10, 15 et 20% en Tween 80 et il a été observé une augmentation de la température de fusion ( $T_f$ ) et la diminution de la température de transition vitreuse avec la teneur en Tween 80. Une seule  $T_g$  a été relevée pour toutes les compositions de mélange, suggérant que les mélanges PLA/CAB sont compatibles dans la phase amorphe. Cependant, il a été trouvé que l'ajout de Tween 80 réduit de manière significative le module de Young des films mélanges [86].

### **I.7.5.2.5- Effet du polyéthylène glycol (PEG) sur le mélange**

Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère non toxique, utilisé souvent comme agent comptabilisant. Ainsi dans le travail de Ferrarezi et al. [45], le polyéthylène glycol a été utilisé dans le mélange TPS/PLA et l'influence de PEG sur la morphologie et les propriétés des mélanges de PLA/TPS a été étudiée Il a été trouvé que l'ajout de PEG a entraîné une augmentation de la cristallisation du PLA en raison de son effet plastifiant et de l'amélioration de la qualité du mélange.

Le mélange PLLA-PEG-PLLA/amidon a été aussi étudié [87] et a montré un équilibre intéressant entre stabilité thermique, propriétés mécaniques, hydrophilie et rentabilité qui sont très prometteurs pour le développement d'applications biomédicales, d'emballage et agricoles entièrement biodégradables.

Dans un autre travail [88], il a été trouvé que lorsque le PEG est dispersé dans le PLA et l'amidon, le polyester ramifié/réticulé contenant des chaînes de PEG, formé par la réaction d'estérification, est facilement intégré à l'interface entre le PLA et l'amidon.

Tous ces résultats confirment ainsi son rôle d'agent compatibilisant.

Des études approfondies ont été menées pour développer et caractériser des films bicouches biodégradables d'amidon de palmier à sucre et de poly (acide lactique). Ces films ont été préparés sans ajout de compatibilisants. Les résultats ont montré que les propriétés physiques, mécaniques et barrières des films à base de TPS augmentaient avec l'ajout d'une couche de PLA à 50 %. D'un autre côté, les résultats FTIR de ces films n'ont

montré aucune interaction spécifique entre le TPS et le PLA, ce qui implique que les deux composants étaient totalement immiscibles [53].

### **I.7.5.2.6- Effet des plastifiants de l'amidon et du PLA**

La dépolymérisation du PLA et de l'amidon qui peut intervenir dans les films, conduit à une détérioration des propriétés mécaniques du mélange notamment la résistance à la traction. Ainsi, les propriétés mécaniques du mélange TPS/PLA ne satisfont pas l'application scientifique, et pour que les propriétés d'un tel mélange soit idéal, des plastifiants du PLA devront être utilisés, tels que la triacétine, le tributyl citrate de tributyle et le citrate d'acétyl tributyle [71].

**CHAPITRE II :**  
**Partie expérimentale**

### CHAPITRE II : Partie expérimentale

#### II- Introduction

Après une revue bibliographique générale sur le sujet et l'objectif de notre travail, nous entamons la partie expérimentale en commençant par la présentation des matériaux utilisés. Nous détaillerons par suite le mode opératoire pour l'élaboration des différents films à base de mélange TPS/PLA. Enfin, nous décrirons les différentes techniques de caractérisations nécessaires au cours de cette étude pour examiner les propriétés des mélanges élaborés.

#### II.1- Les produits utilisés

##### II.1.1- L'amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de pomme de terre, appelé aussi amidon soluble, commercialisé chez RIEDEL- DE HOEN (N° CAS : 9005-25-8). Il est en poudre fine et naturellement de couleur blanche. Il a été utilisé comme matière première pour la préparation des différents films, c'est l'un des matériaux de base.



*Figure II.1 : Amidon soluble, commercialisé.*

##### II.1.2- Le Poly acide lactique (PLA)

Le PLA, produit par "Nature WORKS LLC" et commercialisé sous la marque "IngeoTMBiopolymer 7001D", a été utilisé pour la réalisation des mélanges avec le TPS. Il se présente généralement sous la forme de filaments, mais aussi de granulés (pellets en anglais). A son état d'origine non pigmenté, il se trouve sous forme de petites billes ou bâtonnets.



*Figure II.2 : Les granulés de PLA vierge.*

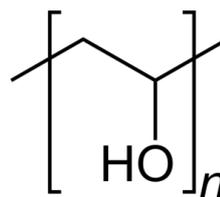
Le **Tableau II.1** ci-dessous représente les principales caractéristiques physico-chimiques du PLA (7001D) utilisé [90].

*Tableau II.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D.*

Propriétés	Valeurs
<i>Densité</i>	1.24
<i>Indice de fluidité (g/10 min) : [210°C, 2.16kg]</i>	6
<i>Température de fusion (°C)</i>	145-160
<i>Température de transition vitreuse (°C)</i>	55-60
<i>Taux de cristallinité (%)</i>	1.5
<i>Masse molaire moyenne en nombre (g.mol<sup>-1</sup>)</i>	75000
<i>Propriété optique</i>	Transparent

### II.1.3- Le poly vinyle alcool (PVA)

Le poly vinyle alcool (PVA) a été obtenu chez SIGMA-ALDRICH (N° CAS : 9002-89- 5) de grade commercial. Il est en poudre solide blanche (incolore), inodore et non toxique, soluble dans l'eau. Il est parfois fourni sous forme de billes ou de solutions dans l'eau.



*Figure II.3 : Le PVA et sa structure chimique.*

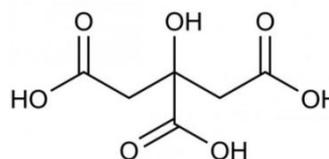
Le *Tableau II.2* ci-dessous résume les principales caractéristiques du PVA utilisé.

*Tableau II.2 : Principales caractéristiques du PVA.*

Propriétés	Index
<i>Formule moléculaire</i>	[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O] <sub>n</sub>
<i>Masse molaire du motif répétitif</i>	44.0526 (g/mol)
<i>Point de fusion</i>	230-240°C
<i>Densité</i>	1.9-1.31

### II.1.4- L'Acide citrique (AC)

L'acide polycarboxylique utilisé dans cette étude est l'acide citrique anhydre. Il est présent significativement dans une grande variété de fruits et de légumes et surtout dans les agrumes. Il est utilisé dans ce travail comme plastifiant de l'amidon et comme compatibilisant. L'acide citrique est généralement utilisé sous forme de cristaux incolores avec un goût agréable quoique fortement acide.



*Figure II.4 : L'acide citrique et la formule semi-développé.*

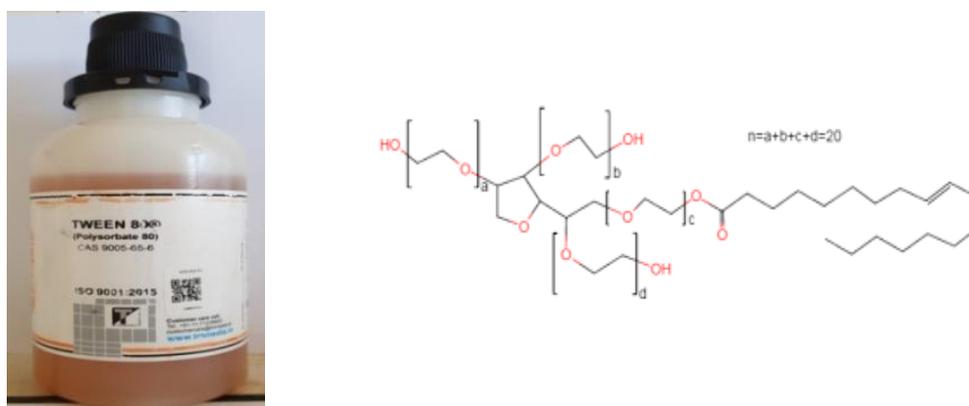
Le *Tableau II.3* ci-dessous représente les principales caractéristiques de l'acide citrique utilisé.

*Tableau II.3 : Principales caractéristiques de l'acide citrique.*

Propriétés	Index
<i>Formule moléculaire</i>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
<i>Masse moléculaire</i>	192.13 (g/mol)
<i>Point de fusion</i>	153°C
<i>Densité</i>	1.665

### II.1.5- TWEEN 80

TWEEN 80 ou le polysorbate 80 de grade commercial (N°CAS: 9005-65-6) est utilisé dans ce travail comme émulsifiant. Il peut servir comme un agent compatibilisant pour diminuer l'immiscibilité entre les deux phases des polymères hydrophobe et hydrophile. C'est un liquide huileux visqueux, de couleur clair à ambré.



*Figure II.5 : Tween80 et sa structure.*

Le *Tableau II.4* ci-dessous représente les principales caractéristiques de Tween80 utilisé.

*Tableau II.4 : Principales caractéristiques du Tween 80.*

Propriétés	Index
<i>pH</i>	5-7 (20°C, 50 g/L dans H <sub>2</sub> O)
<i>Point éclair</i>	>149°C
<i>Point d'ébullition</i>	>100°C
<i>Densité</i>	1.07, à 25°C
<i>Valeur de saponification</i>	45-55

### II.1.6- Chloroforme

Le chloroforme ou trichlorométhane de grade commercial (N° CAS : 67-66-3) a une pureté de 99.0-99.4%. C'est un liquide incolore hautement volatil et d'odeur caractéristique. Il est utilisé dans notre travail comme un solvant de PLA.

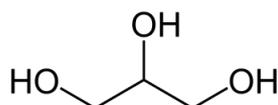
Le **Tableau II.5** ci-dessous représente les principales caractéristiques de chloroforme utilisé.

*Tableau II.5 : Principales caractéristiques du Chloroforme.*

Propriétés	Index
<i>Formule</i>	CHCl <sub>3</sub>
<i>Masse moléculaire</i>	119.38 g/mol
<i>Point de fusion</i>	-63°C
<i>Point d'ébullition</i>	60.5-61.5°C
<i>Densité</i>	1.476-1.483, à 25°C

### II.1.7- Le glycérol

Le glycérol est une molécule qui possède trois groupes hydroxyle (HOCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH), il est utilisé comme plastifiant de l'amidon. Il permet d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères et ainsi rendre les corps souples et flexibles. De plus, le glycérol rend le film plastique transparent. C'est un liquide incolore (transparent), visqueux et inodore au goût sucré. Le glycérol utilisé dans le présent travail a été obtenu de chez VWR PROLABO. Les plastifiants des amidons sont généralement utilisés à un taux massique de 30%.



*Figure II.6 : Formule semi- développée du glycérol.*

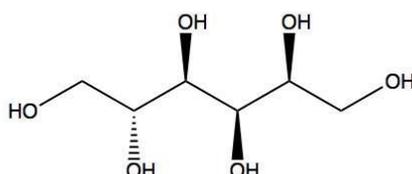
Le **Tableau II.6** ci-dessous représente les principales caractéristiques de glycérol utilisé :

*Tableau II.6 : Principales caractéristiques de glycérol.*

Propriétés	Index
<i>Formule</i>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
<i>Point de fusion</i>	20 °C
<i>Point d'ébullition</i>	182 °C
<i>Densité</i>	1.26

### II.1.8- Le sorbitol

Le sorbitol est un alcool de sucre naturel, c'est un liquide transparent et incolore et sirupeux et limpide, miscible à l'eau, il possède six groupes hydroxyles. Le sorbitol utilisé dans le présent travail a été obtenu de chez SIGMA-ALDRICH, il est utilisé pour la plastification de l'amidon et il joue aussi le rôle d'un compatibilisant.



*Figure II.7 : Formule semi- développée du sorbitol.*

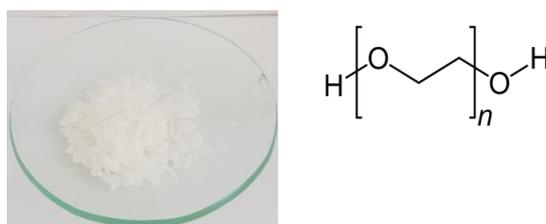
Le **Tableau II.7** ci-dessous représente les principales caractéristiques de sorbitol utilisé.

*Tableau II.7 : Principales caractéristiques de sorbitol.*

Propriétés	Index
<i>Formule</i>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
<i>Masse molaire</i>	182,17 g/mol
<i>Point d'ébullition</i>	> 100°C
<i>Densité</i>	1.49, à 25 °C

### II.1.9- Poly éthylène glycol (PEG)

Le poly éthylène glycol utilisé est un polymère neutre de poids moléculaire 2000. C'est un polymère hydrosoluble, faiblement immunogène et biocompatible formé par des unités répétitives d'éthylène glycol. Produit par la compagnie "BIOCHEM Chemopharma" de grade commerciale (N°CAS : 25322-68-3), c'est un solide blanc laiteux (flocons blancs), il est utilisé dans notre travail comme plastifiant du PLA et comme compatibilisant.



*Figure II.8 : Poly éthylène glycol (PEG) et sa structure chimique.*

Le *Tableau II.8* ci-dessous représente les principales caractéristiques du PEG utilisé.

*Tableau II.8 : Principales caractéristiques du PEG.*

Propriétés	Index
<i>Formule</i>	$H(OCH_2CH_2)_nOH$
<i>Masse molaire</i>	2000g/mol
<i>Point de fusion</i>	57,5°C
<i>pH</i>	5 - 7 (100 g/l, H <sub>2</sub> O, 20°C)
<i>Densité</i>	1,2 (à 20°C)

## II.2- Méthodes expérimentales

### II.2.1- Elaboration des films

Pour la réalisation des différents films à base de TPS, PLA et du mélange TPS/PLA, la technique du "casting" a été utilisée. C'est la technique la plus utilisée, la plus pratique et la plus disponible au niveau du laboratoire. En effet, la technique à l'état fondu est la plus efficace et c'est celle utilisée au niveau industrielle. Cependant, on s'est heurté à l'indisponibilité d'une extrudeuse ou d'un mélangeur interne d'où l'utilisation de la technique du casting.

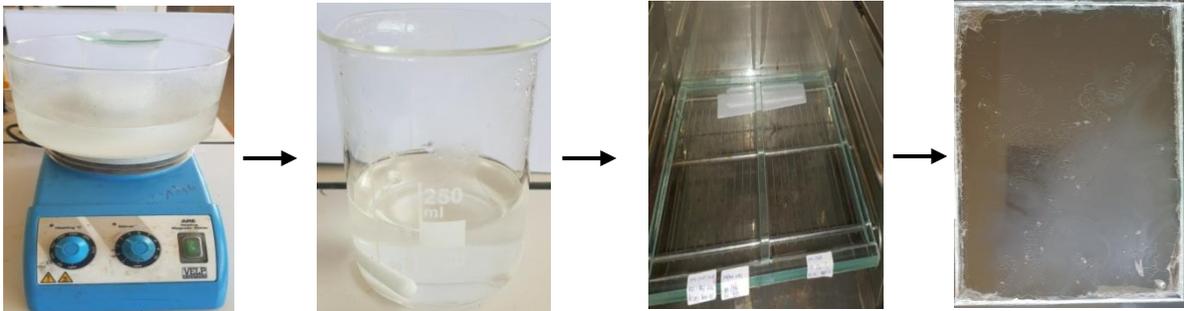
Avant la réalisation des différents mélanges par casting, l'amidon et le polyacide lactique ont été séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 heures pour éliminer toutes traces d'humidité.

Les films ont été élaborés en bi couches vu que les deux polymères sont immiscibles, et polarités différentes: le film de TPS a été préparé en premier puis le film du PLA a été préparé sur le premier par casting.

#### II.2.1.1- Elaboration des films à base d'amidon thermoplastique (TPS)

Les films à base d'amidon ont été réalisés par casting en utilisant l'eau distillée et des plastifiants. Une quantité d'amidon (5g) a été dispersée dans l'eau distillée (100ml). Le glycérol ou (un mélange de glycérol: sorbitol (1:1)), selon les formulations préparées, a été ensuite ajouté, comme plastifiant, à un taux de (30% en poids par rapport à la masse d'amidon). Une quantité d'acide citrique (10% en poids) a été enfin introduite comme plastifiant pour l'amidon et éventuellement comme compatibilisant pour les deux films. La solution est chauffée à 80°C pendant 1 heure jusqu'à ce que le mélange devient transparent

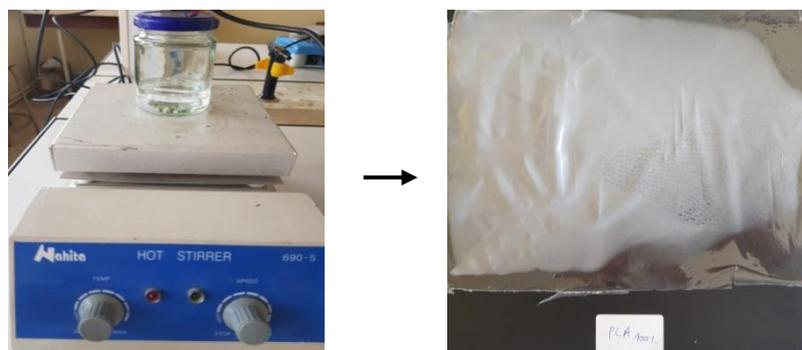
et homogène. La solution obtenue est ensuite refroidie vers la température de 60°C et enfin coulée dans des plaques rectangulaires en verre, qui seront placées dans une étuve à 35°C pendant 48h. Un film transparent a été obtenu après évaporation du solvant (l'eau). Il sera décollé facilement de la plaque pour le film amidon (100%) et dans des autres mélanges, il sera laissé dans les plaques pour la coulée du 2<sup>ème</sup> film (PLA) pour les autres formulations des différents mélanges.



*Figure II.9 : Préparation des films à base d'amidon.*

### II.2.1.2- Elaboration des films à base du PLA

Pour préparer le film à base de PLA, une quantité de 1g de PLA a été dissoute dans 50ml de chloroforme, utilisé comme solvant, sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète du PLA dans le solvant. La solution obtenue a été versée dans une plaque rectangulaire en verre. Elle est laissée à température ambiante, sous la haute, pendant 24h pour l'évaporation du solvant.



*Figure II.10 : Préparation des films à base de PLA.*

### II.2.1.3- Elaboration des films bicouches à base du mélange TPS/PLA

Pour élaborer les différents films à base des mélanges TPS/PLA (50% : 50%), nous avons utilisé la méthode bicouche (couche sur couche) par la technique du casting. Le TPS est d'abord préalablement préparé comme décrit plus haut dans l'élaboration du film TPS. D'autre part, le PLA est dissout dans un volume minimum de chloroforme sous agitation. La solution obtenue est alors coulée sur le film (séché) de TPS fraîchement préparé.

Les différents films de ce mélange ont été ainsi préparés en coulant les solutions de PLA (B) sur le film séché fraîchement préparé de la solution de TPS (A). Le film bicouche obtenu après séchage à température ambiante sous la hotte pour 24 heures est enfin soigneusement démoulé.

Les différents films (TPS/PLA) ont été préparés avec la formulation TPS/PLA (50% : 50%). Ils ont été élaborés avec l'utilisation de : L'acide citrique (10% en poids), le plastifiant (30% en poids), glycérol ou le mélange (glycérol: sorbitol 50% : 50%), selon la formulation du film, dans la solution du TPS (A). D'un autre côté : le TWEEN80 (5%) a été ajouté ou non, selon le mélange, dans la solution du PLA (B).

Les deux polymères le PVA et le PEG ont été ajoutés comme compatibilisants, avec un taux de 10% en poids du mélange, dans la solution (A) et dans la solution (B) respectivement pour les formulations suivantes : **TPS:PVA/PLA (40:10/50 %)(F<sub>6</sub>)** et **TPS/PLA : PEG (50/40:10 %)(F<sub>7</sub>)** et **TPS : PVA/PLA:PEG (40 :10/40 :10 % ) (F<sub>8</sub>)**.

Les différents films : TPS, PLA et les différents mélanges TPS/PLA réalisés dans ce travail, nommés de F1 à F8 sont représentés dans le **Tableau II.9** suivant.

**Tableau II.9** : Composition et nomination des différents films préparés.

<b>Films</b>	<b>TPS (%)</b>	<b>PVA (%)</b>	<b>PLA (%)</b>	<b>PEG (%)</b>	<b>Acide citrique (%)</b>	<b>Glycérol (%)</b>	<b>Glycérol : Sorbitol (1 :1) (%)</b>	<b>Tween80 (%)</b>
<b>F1</b>	100	0	0	0	10	30	0	0
<b>F2</b>	0	0	100	0	0	0	0	0
<b>F3</b>	50	0	50	0	10	30	0	0
<b>F4</b>	50	0	50	0	10	30	0	5
<b>F5</b>	50	0	50	0	10	0	30	0
<b>F6</b>	40	10	50	0	10	30	0	0
<b>F7</b>	50	0	40	10	10	30	0	0
<b>F8</b>	40	10	40	10	10	30	0	0

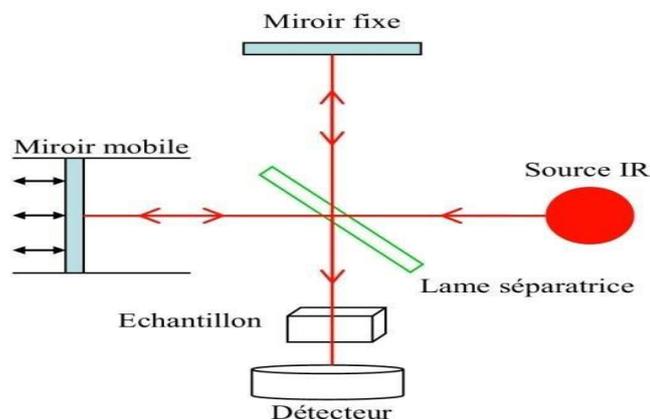
### II.3- Les caractérisations des films à base TPS/PLA

#### II.3.1- Caractérisation de la structure chimique

##### II.3.1.1- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères [36]. Elle permet d'identifier et de quantifier l'apparition et la disparition des groupements fonctionnels à partir des modes de vibration des atomes et des molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes [91]. Dans notre travail, elle est utilisée pour nous permettre de confirmer des réactions possibles des groupements du TPS avec le PLA à travers la détection ou non de nouvelles liaisons dans le cadre de l'étude d'une éventuelle compatibilisation et ainsi de voir l'influence de l'ajout des plastifiants et des compatibilisants sur les liaisons déjà existantes et sur l'interface entre les deux polymères ou une quelconque modification dans leurs spectres.

Un faisceau de lumière infrarouge, traverse l'échantillon de la matière à analyser, celle-ci en absorbe une partie et des modifications des liaisons interatomiques (vibrations, déformations) ont lieu. Ces changements sont perçus par le détecteur et l'examen de la lumière transmise, permet d'établir le spectre infrarouge en absorbance ou en transmittance (*Figure II.11*).



*Figure II.11 : Principe de la spectroscopie Infrarouge (IR) [92].*

Les spectres FT-IR des différents échantillons ont été enregistrés en mode transmittance en utilisant un spectromètre infrarouge de modèle «*SHIMADZU IRSpirit, QATR-S*», le système exploite un logiciel «*Lab Solutions*». L'analyse est réalisée sur les différents films. La plage de balayage est comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec un nombre de scans de 16 et d'une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Cette analyse a été effectuée au niveau de Laboratoire Groupement Pharmaceutique Algérien (LGPA), Reghaia - Alger.



*Figure II.12 : Spectroscopie FT-IR SHIMADZU.*

### **II.3.2- Caractérisations thermiques**

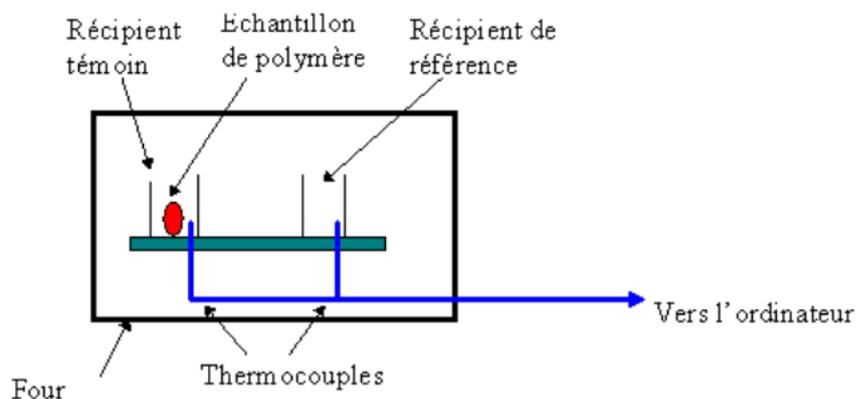
L'étude thermique a été réalisée par deux analyses : l'analyse calorimétrique à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (TGA).

#### **II.3.2.1- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La DSC est une technique d'analyse thermique utilisée pour étudier les transitions thermiques produites par des transformations chimiques (polymérisation, réticulation, ...) ou physiques (fusion, cristallisation, transition vitreuse, ...) [46] aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Dans la présente étude, cette technique a été utilisée pour étudier la stabilité thermique à travers l'évolution des températures de transition vitreuse des différents films avec les différentes tentatives de compatibilisation des mélanges TPS/PLA.

L'appareil est constitué principalement d'un four qui chauffe habituellement à une vitesse de 10°C/minute. Il contient deux récipients situés sur une mini-balance. Dans l'un sera introduite une petite quantité de l'échantillon polymère, l'autre récipient, laissé vide, c'est le récipient de référence. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur.

L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence lors du cycle chauffage-refroidissement, et les convertit en flux de chaleur (*Figure II.13*).



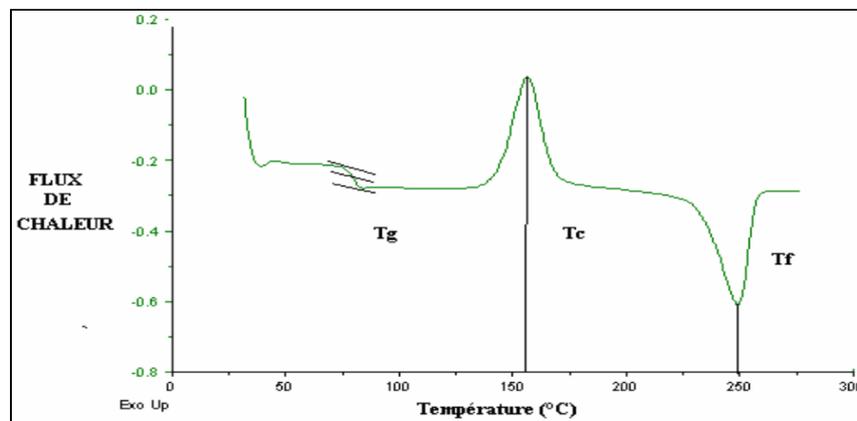
*Figure II.13 : Principe de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).*

Les analyses calorimétriques ont été effectuées sur un calorimètre de marque «Setline» au niveau d'Institut Algérien du Pétrole (IAP), Oran. Les échantillons de masses d'environ 15 mg ont été placés dans des creusets en aluminium et ont été chauffés de 20°C à 300°C (1er balayage) à une vitesse de chauffage de 10°C/min, puis refroidi jusqu'à 20°C à une vitesse 20°C/min. Un deuxième chauffage (2ème balayage) a été effectué selon le même protocole du 1er balayage. C'est ce dernier balayage qui est habituellement étudié, le premier balayage a pour rôle d'éliminer l'historique thermique de l'échantillon.



*Figure II.14 : Appareil d'analyse DSC.*

Les résultats s'expriment sous forme d'un thermogramme avec la température de l'échantillon en abscisse et le flux de chaleur en ordonnée [91]. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ), de cristallisation ( $T_c$ ) et de fusion ( $T_f$ ) ont été déterminées à partir du thermogramme. Un exemple d'un thermogramme DSC avec ces différentes températures caractéristiques est représenté sur la **Figure II.15**.



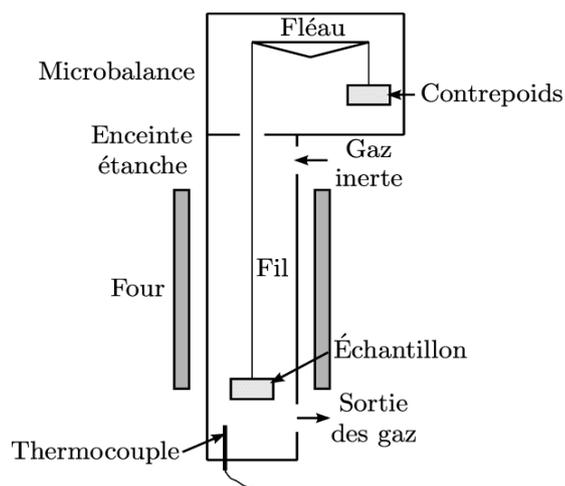
**Figure II.15** : Allure générale d'un thermogramme obtenu en DSC [93].

### II.3.2.2- Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer la perte de masse ou les variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde [45].

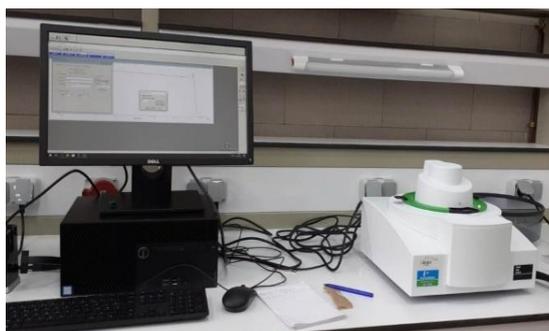
Dans notre présent travail, cette technique a été utilisée pour déterminer la température de décomposition (température de dégradation) des films (mélanges) ainsi que la stabilité thermique après ajout des différents compatibilisants.

L'ATG est constituée typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), et d'un thermocouple pour mesurer la température (**Figure II.17**) [26]. Il permet de mesurer les gains ou pertes enregistrées par un système d'acquisition.



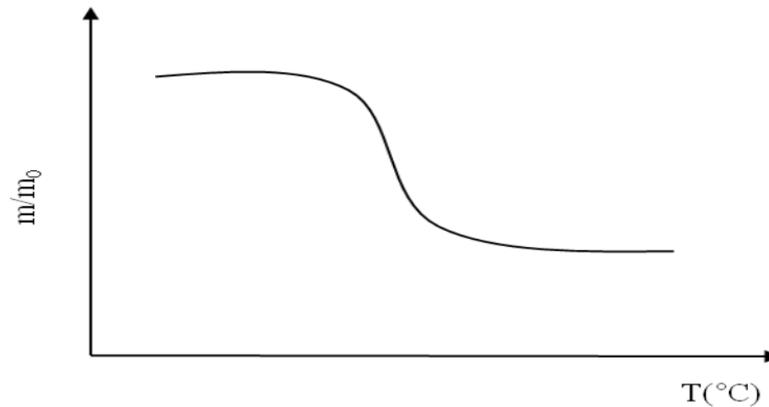
**Figure II.16** : Principe de mesure de la thermogravimétrie ATG [94].

Les masses des échantillons analysés sont comprises entre 12 à 14 mg. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une ATG de marque «Perkin Elmer, TGA 4000», sur un balayage de température allant de 20°C à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Cette analyse à été effectuée au niveau de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP), Oran.



**Figure II.17** : Thermogravimètre Perkin Elmer, TGA 4000.

Un aspect typique d'un thermogramme est illustré schématiquement sur la **Figure II.18**. Au début d'une analyse, la masse d'un échantillon est constante. Tandis qu'un échantillon est en décomposition par chauffage, la masse de l'échantillon diminue. Enfin, cette dernière se stabilise vers la valeur environnant le zéro ou non selon s'il reste un résidu du produit analysé ou non [33].



*Figure II.18 : Allure générale d'un thermogramme obtenu en ATG [33].*

### II.3.3- Caractérisations mécaniques

Il s'agit d'un essai mécanique classique pour les polymères, qui permet d'étudier le comportement "contrainte-déformation", c'est l'essai de traction est sans aucun doute l'essai le plus basique.

#### II.3.3.1- Essai de traction

Des tests de traction ont été effectués pour évaluer les propriétés mécaniques des films préparés avant et après l'ajout des compatibilisants et selon les différentes formulations des mélanges. Il sert à déterminer plusieurs caractéristiques mécaniques comme le module d'Young, la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture...etc [91].

Ces tests consistent à déformer (étirer) un échantillon de dimensions standard à une vitesse constante et à mesurer la force résultante jusqu'à la rupture du matériau [21].

A partir de la courbe de force en fonction du déplacement, on obtient :

- **Le module de Young  $E$  (MPa) :** il correspond à la pente dans la partie linéaire (élastique) de la courbe contrainte-déformation pour les faibles déformations :

$$E = \sigma/\varepsilon \text{ (N/mm}^2\text{)}$$

$$\text{Équation II.1}$$

Avec :

$E$ : Module de Young (MPa).

$\sigma$  : Contrainte (N/mm<sup>2</sup>).

$\varepsilon$  : Déformation (%).

- **La contrainte à la rupture  $\sigma$  exprimée en MPa:** elle correspond à la force mesurée (N) rapportée à la section de l'éprouvette :

$$\sigma = F/S \quad \text{Équation II.2}$$

Avec :

**F** : Force en Newton (N).

**S** : Section de l'éprouvette : épaisseur  $\times$  largeur (mm<sup>2</sup>).

- **Allongement à la rupture  $\varepsilon$  (%) :** elle correspond au rapport entre le déplacement et la longueur de référence :

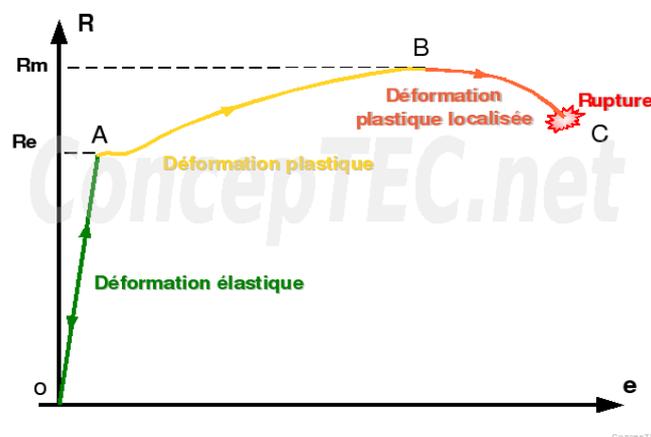
$$\varepsilon = \Delta l / l_0 = l - l_0 / l_0 \quad \text{Équation II.3}$$

Avec :

**l** : Déplacement (mm).

**l<sub>0</sub>** : Longueur de référence (mm).

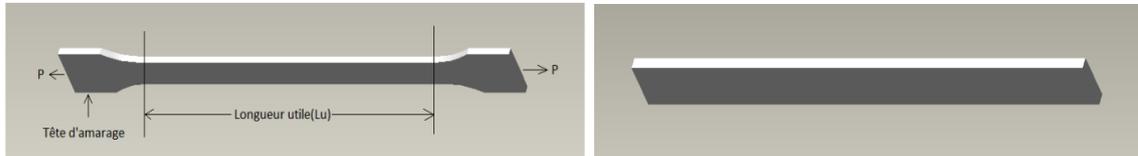
La **Figure II.19** représente la courbe contrainte-déformation d'un polymère plastique.



**Figure II.19** : La courbe contrainte-déformation d'un polymère plastique [95].

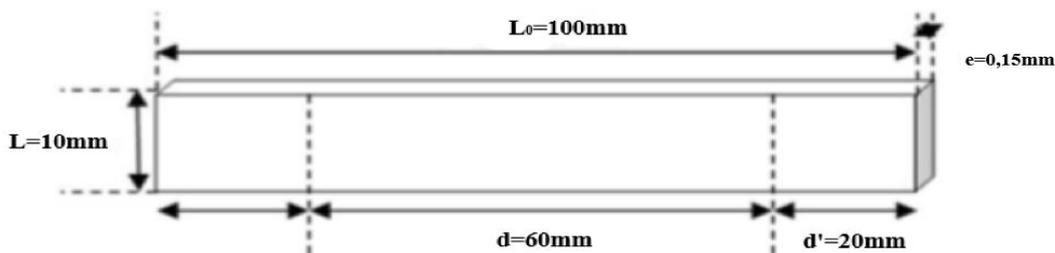
- *Eprouvettes de tractions :*

Il existe deux types de géométries des éprouvettes pour faire l'essai de traction selon les normes internationales: une éprouvette en forme d'haltère ou une éprouvette rectangulaire, beaucoup utilisée dans le cas des films (*Figure II.20*).



*Figure II.20 : Représentation de la géométrie des éprouvettes [96].*

Dans notre présent travail, pour les analyses mécaniques des différents films obtenus, nous avons utilisé des éprouvettes en forme rectangulaires ayant des dimensions définies (*Figure II.21*).



*Figure II.21 : Schéma de l'éprouvette utilisée.*

Avec :

$L$  : largeur de l'éprouvette.

$L_0$ : longueur totale de l'éprouvette.

$e$  : épaisseur de l'éprouvette.

$d$  : longueur de l'éprouvette entre les mors de l'appareil.

Des éprouvettes sous forme rectangulaire sont testées à l'aide d'une machine de traction de type «Zwick-roell» au niveau du laboratoire de recherche Laboratoire de Revêtement, Matériaux et Environnement (LRME), Boumerdes. Nous avons effectué pour chaque échantillon au moins cinq éprouvettes, qui sont soumises à une vitesse de traverse égale à 5 mm/min, dans le sens de la longueur, jusqu'à la rupture.



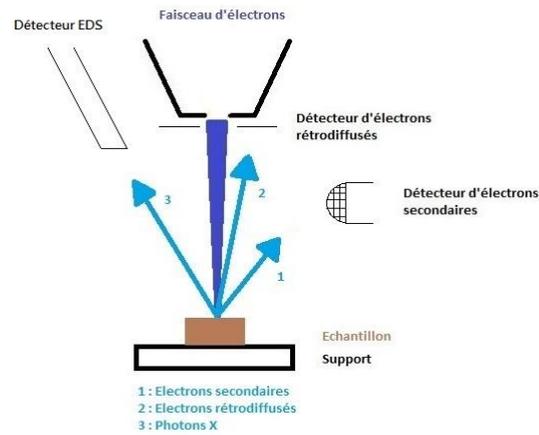
*Figure II.22 : Machine à traction «Zwick-roell» pour films.*

### **II.3.4- Caractérisation morphologique**

#### **II.3.4.1- Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Depuis son invention dans les années 1960, le microscope électronique à balayage (MEB) est devenu un outil quotidien de caractérisation des matériaux [96]. Il est utilisé pour déterminer les changements de morphologie (déterminer l'hétérogénéité et l'homogénéité des échantillons) ; il permet de visualiser l'aspect de surface des particules et d'évaluer la distribution de leurs tailles [30]. Dans notre présente étude, cette analyse à été utilisée pour étudier la morphologie des mélange traités avec des compatibilisants.

Dans un Microscope Électronique à Balayage, un faisceau électronique balaye la surface d'un échantillon. L'interaction électron-matière génère alors plusieurs types d'émissions, comme le montre le schéma simplifié (*Figure II.23*). Les électrons secondaires permettent d'imager la surface de l'échantillon, avec un contraste topographique. Les électrons rétrodiffusés donnent une image avec un contraste chimique sur une surface plane. Les photons X rendent possible l'analyse chimique en Spectroscopie à Dispersion d'Énergie (EDS) [97].



**Figure II.23 :** Principe de fonctionnement microscopie électronique à balayage MEB [97].

Les analyses ont été réalisées grâce à un microscope «*Quanta 650*». Les échantillons à analyser (films) sont déposés sur des plots en aluminium avec une résolution de 3584x 3094 pixels. L'observation des échantillons dans notre cas se fait sur le faciès de rupture. Les analyses ont été effectuées au niveau de Sonatrach (CRD), Boumerdes.



**Figure II.24 :** Microscopie électronique à balayage «*Quanta 650*».

# **CHAPITRE III :**

## **Résultats et Discussion**

### CHAPITRE III : Résultats et Discussion

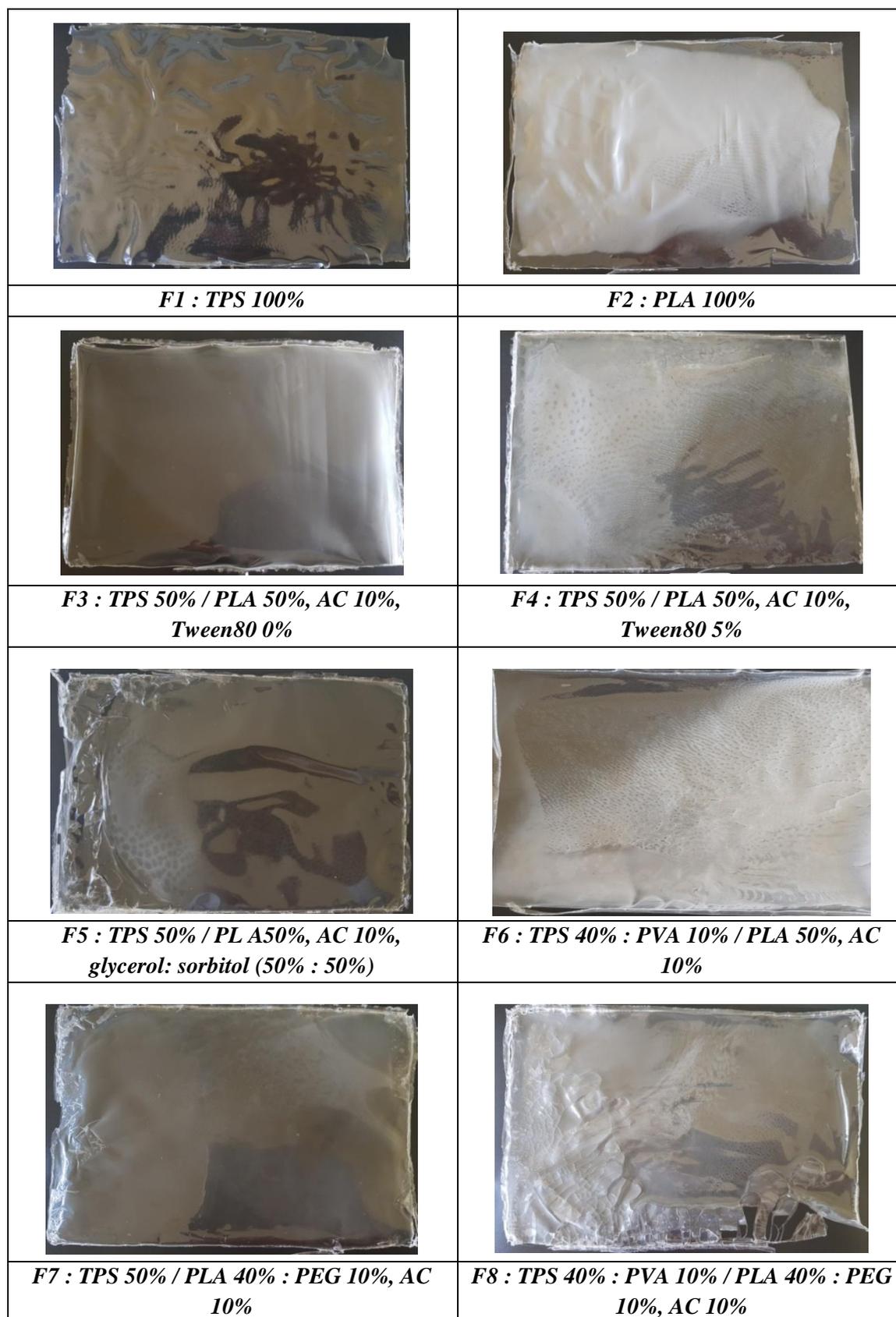
#### III- Introduction

Le but de ce chapitre est d'évaluer les différentes propriétés des films à base d'amidon thermoplastique (TPS) et de poly acide lactique (PLA) avec l'utilisation de différents compatibilisants, élaborés comme d'écrit précédemment dans le *Chapitre II*. Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques :

- Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge (FT-IR) qui est effectuée pour identifier les différentes interactions entre les biopolymères et les additifs (compatibilisants, plastifiants, ...).
- Caractérisation thermique par l'ATG et la DSC, pour la détermination et le suivi des températures de dégradation et températures de transition vitreuse avec la constitution des mélanges ;
- Essais de traction pour l'évaluation et l'étude des propriétés mécaniques des différents mélanges ;
- Caractérisation morphologique : pour constater ou non l'homogénéité des films et de vérifier la compatibilité entre TPS et PLA.

#### III.1- Les films bicouches (bilayer) à base de (TPS/PLA)

Les films obtenus ont été démoulés facilement. Ils sont ductiles, fins, souples et moyennement résistants. Les observations visuelles des différents films (*Figure III.1*) montrent que certains sont homogènes et constituent une seule phase indiquant ainsi une bonne cohésion entre les deux couches des deux polymères initialement immiscibles. Dans d'autres films les deux couches apparaissent séparées dans certains endroits ( $F_4$  et  $F_8$ ), ce qui indique une faible cohésion entre les films. Les films à base de PLA sont transparents mais contiennent des parties opaques ( $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_6$ ). Cette opacité peut être attribuée à une évaporation irrégulière du chloroforme de la solution du PLA.

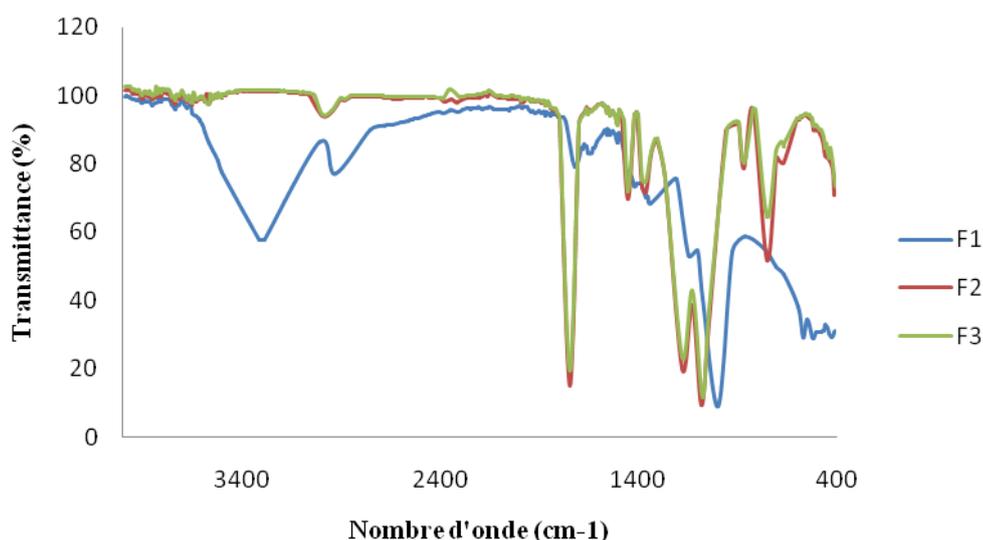


**Figure III.1** : Les films bicouche à base du mélange TPS/PLA avec différents compatibilisants.

### III.2- Les caractérisations des films plastiques à base de TPS/PLA

#### III.2.1- Caractérisation par spectroscopie Infrarouge (FTIR)

L'analyse de spectroscopie FT-IR est utilisée pour démontrer les interactions physiques et chimiques possibles de nos différents échantillons par radiation IR de fréquences comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les *Figures III.2* et *III.3* représentent les spectres infrarouges des films obtenus des différentes formulations.



*Figure III.2* : Les spectres infrarouges de l'amidon thermoplastique TPS ( $F_1$ ), du PLA ( $F_2$ ) et le mélange TPS/PLA ( $F_3$ ).

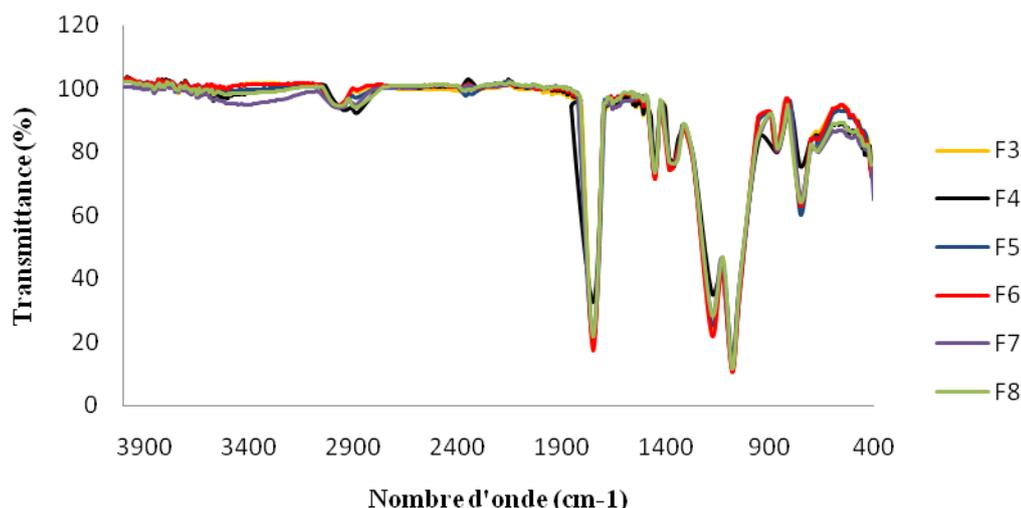
La *Figure III.2* représente les spectres FT-IR des films : d'amidon thermoplastique TPS ( $F_1$ ), du poly acide lactique PLA ( $F_2$ ) et du mélange TPS/PLA (50% / 50%) de base ( $F_3$ ). D'après les résultats obtenus, on peut observer sur le spectre du film d'amidon thermoplastique ( $F_1$ ) une large bande avec une intensité moyenne se situant entre 3005 et 3567  $\text{cm}^{-1}$  qui est attribuée aux groupements OH liés présents dans la structure d'amidon et éventuellement ceux du glycérol. On peut suggérer que les liaisons hydrogène intermoléculaires établies entre les groupements OH dans les molécules d'amidon sont responsables de cette bande. Des résultats similaires ont été rapportés par Sanyang et al. (2015a) et Sanyang et al. (2016) [98,99]. La présence des liaisons C-H est confirmée par l'observation d'une bande de vibration dans l'intervalle 2884-2930  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'un pic aigu à 1044  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement C-O. Le pic, d'une faible intensité, observé à 1629  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué aux molécules d'eau liées à l'amidon, ce qui confirme la

présence d'eau. Ce dernier résultat est confirmé par les résultats trouvés dans des travaux antérieurs [99-102]. Des pics d'une forte intensité ont été observés dans l'intervalle 926-1127 $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribués aux liaisons C-O des groupes C-O-C présents dans la structure de l'amidon. Des résultats similaires ont été obtenus dans des travaux antérieurs [98, 103-106]. Une bande de vibration d'une faible intensité, observée dans l'intervalle 2884-2930 $\text{cm}^{-1}$  correspond aux différentes liaisons C-H présentes dans la structure d'amidon.

On observe également sur le spectre du film du TPS ( $F_1$ ) un pic d'une faible intensité situé à 1701 $\text{cm}^{-1}$ , qui n'est pas caractéristique des groupements dans l'amidon, mais qui correspondant au groupement C=O de l'ester indiquant ainsi l'estérification ayant lieu entre l'acide citrique et les groupements OH de l'amidon ont été observés dans l'intervalle 3005-3567 $\text{cm}^{-1}$ . Ce résultat à été confirmé par ceux trouvés dans le travail de Thitisombo et al. (2018) [107] et la réaction a été discutée par Ma et al. (2009) [108]. Ce résultat met en avant le rôle de l'acide citrique comme compatibilisant, par estérification, en plus de son rôle de plastifiant.

Différentes bandes caractéristiques du PLA ont été observés sur le spectre du film du PLA ( $F_2$ ). Une bande vers 1747 $\text{cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations du groupement carbonyle C=O du polyester, deux pics situés aux environ de 1180 $\text{cm}^{-1}$  et 1081 $\text{cm}^{-1}$  qui correspondent à l'étirement asymétrique de la liaison C-O de l'ester et enfin, dans la région empreinte digitale, deux pics à 870  $\text{cm}^{-1}$  et 707 $\text{cm}^{-1}$  qui peuvent être attribuées aux liaisons C-C sont observés. Ces derniers correspondent à la phase amorphe et cristalline du PLA, ce résultat à été confirmé par Pulgarin et al. (2022) [109].

Dans le cas du mélange, l'ajout du PLA au TPS a conduit, comme observé sur le spectre du film ( $F_3$ ), à la diminution dans l'intensité du pic correspondant au OH par rapport au TPS et la légère diminution des pics caractéristiques du PLA en raison de la complexité du mélange, constitué d'un polymère hydrophile et hydrophobe, et le pourcentage des deux polymères qui est de moitié (50% / 50%). De plus les pics caractéristiques sont légèrement décalés vers des nombres d'ondes inférieures indiquant une faible interaction entre les structures d'amidon thermoplastique et du PLA.



**Figure III.3** : Les spectres infrarouges du mélange TPS/PLA avec différents compatibilisants.

D'un autre côté la **Figure III.3** représente les spectres des différents mélanges TPS/PLA (50%:50%) préparés avec différents plastifiants et compatibilisants comme l'acide citrique, le Tween80, le PVA, le sorbitol et le PEG. On peut noter tout d'abord une augmentation dans l'intensité de la bande d'absorption caractéristique des groupements OH liés. Ceci peut être expliqué par la présence de groupements OH dans les structures des différents compatibilisants et plastifiants utilisés dans ces différents mélanges, notamment : le PEG, le PVA et le sorbitol par rapport au mélange standard (F<sub>3</sub>). La bande la plus importante a été observée pour le film préparé par le PEG et qui indique par sa largeur la présence d'interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène) constituées entre le PEG et les chaînes des deux polymères du mélange. Ce résultat a été confirmé par ceux d'un travail antérieur [88]. En effet, on peut aussi observer un décalage des pics caractéristiques vers des nombres d'ondes inférieures en raison des interactions probables entre les biopolymères et les compatibilisants.

De plus le pic unique observé dans le spectre du TPS à environ 2930cm<sup>-1</sup> se transforme en double pic après l'ajout du Tween80 et du PEG, ce qui peut être expliqué par l'établissement d'interactions car le mélange est constitué de deux phases polaire et non polaire. Un résultat similaire a été discuté par Pulgarin et al. (2022) [109]. Les pics de l'ester à 1701cm<sup>-1</sup> du C=O et 1180 cm<sup>-1</sup> du C-O sont toujours présents avec différentes intensités dans les films (F<sub>4</sub>, F<sub>5</sub>, F<sub>6</sub>, F<sub>7</sub> et F<sub>8</sub>). En effet, on peut noter que ce pic est le plus intense dans le film préparé avec l'utilisation du PVA (F<sub>6</sub>) et le moins intense dans le

mélange préparé par l'ajout du Tween80 (F<sub>4</sub>). Ce résultat peut être expliqué par le fait que la structure du PVA est riche en groupements OH qui réagissent avec l'acide citrique utilisé comme plastifiant et compatibilisant dans l'amidon, ce qui participe à l'amélioration de la cohésion entre les phases des polymères initialement immiscibles. Des résultats similaires ont été trouvés dans des travaux précédents [77, 79-81]. La faible intensité de ce pic dans le film préparé par l'ajout d'une faible quantité de Tween80, par rapport aux autres films, peut être due au fait que les molécules du Tween80 interfèrent entre l'acide citrique et l'amidon empêchant ainsi l'estérification de certaines liaisons. Cependant, on remarque que le pic d'estérification du film préparé par l'ajout du PVA et du PEG (F<sub>8</sub>) est moins intense que celui préparé avec l'ajout du PVA seul (F<sub>6</sub>). Ceci peut être dû à ce que les molécules du PEG interfèrent aussi entre ceux du TPS et ceux de l'acide citrique par l'établissement des liaisons intermoléculaires diminuant ainsi le taux d'estérification.

Enfin, on peut noter l'intensité des pics du spectre du mélange préparé par l'ajout du PVA (F<sub>6</sub>) ce qui conduit à déduire l'influence positive du PVA sur la compatibilité et donc sur propriétés de ce type de mélange.

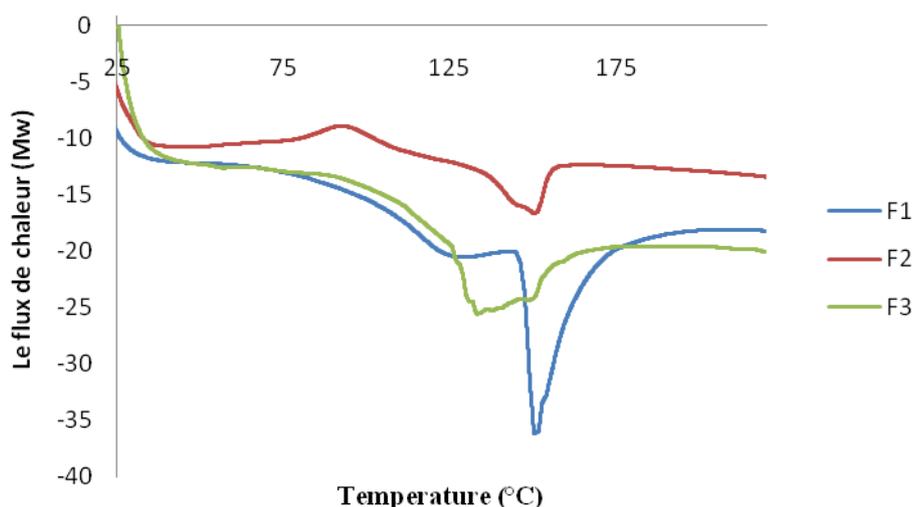
### III.2.2- Caractérisations par calorimètre à balayage différentiel (DSC)

L'analyse thermique différentielle (DSC) permet de caractériser les propriétés thermiques d'un matériau par la détermination des températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) et de fusion (T<sub>f</sub>).

Elle a été utilisée dans notre présent travail pour l'évaluation des propriétés thermiques et leur évaluation en fonction de la constitution des différents mélanges TPS/PLA (50%:50%) par ajout ou non de certains plastifiants (le sorbitol en mélange avec le glycérol (1 : 1), et compatibilisants (PVA, PEG et Tween80). Les propriétés thermiques des différents films préparés ont été ainsi étudiées à travers l'évaluation des températures de transition vitreuse et de fusion.

Les résultats obtenus sous forme de thermogrammes sont représentés sur la **Figure III.4** et **III.5**.

La **Figure III.4** représente les thermogrammes du TPS, du PLA et de leur mélange TPS/PLA (50% : 50%).



**Figure III.4** : Les thermogrammes DSC du TPS ( $F_1$ ), PLA ( $F_2$ ), et du mélange TPS/PLA ( $F_3$ ).

Il faut noter tout d'abord, qu'on a eu un problème dans l'analyse. En effet, on ne peut exploiter que le 1<sup>er</sup> chauffage sans pouvoir effacer l'historique thermique car lors du 1<sup>er</sup> chauffage on atteint la dégradation du TPS et les mélanges.

Aussi, la température initiale de l'analyse est d'environ 30-35°C, ce rend les températures de transition vitreuses à ce voisinage de températures difficile à détecter comme c'est le cas de la température de transition vitreuse du TPS ainsi que certains mélanges qui se situe aux environ de 34°C et 38°C selon les données théoriques et les résultats antérieurs.

Les résultats des propriétés thermiques des différents mélanges, qu'on a pu détecter, ont été représentés dans le **Tableau III.1** :

**Tableau III.1** : Les valeurs des  $T_g$  du TPS, PLA et du mélange TPS/PLA.

<i>Films</i>	$T_g$	$T_g$ théoriques	$T_f$
<b>F1</b>	/	34	151,47
<b>F2</b>	59,23	60-65	151,1
<b>F3</b>	53,22	38	134,43

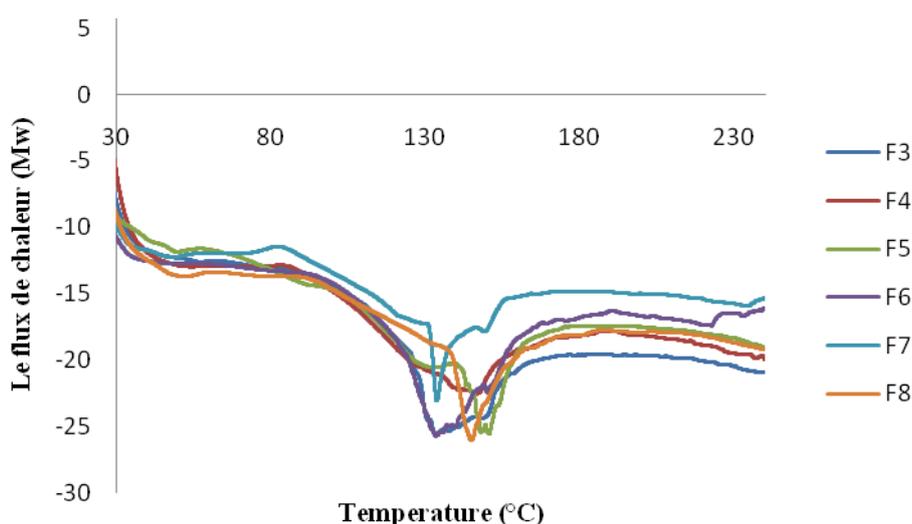
D'après les résultats des thermogrammes de la **Figure III.4**, on peut noter un endotherme correspondant à une fusion vers la température 151,47°C sur le thermogramme du TPS ( $F_1$ ) qui n'apparaît pas habituellement dans le thermogramme de ce type de polymère selon

## CHAPITRE III : Résultats et Discussion

la bibliographie. Il peut être expliqué par la fusion de l'acide citrique résiduel qui a une température de fusion de 153°C puisqu'il s'agit du premier chauffage. La température de transition vitreuse attendue aux environs de 34°C, n'a pas été observée.

Sur le thermogramme du PLA (F<sub>2</sub>), on peut observer nettement la T<sub>g</sub> à 59,23°C, la T<sub>f</sub> à 151°C et la T<sub>c</sub> à 84,6°C qui sont confirmées par les données théoriques.

La **Figure III.5** et le **Tableau III.2** représentent les thermogrammes et les résultats de températures de T<sub>g</sub> et de T<sub>f</sub> des mélanges TPS/PLA avec différents compatibilisants (Tween80, PVA, PEG et sorbitol).



**Figure III.5 :** Thermogramme DSC montrant les T<sub>g</sub> des films avec différents compatibilisants.

**Tableau III.2 :** Les valeurs des T<sub>g</sub> des films.

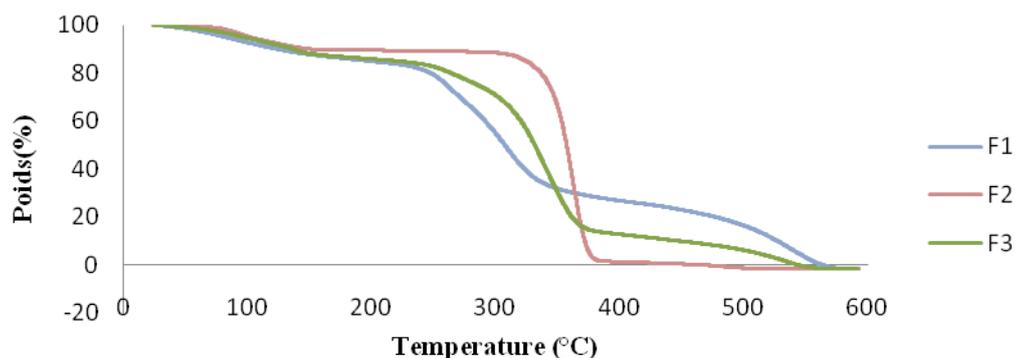
<i>Films</i>	<i>T<sub>g</sub></i>	<i>T<sub>f</sub></i>
<b>F3</b>	53,22	134,43
<b>F4</b>	/	145,39
<b>F5</b>	37,37 ;46,23	132,58; 144
<b>F6</b>	43,35	134,43
<b>F7</b>	42,58	133,26
<b>F8</b>	/	143,88

Dans les différents thermogrammes des mélanges TPS/PLA, on peut constater que l'ajout du TPS au PLA a diminué la température de fusion. Ce résultat a été confirmé par Abdullah, A. H. D et al. (2019) [110] et on peut distinguer plusieurs  $T_g$  lors de ce premier chauffage qui peuvent être expliquées par l'influence et la mobilité du glycérol et acide citrique sur les chaînes biopolymères. Cependant, on peut observer, en général, la diminution de la  $T_g$  initial du PLA en mélange avec le TPS mais aussi avec l'ajout des différents compatibilisants et plastifiants, élargissant ainsi l'utilisation du PLA. Cependant, ces résultats ne permettent pas de comparer clairement la compatibilité du PLA avec les TPS avec l'utilisation des différents compatibilisants. Les principales  $T_g$  ont été relevées des différents thermogrammes et représentées sur le **Tableau III.2**.

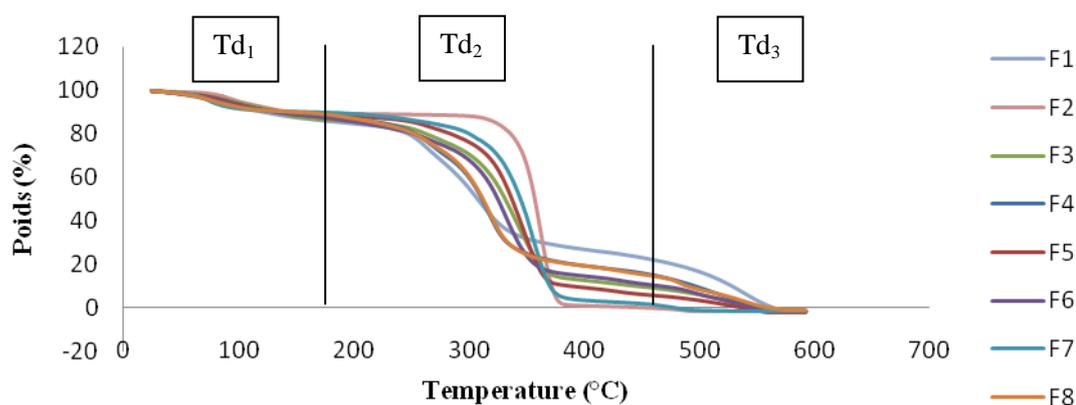
Aussi, d'après les résultats obtenus, on peut constater que l'ajout du Tween80 au mélange ne montre pas une bonne compatibilité. D'un autre côté, l'ajout des autres compatibilisants, surtout le PEG, le PVA et moyennement le sorbitol montrent une certaine compatibilité à travers la diminution des températures de  $T_g$  et de  $T_f$ . Ces résultats sont confirmés par la littérature [79]. En effet, il a été trouvé que le PEG peut participer à la plastification du PLA et donc améliorer la compatibilité. Il peut pénétrer entre les macromolécules de PLA pendant le mélange et établir des interactions physiques telles que la liaison hydrogène.

### III.2.3- Caractérisations par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour évaluer la stabilité thermique et étudier la température de dégradation des différents films à base de TPS/PLA avec ou sans la présence de certains plastifiants et compatibilisants. La température correspondant au début de décomposition d'un polymère ( $T_{\text{début dég}}$ ) est essentielle pour évaluer sa stabilité thermique. Les résultats obtenus sont résumés dans la **Figure III.6** et **III.7** et le **Tableau III.3**.



**Figure III.6 :** Les thermogrammes ATG des films TPS ( $F_1$ ), PLA( $F_2$ ) et leurs mélanges ( $F_3$ ).



**Figure III.7 :** Les thermogrammes ATG des films préparés avec différents compatibilisants.

**Tableau III.3 :** Résultats des températures de dégradation et de début de dégradation des différents films obtenus.

Formulation des films	Température de début dég (°C)	$Td_1$ (°C)	$Td_2$ (°C)	$Td_3$ (°C)
<b>F1</b>	165,85	73,09	281,45	476,41
<b>F2</b>	260,04	92,68	360,64	/
<b>F3</b>	167,21	74,4	332,61	503,09
<b>F4</b>	170,02	74,39	306,1	476,35
<b>F5</b>	175,74	85,7	339,18	462,32
<b>F6</b>	147,47	85,76	323,62	460,96
<b>F7</b>	141,92	72,99	350,09	435,69
<b>F8</b>	129,24	75,95	305,18	511,51

Tout d'abord, on peut noter que tous les thermogrammes des mélanges TPS/PLA se situent entre celui du TPS qui commence à se dégrader en premier et celui du PLA qui a des températures de dégradation élevées. Aussi, on observe nettement que tous les films se dégradent en trois étapes :

La 1<sup>ère</sup> pyrolyse : une perte de masse aux alentours de 70°C -100°C est due à l'évaporation de l'eau et les traces de chloroforme qui sont restées encore piégées dans les chaînes de PLA.

La 2<sup>ème</sup> pyrolyse qui se situe dans la plage de température de 220°C-380°C, correspond à la décomposition du TPS qui se dégrade en deux étapes, selon le thermogramme du film de TPS (F<sub>1</sub>). En effet, le TPS a une stabilité thermique plus faible que le PLA. Il peut aussi correspondre à l'évaporation du glycérol et la dégradation de l'acide citrique présents dans les films. Dans cette 2<sup>ème</sup> pyrolyse plusieurs variations dans les températures de début de dégradation des différents mélanges ont été observées et les résultats en termes de températures de début de dégradation et de dégradation ont été reportés sur le **Tableau III.3**.

On remarque tout d'abord que le mélange préparé avec le mélange de plastifiant: glycérol/sorbitol (50%:50%), a une température de dégradation T<sub>d</sub>=339°C, plus élevée par rapport aux films du mélange de base (F<sub>3</sub>), préparé uniquement avec le glycérol. Ainsi, on peut constater que le remplacement du glycérol par le mélange (glycérol/ sorbitol) améliore la résistance thermique. Ce résultat est confirmé par les résultats du travail de Li, H et al. (2011) [111]. Aussi, on peut noter que la température de décomposition de film (F<sub>7</sub>) est plus élevée par rapport aux autres films. Cela indique que le l'ajout du PEG au PLA, comme compatibilisant, améliore la stabilité thermique de mélange TPS/PLA, mais aussi améliore les propriétés thermique du PLA en jouant le rôle de plastifiant.

D'un autre côté, on remarque que l'ajout du PVA, comme compatibilisant dans le mélange, provoque la diminution de la température de dégradation ce qui conduit à une légère diminution de la stabilité thermique du mélange.

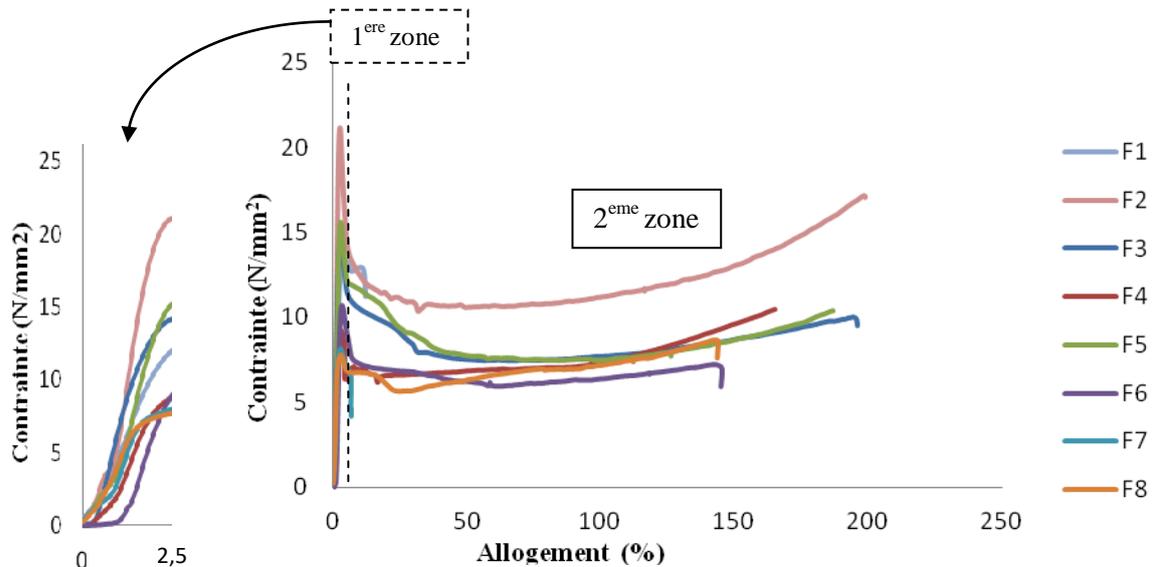
La 3<sup>ème</sup> pyrolyse au-delà de 400°C qui est surtout observé sur le film du TPS, peut être attribuée à la dégradation des phases cristalline riche en amylopectine de l'amidon elle peut être aussi causée par la déstructuration du PVA dans les mélanges correspondants.

Cette pyrolyse se termine par un palier de stabilité correspondant à la formation du résidu et qui se situent entre les thermogrammes du PLA et celui du TPS.

D'après les résultats obtenus on peut déduire que les mélange présentent une très bonne stabilité thermique par rapport aux deux polymères le TPS et le PLA, surtout avec l'ajout des différents plastifiants et compatibilisants utilisés.

### III.2.4- Caractérisations des propriétés mécaniques par essais de traction

Les propriétés mécaniques ont été étudiées par les tests de traction. Les essais de traction ont été ainsi réalisés sur les différents films à base du mélange polymérique TPS/PLA avec ou sans ajout de différents compatibilisants. Les courbes contrainte/déformation obtenues sont représentées sur les *Figures III.8 et III.9*.



*Figure III.8 : Courbes contrainte-déformation des films obtenus.*

On remarque que toutes les courbes représentent l'allure d'un matériau plastique jusqu'à la rupture. Deux zones distinctes ont été aussi observées avec la présence d'un seuil d'écoulement après le domaine élastique (*Figure III.8*) :

**La première zone** : représente la zone de déformation élastique qui nous permet de calculer le module d'élasticité (module de Young).

**La deuxième zone** : représente la zone de déformation plastique.

Les résultats obtenus en termes de module de Young, de contrainte et allongement à la rupture des différents films sont présentés sur le *Tableau III.4* :

## CHAPITRE III : Résultats et Discussion

**Tableau III.4** : Les valeurs de module de Young, de la résistance (contrainte) et allongement du mélange et ses différents compatibilisants.

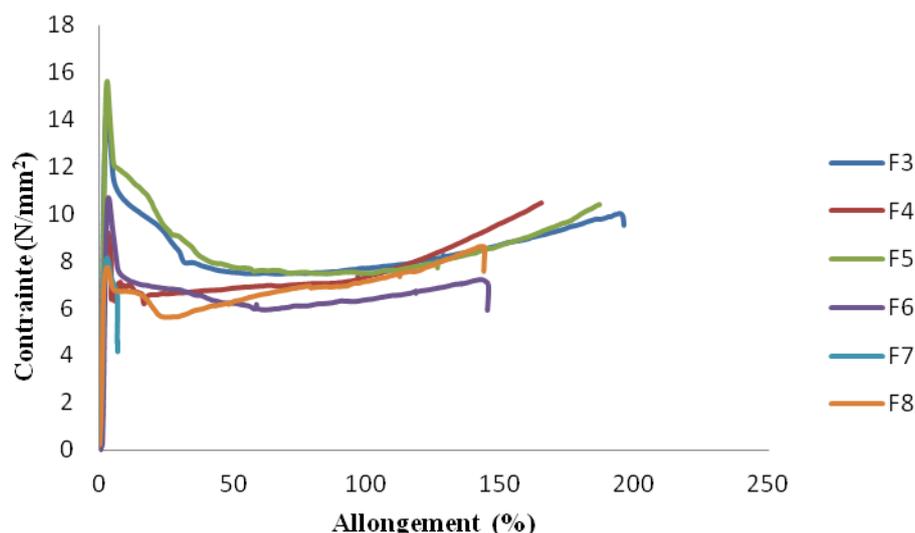
Films	Composition							Module de Young (Mpa)	Contrainte (Mpa)		Allongement (%)	
	TPS (%)	PVA (%)	PLA (%)	PEG (%)	AC (%)	TW (%)	Gly : Sor (:)(30%)		1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche
<b>F1</b>	100	0	0	0	10	0	1:0	6,5287	/	11,2	/	12
<b>F2</b>	0	0	100	0	10	0	1:0	18,5846	/	17,1	/	199
<b>F3</b>	50	0	50	0	10	0	1:0	9,8095	9,93	9,80	16,2	196
<b>F4</b>	50	0	50	0	10	5	1:0	5,9625	6,78	10,5	12,6	165
<b>F5</b>	50	0	50	0	10	0	1:1	12,1744	10,7	10,3	18	185
<b>F6</b>	40	10	50	0	10	0	1:0	8,9360	6,81	5,91	26,4	145
<b>F7</b>	50	0	40	10	10	0	1:0	7,2722	/	4,37	/	6,91
<b>F8</b>	40	10	40	10	10	0	1:0	6,3342	6,71	7,79	14,6	144

Nos résultats représentés sur la **Figure III.8** et le **Tableau III.4** montrent bien que le PLA a des propriétés mécaniques beaucoup plus supérieures que celles de l'amidon thermoplastique (TPS) en termes de module de Young, contrainte et allongement. Ces résultats confirment bien les données théoriques.

L'association de ces deux polymères fournit un matériau avec des propriétés mécanique améliorées par rapport à l'un (TPS), contre un avantage acquis par rapport à l'autre (PLA).

On remarque tout d'abord, que lors des essais de traction de la plupart des mélanges, la rupture des films ait lieu en 2 étapes : la rupture de la 1<sup>ère</sup> couche constituée du TPS puis de la 2<sup>ème</sup> couche plus résistante du PLA. Puisqu'il s'agit d'un mélange on s'intéresse aux données lorsque le matériau commence à se fracturer, c.à.d. lors de la 1<sup>ère</sup> couche.

La **Figure III.9** montre les courbes contrainte-déformation du mélange TPS/PLA avec les différents compatibilisants Tween80, PVA, sorbitol et PEG.



**Figure III.9 :** Courbes contrainte-déformation du mélange TPS/PLA avec des différents compatibilisants.

Aussi, d'après les observations des tests on constate que dans les cas des films (F<sub>3</sub>) et surtout (F<sub>4</sub>), il y a eu une nette séparation des deux couches lors de la fracture de la 1<sup>ère</sup> couche. Ces observation indiquent une compatibilité moyenne pour le (F<sub>3</sub>) et mauvaise pour le (F<sub>4</sub>). En effet, dès l'obtention des films, on remarque que le film (F<sub>4</sub>) présente même avant la traction une séparation des deux couches. Ceci peut être expliqué par le fait que les molécules du surfactant (Tween80) gêne l'effet compatibilisant, observé dans le film (F<sub>3</sub>), de l'acide citrique. Les propriétés mécaniques obtenues sont donc logiquement proches de ceux du TPS. Des résultats similaires ont été obtenus par Girdthep, S et al. (2011) [86]. Les résultats du film (F<sub>3</sub>) (**Tableau III.4**) indiquent des propriétés mécaniques meilleures confirmant ainsi l'effet compatibilisant de l'acide citrique sur le mélange, en plus de son rôle de plastifiant, en améliorant la cohésion entre les deux couches de films (TPS et PLA). L'augmentation de l'allongement prouve que le film rigide du TPS gagne de la flexibilité. D'un autre côté, comme c'était attendu, on remarque la diminution des propriétés mécaniques par rapport à celles du PLA.

Des résultats obtenus (**Figure III.9 et Tableau III.4**), on peut remarquer que l'amélioration de la compatibilité des mélanges, à travers l'utilisation des différents compatibilisants, est étroitement liée à leurs propriétés mécaniques. En effet, on observe en général que l'utilisation du sorbitol en mélange avec le glycérol, le PVA en mélange avec le TPS et le PEG en mélange avec le PLA, améliore la compatibilité ce qui conduit à des propriétés mécaniques acceptables à travers l'obtention des valeurs de module de Young, contrainte

et allongements élevés accompagné d'une meilleure cohésion suscitant une séparation plus difficile des deux couches, même lors de la traction, par rapport au mélange de base (F<sub>3</sub>).

Le sorbitol et le glycérol participent à, en plus de la plastification externe, à la plastification interne avec les chaînes polymériques estérifiées. Ce type de plastification a été abordé dans les travaux de Rui Shi et al. (2008) [80]. Ceci explique les bonnes propriétés mécaniques obtenues pour le film préparé par ce mélange de plastifiant, le film (F<sub>5</sub>).

Le film préparé par ajout du PVA au TPS (F<sub>6</sub>) montre une grande cohésion. En effet, on remarque que même lors de l'essai de traction les couches se séparent difficilement. Ainsi le film présente une amélioration surtout dans l'allongement par rapport au film du TPS. Ce résultat peut être dû aux bonnes propriétés mécaniques du PVA et la présence d'une forte compatibilité entre l'amidon thermoplastique et ce dernier. Ces résultats sont conformes aux résultats trouvés dans la littérature [79,112, 113].

Le film préparé par l'ajout du PEG comme compatibilisant (F<sub>7</sub>) montre une plus grande cohésion sans séparation des couches et la rupture du film se fait en une seule étape contrairement aux autres mélanges. Cependant, il ne donne pas des améliorations aussi importantes dans les propriétés mécaniques. Ceci peut être dû à la technique de l'obtention des films, élaboré par couches, donc on se retrouve donc avec moins de surface de contact entre les deux polymères mais aussi à la capacité du PEG à plastifier le PLA [114]. Le film (F<sub>8</sub>) montre un comportement similaire au (F<sub>7</sub>) mais la rupture se fait en 2 étapes indiquant une moindre cohésion.

Ainsi, on peut déduire que le sorbitol comme plastifiant, associé au glycérol et à l'acide citrique joue un rôle important dans la formation d'un mélange compatible avec une plus grande cohésion, en donnant les meilleures propriétés mécaniques de cette analyse. L'acide citrique, le PVA et le PEG montrent aussi une amélioration de la compatibilité. Cependant, on remarque que les propriétés générales ne sont pas assez importantes, surtout par rapport aux plastiques conventionnels. Ceci peut être dû aux faibles interactions entre le PLA et le TPS d'un côté mais surtout à la méthode très fragile utilisée pour l'élaboration du mélange en couches et par "casting".

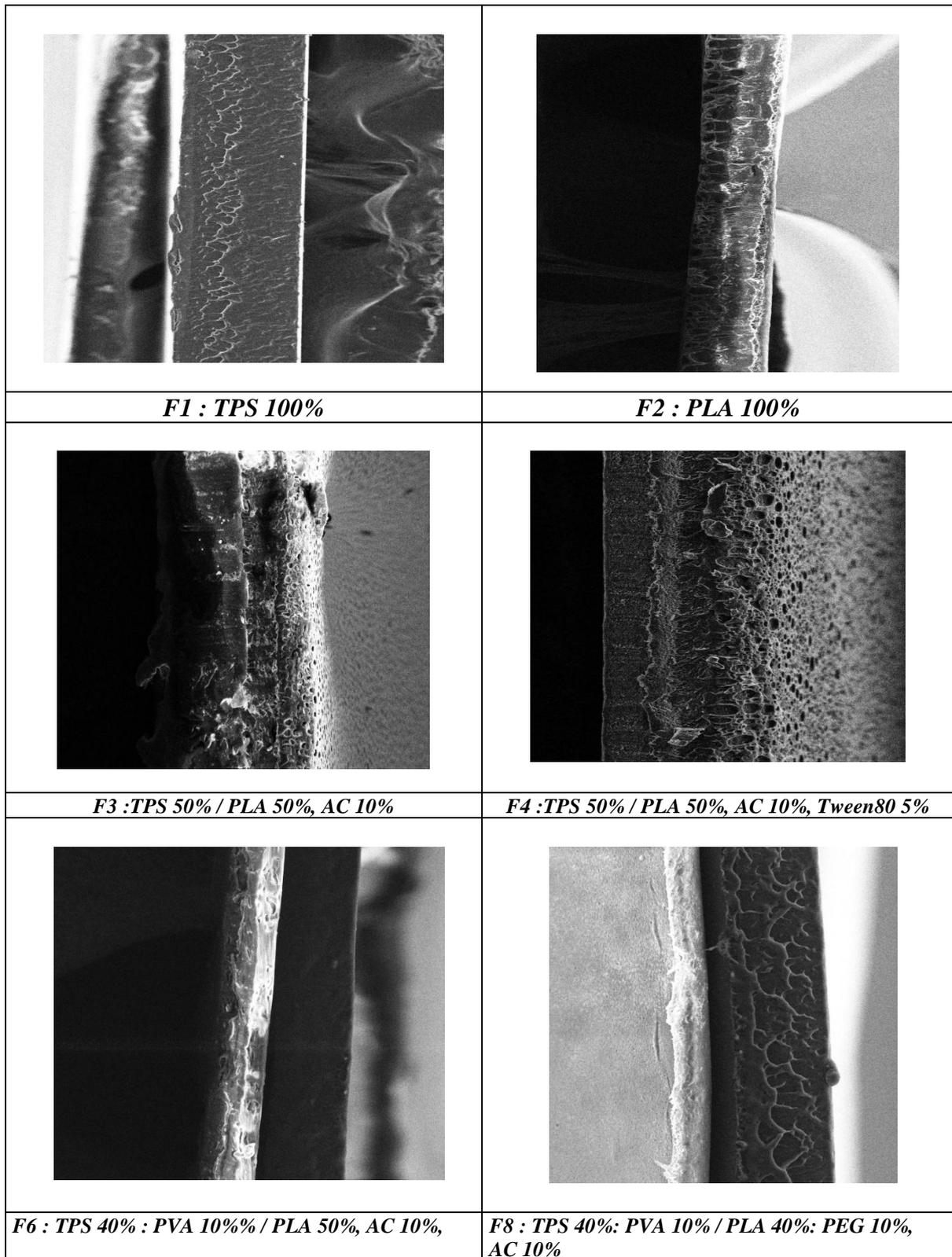
### III.2.5- Caractérisations par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage constitue un excellent moyen pour l'étude de la morphologie des films.

La **Figure III.10** représente des images MEB des faciès de rupture des films du TPS, PLA et leur différents mélanges (TPS/PLA) avec ou sans compatibilisant (Tween80, PVA et PEG).

D'après les résultats des images MEB obtenues (**Figure III.10**), on observe des phases simples de TPS ( $F_1$ ) et de PLA ( $F_2$ ) qui affichent des surfaces de fracture lisses. Au contraire, le mélange TPS/PLA ( $F_3$ ) fait apparaître une séparation de phase, suggérant une faible compatibilité entre les deux polymères. On peut noter aussi que l'ajout de Tween80 réduit les vides dans le mélange ( $F_4$ ), suggérant un meilleur contact entre les couches mais qui reste fragilisé car les couches du film se séparent facilement.

La surface fracturée du film ( $F_6$ ) apparaît très homogène, constituant une seule phase la majeure partie du mélange était dispersée de manière homogène. Ce résultat peut être expliqué par l'effet compatibilisant du PVA qui conduit ainsi à une meilleure amélioration de la compatibilité interfaciale entre les deux polymères : le TPS et le PLA. Le film ( $F_8$ ) montre aussi une bonne homogénéité indiquant une amélioration de la compatibilité par le PVA (dans le TPS) et le PEG (dans le PLA). Cependant, cette compatibilité apparaît moindre que celle du film ( $F_6$ ) qui peut être attribuée à une possible interférence du PEG à l'effet du PVA.



**Figure III.10** : Images MEB de TPS, PLA, mélange TPS/PLA avec ou sans compatibilisants.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

L'objectif de ce travail était l'élaboration et la caractérisation de mélange de matériaux biosourcés à base d'amidon et de poly (acide lactique) (PLA) avec l'ajout d'acide citrique (AC), glycérol, Tween80, sorbitol, poly vinyle alcool (PVA) et poly éthylène glycol (PEG) comme plastifiants et compatibilisants.

Le premier objectif était d'utiliser des matériaux issus de la biomasse, en l'occurrence l'amidon, pour élaborer de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement de sorte qu'après leur utilisation, ils se dégradent rapidement de façon naturelle. Les principaux inconvénients des matériaux amylicés sont leur caractère hydrophile et leurs faibles propriétés mécaniques. Afin de contourner ces inconvénients et d'améliorer les propriétés mécaniques des biofilms, nous avons réalisé un mélange avec le poly acide lactique. Ces deux polymères étant incompatibles, nous avons ajouté au mélange différents plastifiants et compatibilisants pour améliorer la compatibilité et donc les propriétés, ce qui constituait le deuxième objectif de ce travail.

Dans ce travail, l'élaboration des films « *bicouches* » a été réalisée par la méthode de « *casting* », simple et disponible. Les mélanges TPS / PLA ont été préparés et caractérisés. En raison de la faible compatibilité de ces deux polymères, différents compatibilisants ont été utilisés pour améliorer d'une manière plus significative l'adhésion interfaciale entre ces deux polymères. Les films obtenus sont transparents et ont été facilement démoulés.

Différentes analyses ont été réalisées sur les différents films pour l'évaluation des propriétés obtenues. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), les analyses thermiques (DSC et ATG), les tests de traction pour les analyses mécaniques et le MEB pour analyses morphologiques.

➤ D'abord l'analyse par la spectroscopie FT-IR a été utilisée pour l'étude de certaines liaisons caractéristiques d'une possible compatibilité dans les films après l'ajout des compatibilisants. En effet, la réticulation par l'estérification de l'acide citrique et les OH de l'amidon a été confirmée par l'apparition de pic caractéristique du groupement C=O de l'ester dans le spectre du TPS ainsi que dans les mélanges en superposition avec ceux du polyester. Un léger décalage des pics caractéristiques a été observé dans le cas des films

préparés par ajout du PEG et du PVA, riches en groupements OH, indiquant une réticulation qui conduit à l'amélioration de la compatibilité.

➤ La stabilité thermique des différents films obtenus, a été évaluée par les analyses thermiques (DSC et ATG) :

- L'analyse par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) indique que les plastifiants et les compatibilisants diminuaient la température de transition vitreuse.

- L'analyse thermogravimétrique a montré que le film à base de PEG présente une meilleure stabilité thermique et améliore les propriétés thermiques du PLA.

➤ L'étude des caractéristiques mécaniques a été réalisée par les tests de traction. Les résultats, exprimés en module de Young, contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture, montrent, en général, des propriétés mécaniques intéressantes par l'ajout du sorbitol, du PVA et du PEG.

➤ L'étude de la morphologie par la microscopie "MEB" confirme les précédents résultats et met en avant surtout l'effet compatibilisant du PVA et le PEG dont résultent des films homogènes presque constituant une seule phase.

Enfin, on peut conclure que les compatibilisants utilisés laissent un effet notable sur l'amélioration des propriétés des mélanges réalisés malgré le procédé fragile utilisé pour l'élaboration des films.

Des perspectives peuvent être exploitées pour ce travail :

- ✓ Compléter les analyses par des tests de biodégradabilité et la perméabilité à la vapeur d'eau, essentielles pour ce genre de matériau (bioplastique), surtout destinés à l'emballage alimentaire.
- ✓ Compléter le travail par une comparaison avec l'étude de cette compatibilité des mélanges en utilisant le procédé de l'extrusion, mieux adapté et plus concluant.

# **Références bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] J. Roberts. C Caserio. Chimie organique moderne, inter édition. Paris 1977.
- [2] [https://turgotlimoges.scenari-community.org/STI2D/Ressources/STI2D/TP\\_WORKS%C2%A0/res/05\\_rel\\_prod\\_process\\_mater.eWeb/export/visu127.html](https://turgotlimoges.scenari-community.org/STI2D/Ressources/STI2D/TP_WORKS%C2%A0/res/05_rel_prod_process_mater.eWeb/export/visu127.html).
- [3] A.Seyni. «Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage». Thèse de doctorat. : Université De Toulouse. Le 11 décembre 2008.
- [4] T.Gerad. «Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA)». Thèse de doctorat : l'Ecole nationale supérieur des mines de Paris .Le 29 aout 2013.
- [5] N. Jarroux. «Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications».in matériaux /matériaux fonctionnels-matériaux biosourcés . Paris, Éditions Techniques de l'ingénieur. Le 10 octobre 2008. Disponible sur le site : <https://www.techniques-ingenieur.fr/> .
- [6] Duikom Noutsa ., Carmen Pascale. «Valorisation des fractions de la production d'éthanol de maïs en bioplastique» .Mémoire de maîtrise en génie de l'environnement : Ecole de technologie supérieure, Montréal, (chap.1, P. 5) Le 12 mars 2012.
- [7] Xiu-LI W., Yang K., Wang YZ. Properties of Starch blends with biodegradable Polymers. J. Macromol. Sci., Part C – Polymer Reviews 43 (3), (p. 385–409) 2003.
- [8] Rabetafika H, N ., Paqout M.,Dubois P. Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. Biotechnologie. Agronomie. Société et Environnement. 10(3), (PP.185-196) 2006.
- [9] Rutot D., Dubois P. Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ? Chimie. Nouvelle. no.86, (P.67) 2004.
- [10] Megherbi, R. « Polycopie de cours sur les biopolymères », Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF » Faculté de Chimie.2020-2021.
- [11]Kumar R., Choudhary V., Mishra S., Varma IK., Mattiason B. Adhesives and plastics based on soy protein products. Ind. Crop Prod. 16, (p. 155–172) 2002.
- [12] Okada M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. Prog. Polym. Sci. 27, p. (87–133) 2002.
- [13] Van Dam JEG., de Klerk-Engels B., Struik PC, Rabbinge R. Securing renewable resource supplies for changing market demands in a bio-based economy. Ind. Crop Prod. 21, (p. 129–144) 2005.

- [14] F. Badaoui. «Comportement rhéologique de solutions de biopolymère. Application au Chitosane, au Poly (Vinyle Alcool) et à leurs mélanges». Mémoire de Magister: Université M'hamed Bougara Boumerdes. 2012.
- [15] Lapointe.R. Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives. Essai présenté au centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement(M.Env), (P.9) 2012.
- [16] Tonuk, D., Shove, E., & Suchman , L. Making bioplastics: an investigation of material-product relationships, Thèse de doctorat, Lancaster University (United Kingdom). (P.8) 2016.
- [17] Ashter, S. A.Introduction to Bioplastics Engineering. William Andrew. 2016.
- [18] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, Nova Institute en. European-bioplastics.org, 2022.
- [19] Arikan E,B.,& Ozsoy, H, D. A Review: Investigation of Bioplastics. Journal of Civil Engineering and Architecture ,9,188\_192. (PP.190-191) 2015.
- [20] H. Askanian. «Etude la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites». Thèse de doctorat : Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. Le 05 avril 2011.
- [21] David Lafargue. «Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques».Thèse de doctorat : Université de Nantes. Le 30 novembre 2007.
- [22] EL Hadji Babacarly. «Nouveaux matériaux composites thermo formables à base de fibres de cellulose». Thèse de doctorat : Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble INPG. Le 30 janvier 2008.
- [23] Seyed Amir Bahrani. «Modification des Propriétés Physico-chimiques de l'Amidon par Procèdes Hydrothermiques : Contribution a l'étude des Transferts Couples Chaleur-Masse». Thèse de doctorat : Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA).Le 01 Juin 2012.
- [24] Buléon, A., Colonna, P. & Leloup, V. 1990 Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. IAA. (515–532) juin 1990.
- [25] Diah ElhaQ, D. M. «Etude des propriétés structurales d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu». Mémoire de master : Faculté des Sciences et de la technologie 2016.
- [26] Latifa, Mlle Boudjema Hayet. «Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables». Thèse de doctorat : Université d'Oran 2 2016.
- [27] Ndjouenkeu , R., PH, A. Z., Montet, D., Scher, J., Mbofung, C., Bernard, C., & Njintang , N. Propriétés physico-chimiques et rhéologiques de la farine et de l'amidon de taro (*Colocasia esculenta* L. Schott) variété Sosso du Tchad en fonction de la maturité et du mode de séchage 2012.

- [28] Bertolini, A. C. Trends in starch applications. *Starches, Characterization, Properties, and Applications*, (chap.1, p.6) 2009.
- [29] Fahanwi, A. N. Synthesis and characterization of superabsorbent chitosan-starch hydrogel and its application for removal of direct red 80 dye Thèse de doctorat, Eastern Mediterranean University (EMU)-Doğu Akdeniz Üniversitesi (DAÜ) 2014.
- [30] Teysandier, F. «Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon». Thèse de doctorat, INSA de Lyon 2011.
- [31] Mikus, P. Y. «Etude des relations structure-propriétés de matériaux à base d'amidon: effet d'orientation et d'irradiation sous faisceau d'électrons». Thèse de doctorat, Reims 2011.
- [32] Leroy, L. « Structure et comportements thermomécaniques de matériaux à base d'amidon ». Thèse de doctorat, Lille 1 2014.
- [33] Ronasi S. «Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sources à base d'amidon Plastifie et de poly (acide lactique) et de leur comptabilisation». Thèse de doctorat, Génie des Procédés et des produits : Université de Lorraine 2012.
- [34] Tara, A. « Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive ». Thèse de doctorat, Reims 2005.
- [35] Kalambur, S. B. 7 ChaPtEr Modification of Biodegradable Polymers through reactive Extrusion-II. *Starch-Based Polymeric Materials and Nanocomposites: Chemistry, Processing, and Applications*, 133 , 2012.
- [36] Mohammadi Nafchi, A., Moradpour, M., Saeidi, M., & Alias, A. K. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch-Stärke*, 65(1-2), (61-72) 2013.
- [37] Milotskyi, R. « Polysaccharides et Lignines Modifiés par Extrusion Réactive » Thèse de doctorat, Reims 2017.
- [38] Jallabert, B. «Etude du comportement sous pression mécanique uniaxiale de la cellulose et de l'amidon (natif et amorphe): influence de la température et du taux d'hydratation ». Thèse de Doctorat 2014.
- [39] Van Soest, J. J., Hulleman, S. H. D., De Wit, D., & Vliegthart, J. F. G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, 29(3), (225-232) 1996.
- [40] Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. N., & Zaritzky, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, 50(4), (379-386) 2002.
- [41] Averous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone. *Polymer*, 41(11), (4157-4167) 2000.
- [42] Lionel, S. A. «Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA: Effet de la dégradation hydrothermale». ». Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace-Mulhouse 2011.

- [43] Mayouf, I. «Modification du poly (acide lactique) par des extenseurs de chaînes et/ou par la fibre de poly (éthylène téréphtalate): Caractérisations structurale, morphologique et thermomécanique». Thèse de Doctorat 2021.
- [44] Garzon , M. F. G. Propriétés et structure de phase des mélanges poly lactide /poly méthacrylate de méthyle renforcés à l'aide de particules minérale 2018.
- [45] Maiza, M. «Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants ». Thèse de Doctorat 2016.
- [46] Zouaoui, F. «Etude du mélange polyacide lactique/éthylène vinyle acétate (PLA/EVA)». Mémoire de Magister: UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SÉTIF-1 UFAS (ALGERIE) 2018.
- [47] Ikada Y. , Tsuji H. , Properties and morphologies of poly( l -lactide): 1. Annealing effects on properties and morphologies of poly( l -lactide) , Polymer , 36 , (2709 – 2716) 1995.
- [48] Avérous L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Edited by Belgacem M.N. and Gandini A, (433-50) 2008.
- [49] Dorgan, J. R., Hait, S., & Knauss, D. Melt rheology of variable L-content poly (lactic acid) 2005.
- [50] Parcelier, A. Élaboration de bio-composites d'acide polylactique et de filaments de cellulose (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières) 2017.
- [51] Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M. Thermal and Rheological Properties of CommercialGrade Poly(Lactic Acid)s. Journal of Polymers and the Environment ; 8 (1) : (1-9) 2000.
- [52] Douafer Amina, D. S «Elaboration et caractérisation d'un nanobiocomposite à base de PLA et de silice pyrogénée» 2019.
- [53] Bilal, M. B. «Etude des corrélations structure-propriétés tinctoriales des fibres d'acide polylactique (PLA) ». Thèse de Doctorat, Mulhouse 2010.
- [54] Garcia, M. G. C., Hongbo, L. I., & Marcos, B. « Étude des mélanges co-continus d'acide polylactique et d'amidon thermoplastique (PLA/TPS) ». Mémoire de maîtrise en génie chimique: Université de Sherbrooke, (chap. 2, P.5) juillet 2013.
- [55] Koning, C., Van Duin, M., Pagnouille, C., & Jérôme, R. « Strategies for compatibilization of polymer blends ». Progress in Polymer Science, 23 (4). (PP. 707-757) 1998.
- [56] Khalil, F. «Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles». Thèse de Doctorat : Université Claude Bernard-Lyon I 2015.

- [57] Charfeddine, I. « Prévion de la morphologie de mélanges de polyoléfines par un modèle micro-rhéologique: Application à des propriétés d'usage ». Thèse Doctorat : Université de Lyon 2019.
- [58] Li, G. « Biodegradable blends of polycaprolactone with thermoplastic starch » .Thèse Doctorat,Genie chimique, École Polytechnique de Montréal) 2010.
- [59] Chenikhar , N. « Etude des propriétés mécaniques d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu ». Mémoire de master : Faculté des Sciences et de la technologie 2016.
- [60] Martinez Villadiego, K., Arias Tapia, M. J., Useche, J., & Escobar Macías, D. Thermoplastic starch (TPS)/polylactic acid (PLA) blending methodologies: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), (75-91) 2022.
- [61] Bank, M., Leffingwell, J., & Thies, C. The influence of solvent upon the compatibility of polystyrene and poly (vinyl methyl ether). *Macromolecules*, 4(1), (43-46) 1971.
- [62] Trinh, B. M., Chang, C. C., & Mekonnen, T. H. Facile fabrication of thermoplastic starch/poly (lactic acid) multilayer films with superior gas and moisture barrier properties. *Polymer*, 223, 123679 ,2021.
- [63] Huneault, M. A., & Li, H. Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. *Polymer*, 48, (270–280) 2007.
- [64] Iovino, R., Zullo, R., Rao, M. A., Cassar, L., & Gianfreda, L. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 93, (147–157) 2008.
- [65] Martin, O., & Averous, L. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42, (6209–6219) 2001.
- [66] Ren, J., Fu, H., Ren, T., & Yuan, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 77, (576–582) 2009.
- [67] Schwach, E, Six, J.-L., & Averous, L. Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): Comparison of different strategies and estimate of compatibilization. *Journal of Polymers and the Environmental*, 16, (286–297) 2008.
- [68] Wang, N., Yu, J., & Ma, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. *Polymer International*, 56, (1440–1447) 2007.
- [69] Masmoudi, F., Bessadok, A., Dammak, M., Jaziri, M., & Ammar, E. Biodegradable packaging materials conception based on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, (20904-20914) 2016.
- [70] Thermoplastic Starch (TPS)/Polylactic Acid (PLA) Blending Methodologies: A Review.

- [71] Ning, W., Xingxiang, Z., Na, H., & Jianming, F. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly (lactic acid) blend containing citric acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(1), (PP. 19-34) 2010.
- [72] J. G. Yu, N. Wang, X. F. Ma: The effects of citric acid on the properties of thermoplastic starch plasticized by glycerol. *Starch/Stärke*, 57, (494–504) 2005.
- [73] N. Wang, J. G. Yu, X. F. Ma: The influence of citric acid on the properties of thermoplastic starch/linear low-density polyethylene blends. *Carbohydr. Polym.*, 67, (446–453) 2007.
- [74] Wang, N., Yu, J., Chang, P. R., & Ma, X. Influence of Citric Acid on the Properties of Glycerol-plasticized dry Starch (DTPS) and DTSP/Poly (lactic acid) Blends. *Starch-Stärke*, 59(9), (409-417) 2007.
- [75] Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A., & Rigal, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly (lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products*, 37(1), (PP.238-246) 2012.
- [76] Ibrahim, N., Ab Wahab, M. K., & Ismail, H. Physical and degradation properties of polylactic acid and thermoplastic starch blends–Effect of citric acid treatment on starch structures. *BioResources*, 12(2), (PP.3076-3087) 2017.
- [77] Azahari, N. A., Othman, N., & Ismail, H. Biodegradation studies of polyvinyl alcohol/corn starch blend films in solid and solution media. *Journal of Physical Science*, 22(2), (PP.15-31) 2011.
- [78] Tănase, E. E., Popa, M. E., Râpă, M., & Popa, O. Preparation and characterization of biopolymer blends based on polyvinyl alcohol and starch. *Romanian Biotechnological Letters*, 20(2), 10307, 2015.
- [79] Do Thi Vi Vi. *Matériaux composites à fibres naturelles / polymère biodégradables ou non* Thèse de Doctorat, Université du Grenoble .20 juillet 2011.
- [80] Shi R, Bi J, Zhang Z, Zhu A, Chen D, Zhou X, Zhang L, Tian W, The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature, *Carbohydrate Polymers*, vol 74, (pp 763–770) 2008.
- [81] Dey Sadhu S, Soni A, Shivani G. Varmani, Garg M, Preparation of Starch-Poly Vinyl Alcohol (PVA) Blend Using Potato and Study of Its Mechanical Properties, *International Journal of Pharmaceutical Science Invention*, Volume 3 (PP.33-37) 3 March 2014.
- [82] Kiangkitiwan, N. and K. Srikulkit. Poly (Lactic Acid) Filled with Cassava Starch-g-Soybean Oil Maleate. *The Scientific World Journal*, 2013.
- [83] C. S. Wu: Improving polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid - characterization and biodegradability assessment. *Macromol. Biosci.* 5, (352–361) 2005.

- [84] Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., & Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22),( 3358-3393) 2005.
- [85] Sullivan, E. M., Moon, R. J., & Kalaitzidou, K. Processing and characterization of cellulose nanocrystals/polylactic acid nanocomposite films. *Materials*, 8(12), (8106-8116) 2015.
- [86] Girdthep, S., Punyodom, W., Molloy, R., & Channuan, W. Effect of tween 80 on the mechanical and thermal properties of solution-cast blends of poly (lactic acid) and cellulose acetate butyrate films. In *Int Conf Chem Chem Process* (Vol. 10, PP. 95-100) 2011.
- [87] Srisuwan, Y., & Baimark, Y. Improvement in thermal stability of flexible poly (L-lactide)-b-poly (ethylene glycol)-b-poly (L-lactide) bioplastic by blending with native cassava starch. *Polymers*, 14(15), 3186, 2022.
- [88] Hu, H., Xu, A., Zhang, D., Zhou, W., Peng, S., & Zhao, X. High-toughness poly (lactic acid)/starch blends prepared through Reactive Blending Plasticization and Compatibilization. *Molecules*, 25(24), 5951, 2020.
- [89] Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films. *Carbohydrate polymers*, 146,(PP. 36-45) 2016.
- [90] NatureWorks LLC, “Fiche technique biopolymère ingeo PLA 7001D.”
- [91] ZOUAI, Fatma-Zohra. . « Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/magnite en vue d’application comme revêtement ». Thèse de doctorat. Juin 2015.
- [92][https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-dun-spectrometre-infrarouge-a-transformee-de-Fourier\\_fig29\\_281047060](https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-principe-dun-spectrometre-infrarouge-a-transformee-de-Fourier_fig29_281047060).
- [93]EL KOLLI HAYET. « Etude de la réticulation par le glutaraldéhyde de deux gélatines de nature et de Blooms différents et son effet sur certaines propriétés ».mémoire de magister : UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.2009.
- [94]Rolland, R. « Etude de l’Influence de la vapeur d’eau sur l’oxydation à haute température d’un alliage chromino-formeur à base de nickel ». Thèse de doctorat .Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. 2012.
- [95]Lafargue D. « Étude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques ». Thèse de doctorat : Université de Nantes, école doctorale mécanique, thermique et génie civil .2007.
- [95]<https://conceptek.net/fr/techniques-de-base/materiaux/essais-et-contrôles/essai-de-traction>.
- [96] Belibi, P. C. « Elaboration et caractérisation des biofilms à base d’amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles ». Thèse de doctorat : Université de Haute Alsace-Mulhouse; Université de Yaoundé. Faculté des Sciences. 2013.

[97] <https://mea.edu.umontpellier.fr/meb/>.

[98] Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., Sahari, J. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging. *Journal of Food Science and Technology*, (1– 11) 2015a.

[99] Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., & Sahari, J. Development and characterization of sugar palm starch and poly (lactic acid) bilayer films. *Carbohydrate polymers*, 146, (36-45) 2016.

[100] Park, J. W., Im, S. S., Kim, S. H., & Kim, Y. H. Biodegradable polymer blends of poly (L-lactic acid) and gelatinized starch. *Polymer Engineering & Science*, 40(12), (2539-2550) 2000.

[101] Liu, H., Adhikari, R., Guo, Q., & Adhikari, B. Preparation and characterization of glycerol plasticized (high-amylose) starch–chitosan films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), (588-597) 2013.

[102] Ashori, A., & Bahrami, R. Modification of physico-mechanical properties of chitosan-tapioca starch blend films using nano graphene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(3), (312-318) 2014.

[103] Dai, H., Chang, P. R., Geng, F., Yu, J., & Ma, X. Preparation and properties of starch-based film using N, N-bis (2-hydroxyethyl) formamide as a new plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, 79(2), (306-311) 2010.

[104] Kurt, A., & Kahyaoglu, T. Characterization of a new biodegradable edible film made from salep glucomannan. *Carbohydrate polymers*, 104, (50-58) 2014.

[105] Sahari, J., Sapuan, S. M., Ismarrubie, Z. N., & Rahman, M. Z. A. Physical and chemical properties of different morphological parts of sugar palm fibres. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, (2 (91)), (21-24) 2012.

[106] Shirai, M. A., Grossmann, M. V. E., Mali, S., Yamashita, F., Garcia, P. S., & Müller, C. M. O. Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate polymers*, 92(1), (19-22) 2013.

[107] Thitisomboon, W., Opaprakasit, P., Jaikaew, N., & Boonyarattanakalin, S. Characterizations of modified cassava starch with long chain fatty acid chlorides obtained from esterification under low reaction temperature and its PLA blending. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 55(3), (253-259) 2018.

[108] Ma, X., Chang, P. R., Yu, J., & Stumborg, M. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), (1-8) 2009.

[109] Pulgarin, H. L. C., Caicedo, C., & López, E. F. Effect of surfactant content on rheological, thermal, morphological and surface properties of thermoplastic starch (TPS) and polylactic acid (PLA) blends. *Heliyon*, 8(10), e10833, 2022.

- [110] Abdullah, A. H. D., Fikriyyah, A. K., Putri, O. D., & Asri, P. P. P. Fabrication and characterization of poly lactic acid (PLA)-starch based bioplastic composites. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 553, No. 1, p. 012052) 2019, November. IOP Publishing.
- [111] Li, H., & Huneault, M. A. Comparison of sorbitol and glycerol as plasticizers for thermoplastic starch in TPS/PLA blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(4), (2439-2448) 2011.
- [112] Fahma F, Sugiarto, Sunarti T-C, Indriyani S-M, and Lisdayana N, Thermoplastic Cassava Starch-PVA Composite Films with Cellulose Nanofibers from Oil Palm Empty Fruit Bunches as Reinforcement Agent, *Hindawi International Journal of Polymer Science*, Volume 2017, Article ID 2745721, 5 pages.
- [113] Chritie M, Hassan, Nikolaos A, Pappas, structure and application of poly(vinyl alcohol) Hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/Thwing Methods, *Advance in polymers science*, vol. 153, 2000.
- [114] Ferrarezi, MM; Taipina, MD; Silva, LC; Gonçalves, MD Poly(éthylène glycol) comme agent de compatibilité pour les mélanges d'amidon poly(acide lactique)/thermoplastique. *J. Polym. Environ.*, 21, (151–159) 2013.