



N° d'ordre :

N° de série :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي
Université Echahid Hamma Lakhdar EL-OUED
كلية علوم الطبيعة والحياة
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie
قسم البيولوجيا الخلوية والجزيئية
Département de Biologie Cellulaire et Moléculaire
قسم البيولوجيا الخلوية والجزيئية
Département de Biologie Cellulaire et Moléculaire

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

Filière : Sciences Biologiques

Spécialité : Toxicologie

THEME

**Amélioration de la qualité des films biodégradables
à base de PLA pour l'emballage alimentaire**

Présenté par :

- ✓ M^{elle} Abid Nadira
- ✓ M^{elle} Kaddouri Salima
- ✓ M^{elle} Souid Hayat
- ✓ M^{me} Hamid Marwa
- ✓ M^{me} Messoudi Zineb
- ✓ M^r Gheraissa Aissa

Devant le jury composé de :

Président : **AOUIMEUR Meriem M.A.A**, Université Echahid Hamma Lakhdar D'El-Oued.

Examineur : **GHAHTAR AbdAlouahab M.C.A**, Université Echahid Hamma Lakhdar D'El-Oued.

Promotrice : **MOKHTARI Majda M.C.A**, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El-Bouaghi.

Dédicace

À nos très chers parents, nos frères et sœurs et à tous ceux qui nous sont chers à titre de reconnaissance, d'amour et d'affection on leur dédie ce travail.

(Melle. Abid Nadira, Melle. Kaddouri Salima, Melle. Souid Hayat, Mme. Hamid Marwa, Mme. Messoudi Zineb et M. Gheraïssa Issa)

REMERCIEMENTS

*On tient à la fin de ce travail à remercier Dieu le
miséricordieux de nous avoir donné la patience et la santé
pour réaliser ce travail.*

*On remercie infiniment Madame **Majda MOKHTARI**,
Enseignante à la Faculté des Sciences et des Sciences
Appliquées, Université Larbi Ben M'Hidi Oum El-Bouaghi,
notre encadreur pour son soutien, pour son temps consacré
avec nous, et pour son aimable encouragement.*

*Nos sincères remerciements au président et aux membres de
jury pour avoir acceptés de corriger et juger notre travail,
ainsi qu'à toutes les personnes ayant participés de près ou de
loin à la réalisation de ce travail.*

Résumé

Résumé

Les plastiques sont désormais largement utilisés dans les activités quasi quotidiennes telles que les sacs d'emballage en plastique fabriqués à partir de polyéthylène et le polypropylène. Cependant, les produits de ces polymères provoquent un problème environnemental. Pour remplacer les plastiques conventionnels avec du plastique biodégradable tel que le polyacide lactique (PLA) peut résoudre ce problème.

Le PLA est un matériau biodégradable présentant des bonnes propriétés. Cependant, sa mise en application est encore limitée en raison de lente vitesse de dégradation et aussi pour sa fragilité. Le film d'emballage produit à partir de PLA peut être amélioré par l'addition des plastifiants qui permettront d'améliorer le taux de sa dégradation, sa ductilité et sa flexibilité.

Notre étude s'est dirigée donc vers l'exploration de certains travaux antérieurs qui ont traité pareillement ce sujet.

Mots clés : Les bio-polymères, PLA, biodégradation, plastique biodégradable

Abstract

Plastics are now widely used in almost daily activities such as plastic packaging bags made from polyethylene and polypropylene. However, the products of these polymers cause an environmental problem.

To replace conventional plastics with biodegradable plastic such as polylactic acid (PLA) can solve this problem. PLA is a biodegradable material with good properties. However, its application is still limited due to slow rate of degradation and also for its fragility. The packaging film produced from PLA can be improved by the addition of plasticizers which will improve the rate of its degradation, its ductility and its flexibility.

Our study is therefore directed towards the exploration of certain previous works which have treated this subject in the same way.

Keywords: Bio-polymers, PLA, biodegradation, biodegradable plastic.

المخلص

تستخدم المواد البلاستيكية الآن على نطاق واسع في الأنشطة اليومية تقريبًا مثل أكياس التغليف البلاستيكية المصنوعة من البولي إيثيلين والبولي بروبيلين. ومع ذلك ، فإن منتجات هذه البوليمرات تسبب مشكلة بيئية. إن استبدال البلاستيك التقليدي بالبلاستيك القابل للتحلل الحيوي مثل حمض اللاكتك (PLA) يمكن أن يحل هذه المشكلة.

PLA مادة قابلة للتحلل البيولوجي ذات خصائص جيدة، ومع ذلك لا يزال تطبيقه محدودًا بسبب بطء معدل التدهور وأيضًا بسبب هشاشته. يمكن تحسين غشاء التغليف المنتج من PLA بإضافة مواد ملدنة من شأنها تحسين معدل تحللها وليونتها ومرونتها.

لذلك فإن دراستنا موجهة نحو استكشاف بعض الأعمال السابقة التي عالجت هذا الموضوع بنفس الطريقة.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الحيوية، التحلل الحيوي، بولي حمض لاكتك ، البلاستيك القابل للتحلل.

Liste des figures

N°	Titre des figures	Page
01	Le processus de dégradation biologique des polymères biodégradables	05
02	Exemples sur les polymères	06
03	Classification des polymères biodégradables selon leur origine	08
04	Classification des polymères biodégradables selon leur origine	08
05	Molécule de PLA -Poly Lactic Acid-	13
06	Les stéréo-isomères de l'acide lactique.	14
07	Schéma de polymérisation directe.	15
08	Schéma de la polymérisation par ouverture de cycle.	15
09	Produits de départ de matière végétale pour la production du PLA.	22
10	a) Le mécanisme des réactions de trans-estérification du PLA pendant la pyrolyse, b) le mécanisme des réactions des radicaux libres du PLA pendant la pyrolyse, et c) les types de scission et les pourcentages des 20 premiers clivages des chaînes moléculaires pendant la pyrolyse du PLA	26
11	Réaction d'hydrolyse du PLA.	27
12	Mécanisme de dégradation du PLA	28

Liste des tableaux

N°	Titre des tableaux	Page
01	Valeurs des paramètres thermiques (températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion) du PLA selon différentes sources bibliographiques	13
02	Avantage et Inconvénient techniques du PLA	22

Sommaire

Dédicace	
Remerciement	
Résumé et mots-clés	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	

Chapitre I: Etat de l'art

LES POLYMERES BIODEGRADABLES

Introduction	5
2. Les matériaux biodégradables	5
3. Définition de la biodégradabilité.....	6
3. Définition des polymères	6
3.1. Les types des polymères	7
3.2. Les polymères biodégradables	7
4. La biodégradabilité.....	8
4.1. Le processus de biodégradation	9
4.2. Le compostage :	9
5. Secteurs d'Applications	9

Chapitre II: Etat de l'art

POLY (ACIDE LACTIQUE) ET SES APPLICATIONS

Introduction.....	12
1. Définition.....	12
2. Structure	12
2. Production	13
3. Méthodes de synthèse	14

4. Les caractéristiques du PLA	15
4.1 La chimie du PLA	15
4.2. Propriétés mécaniques :.....	16
4.3. Propriétés thermiques	17
5. Applications	17
5.1. Applications médicales et pharmaceutiques.....	17
5.2.Applications comme films/emballages	18

Chapitre III : Synthèse Bibliographique

DÉGRADATION ET BIODÉGRADATION DU PLA (CAS DES EMBALLAGES)

1. Introduction.....	21
2. Avantages et inconvénients du PLA.....	21
3. Facteurs influant sur l'efficacité de la dégradation du PLA	23
4. Méthodes de dégradation par vieillissement physique.....	24
4.1. Incinération directe du PLA.....	24
4.2. La pyrolyse du PLA.....	25
5. La biodégradation du PLA	26
5.1. Facteurs influençant la biodégradation de polyacide lactique	29
6. Synthèses bibliographique sur les mélanges à base du PLA :.....	29
Conclusion générale	33
Références bibliographiques	36

Introduction Générale

Introduction générale

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20^{ème} siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus: biomédical, pharmaceutique, optoélectronique ou aéronautique [1].

Parmi ces secteurs on trouve l'industrie d'emballages alimentaires, reconnu comme le premier secteur demandeur en plastique, est celui qui utilise principalement des plastiques fabriqués à partir de matériaux non biodégradables à base de pétrole [1]. Il y a un intérêt croissant pour l'utilisation des matériaux d'emballage à base de biopolymères comme alternatives sûres aux matières plastiques à base de polymères synthétiques [2]. L'utilisation de biopolymères en raison de leurs excellentes caractéristiques qui les rendent si spécial, par exemple à usage unique, propriétés jetables et respectueux de l'environnement. Les plastiques biodégradables devraient avoir les caractéristiques et les performances nécessaires dans l'utilisation prévue, mais après utilisation, ils devraient subir un processus de biodégradation dans un environnement approprié. Dans la dégradation, un plastique biodégradable peut être converti en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau et le compostage effectué sans laisser de résidus toxiques. Cependant, il y a des applications sont limités dans une certaine mesure en raison de sa synthèse à coût élevé [3].

Biopolymères naturels, y compris les protéines et les polysaccharides, sont couramment utilisés comme matrices pour les matériaux d'emballage biodégradables, qui sont recyclables, dégradables, non toxiques et environnementaux convivial par rapport aux matériaux plastiques traditionnels. En comparaison aux matériaux polymères synthétisés par polymérisation (p. ex. polylactique acide), les biopolymères naturels sont considérés comme abondants et peu coûteux [4].

C'est de là que découle l'intérêt pour le développement d'un nouvel emballage alimentaire biodégradable [3]. On a choisi dans notre travail, le polyacide lactique (PLA), vu

sa disponibilité, son coût, sa biodégradabilité et surtout ses propriétés complémentaires comme une solution possible à ce problème.

Le PLA est un polymère dont les applications sont très variées, citons quelques-unes comme le biomédical (fil de suture, capsule pour libération de principe actif, matériel chirurgical.), sacs d'emballage, ustensiles ménagers ou dans le textile habillement [5].

Compte tenu de sa bonne transparence et sa température de transition vitreuse supérieure à l'ambiante, le PLA présente aussi des propriétés mécaniques et barrières moyennes pour devenir un bon emballage alimentaire. Toutefois, des travaux de recherche ont été réalisés pour améliorer la ductilité, la nature fragile et d'autres propriétés du PLA on effectuant plusieurs mélanges avec d'autres polymères tels que le polycaprolactone, le succinate de polybutylène , et le polyéthylène téréphtalate. Des plastifiants de faible poids moléculaire tels que le polyéthylène glycol, l'huile de soja époxydée et l'huile du palm époxydée, ont été également utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques du PLA.

Notre étude s'est dirigé donc vers l'exploration de l'influence de différents ajouts dans la composition chimique du PLA dans l'objectif d'apporté des améliorations à ses propriétés mécaniques et de biodégradabilités.

Au plus d'une introduction du travail et une conclusion générale, notre présente étude est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre comporte un état de l'art des polymères biodégradables de manière générale.

Le deuxième chapitre contient une étude ciblée plus particulièrement sur le polylactic acid ou acide poly lactique (PLA): la nature, la synthèse, ses différentes propriétés et domaines d'applications. Puis nous avons abordé exceptionnellement le vieillissement des polymères.

Le troisième chapitre, contient un aperçu sur la biodégradation du PLA et les facteurs influant sur l'efficacité de sa dégradation ainsi que et les principaux méthodes de dégradation par vieillissement physique du PLA. Ensuite nous avons présenté et discuté certains travaux antérieurs qui ont traité l'amélioration de ses propriétés de dégradation par des mélanges avec d'autres polymères, et cela dans le but de mieux comprendre les changements apportés.

Chapitre I: Etat de l'art

LES POLYMERES BIODEGRADABLES

Introduction

Les demandes mondiales potentielles pour remplacer les matières premières dérivées du pétrole par des ressources renouvelables dans la production de matériaux polymères biodégradables de valeur sont assez importantes du point de vue social et environnemental [6].

Cependant, jusqu'à présent, les polymères biodégradables ne peuvent pas être utilisés pour des applications à grande échelle en raison de leurs limites de prix ou de propriétés. Parmi les nombreux candidats dont les polyesters aliphatiques, les polymères naturels et leurs dérivés, l'amidon, un polysaccharide produit par de nombreuses plantes comme polymère de stockage, est l'un des matériaux les plus prometteurs pour les plastiques biodégradables car il est facilement disponible dans le monde entier à bas prix [7].

L'amidon natif se présente sous la forme de granules microscopiques discrets et partiellement cristallins qui sont maintenus ensemble par un réseau micellaire étendu de molécules associées [6], ce qui le rend difficile à fondre ou à traiter. Dans ce chapitre nous allons présenter et définir les matériaux biodégradables, on se concentrant sur les types des polymères biodégradables ainsi que leurs vieillissements.

2. Les matériaux biodégradables

Définis selon *American Society for Testing and Material (ASTM)*, les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composes non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des microorganismes [8]. (Figure 1)

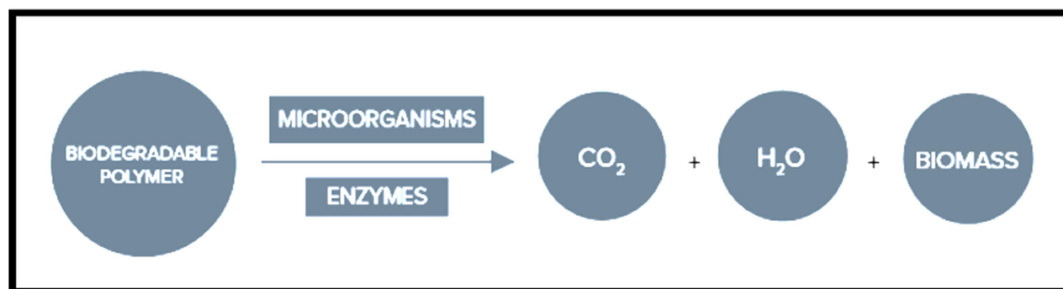


Figure 01 : Le processus de dégradation biologique des polymères biodegradables [9]

3. Définition de la biodégradabilité

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), le terme dégradation rassemble les caractéristiques suivantes « Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée ».

La biodégradabilité est-elle un peu plus précise, se définit comme la capacité intrinsèque du matériau à se dégrader par une attaque microbienne (bactéries, enzymes, champignons), pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse et des résidus. Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques.

La définition de la biodégradation selon la norme EN 13-432 précise que ce processus doit nécessairement contenir trois étapes fondamentales successives et/ou concomitantes qui sont la fragmentation, la bio-assimilation et la minéralisation. La fragmentation du matériau correspond à des observations et des mesures physico-chimiques.

3. Définition des polymères

Le mot polymère vient grec; constitué de:« *Polus* » plusieurs, « *meros* » partie. Un polymère: est une molécule organique ou inorganique constitue d'une *n* chaines semblables et répétitives appeler les monomères ou bien des motifs unis les uns aux autres par des liaisons covalente. Aussi ces molécules sont formées de la répétition d'un motif ou unité monomère *n* fois [10].

Exemples :

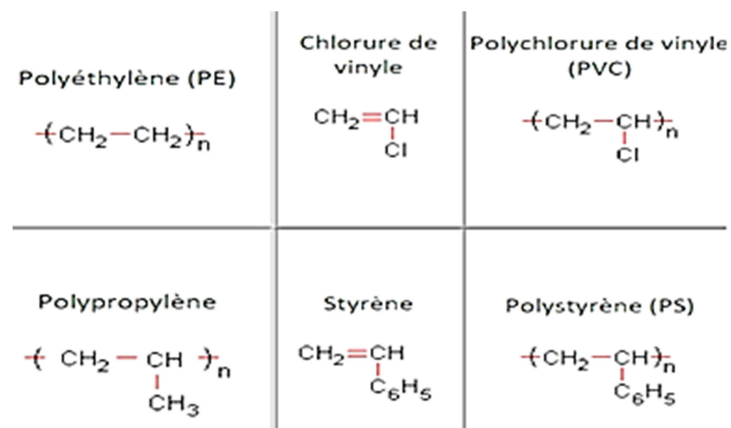


Figure 02 : Exemples sur les polymères

3.1. Les types des polymères [7]

- **Polymères naturels** : Les polymères naturels (également appelés biopolymères) comprennent la soie, le caoutchouc, la cellulose, la laine, l'ambre, la kératine, le collagène, l'amidon, l'ADN et la gomme laque. Les biopolymères remplissent des fonctions clés dans les organismes, agissant en tant que protéines structurales, protéines fonctionnelles, acides nucléiques, polysaccharides structuraux et molécules déstockage d'énergie) ;
- **Polymères synthétiques** : Les polymères synthétiques sont préparés par réaction chimique, souvent en laboratoire. Des exemples de polymères synthétiques comprennent le PVC (polychlorure de vinyle), le polystyrène, le caoutchouc synthétique, la silicone, le polyéthylène, le néoprène et le nylon. Les polymères synthétiques sont utilisés pour fabriquer des plastiques, des adhésifs, des peintures, des pièces mécaniques et de nombreux objets courants.

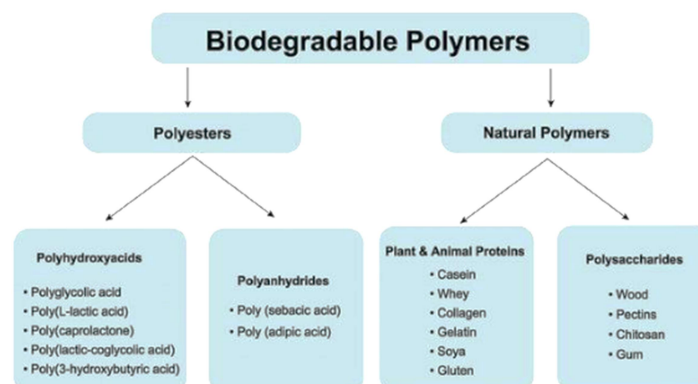
3.2. Les polymères biodégradables

Certains polymères possèdent la propriété de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par de déchets énormes des plastiques. De par leur structure chimique, les bio-polymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Le plus souvent, la biodégradabilité est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères.

3.2.1. Les type des polymères biodégradables

Les Polymère biosourcé, les biopolymère et les plastique biosourcé appartiennent à la catégorie des bioplastiques, et leurs classements se fait selon leur origine et leur biodégradabilité :

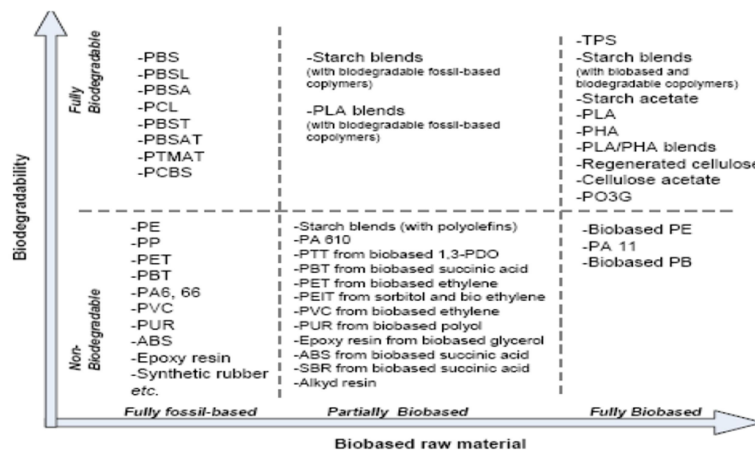
- **Selon leur origine** : la Figure 2 regroupe le classement des biopolymères selon l'origine des ressources utilisées pour leur production



Figures 03 : Classification des polymères biodégradables selon leur origine [11].

➤ **selon leur biodégradabilité** : parmi les critères les plus importants dans le choix ainsi que le prix des biopolymères sont le taux et la vitesse de leur dégradation. Le classement des biopolymères en fonction du critère de biodégradabilité. Ce classement inclut trois groupes principaux :

- les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables : Les polysaccharides, La cellulose, L'amidon, La chitine et le chitosane, Les protéines
- les polymères biodégradables issus de ressources fossiles : Les polyhydroxyalcanoates (PHA), Les polyhydroxybutyrates (PHB) et polyhydroxyvalérates (PHV),
- les polymères non biodégradables issus de ressources renouvelables.



Figures 04 : Classification des polymères biodégradables selon leur origine [12]

4. La biodégradabilité

Les matériaux polymères subissent une dégradation en commençant par le processus de fabrication à la transformation et jusqu'à son utilisation à long terme. Une dégradation qui peut être définie comme un changement destructif de sa structure chimique ainsi que ses propriétés physiques, ou de l'apparence du polymère.

Les matériaux polymères biodégradables peuvent être détruits par une attaque chimique, physique et/ou biologique, et il est rare qu'une seule voie intervienne lors d'un processus de dégradation. Qui est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est en général précédée d'une fragmentation.

De ce fait, il est très important de faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. Un matériau ne se biodégrade pas sauf s'il est en contact avec un

environnement agressive et favorable en microorganisme. En effet, il peut y avoir confusion entre :

- la photo-dégradation (dégradation sous l'effet des rayons ultra-violet UV),
- la biofragmentation (biodégradation des additifs et dégradation physique du polymère sans désintégrations moléculaires des éléments synthétiques) :
- la dégradation chimique (hydrolyse, oxydation des liaisons carbone-hydrogène si le matériau est dit oxodégradable) :
- la biodégradation en présence des microorganismes [13].

4.1. Le processus de biodégradation

Les facteurs environnementaux ont un role primordiale dans la détérioration des biopolymers, cela a été identifié par [14] :

- Chimiques (exemple : l'irradiation par les ultra-violet)
- Mécaniques (exemple : le broyage, chimiques comme l'irradiation par les ultra-violet).
- Thermiques (exemple : la phase de pasteurisation en compostage).

4.2. Le compostage :

Le procède compostage est défini comme une mise en œuvre optimisée et contrôlée d'un processus naturel de biodégradation. C'est une pratique très utilisée dans la valorisation des déchets anorganiques pour éviter leur mise en décharge. Réalisé dans des installations industriels de compostage afin de bien contrôler tous les conditions du processus qui agisses principalement sur sa durée, telle que, la quantité d'air, le taux d'humidité et la température [12]

Pendant, l'incinération et le recyclage de ces produits biodégradables à vocation à être composté en fin de vie, même s'il peut également être incinéré ou recyclé.

5. Secteurs d'Applications [15]

- **Emballages** : Dans le secteur des emballages l'offre des produits biodégradables est réellement aboutie pour de nombreuses applications : emballage alimentaire, capsules de café, particules de calage, sacherie...
- **Sacs** : Le segment du sac présente un fort potentiel de marché : sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, sacs à sapin, sacs à ciment...

- **Applications agricoles** : En agriculture, les bioplastiques sont utilisés par exemple pour la fabrication de liens ou clips horticoles, d'agrafes de vigne, de ficelle ou de films de paillage biodégradables... Ils limitent les opérations de collecte et les coûts de ramassage.
- **Produits à usage unique** : Les bioplastiques sont utilisés dans le secteur de la restauration hors domicile : couverts, gobelets, boîtes...
- **Produits d'hygiène et cosmétiques** : Des bioplastiques peuvent être incorporés dans des produits variés : cotons-tiges, couches culottes, produits d'hygiène féminine...
- **Secteur automobile** : Les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicule ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles.
- **Applications diverses** : Des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des os à mâcher pour les chiens, des coques de téléphone...
- **Application médicale** : Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture...).
- **Matériaux polymères d'emballage** : Le Comité Européen de Normalisation [(Norme CEN EN13432, 2000)] a proposé qu'un matériau polymère d'emballage soit considéré comme biodégradable par compostage, s'il se transforme en au moins 90% de gaz carbonique et de biomasse en une période de six mois d'enfouissement [16]. Quant aux polymères biosourcés non biodégradables, ils sont plutôt appelés à remplacer les polymères pétrochimiques classiques dans des domaines à fort tonnage tels que l'emballage (bouteilles en PET, emballages alimentaires en PE...) ou l'automobile. [9].

Chapitre II : Etat de l'art

Poly (Acide Lactique) et ses applications

Introduction

Il s'agit d'un bio-plastique, issu généralement d'amidon de maïs, mais aussi de cannes à sucre, betterave, etc. Il est biodégradable en conditions industrielles

Le filament de PLA est largement utilisé dans le secteur de la fabrication additive en raison de ses origines basées sur des produits renouvelables et de ses bonnes propriétés mécaniques. Il est également préféré par ceux qui débutent dans l'impression 3D pour sa facilité d'impression.

1. Définition

L'acide polylactique ou poly (acide lactique), désigné sous l'acronyme PLA, est un polymère biosourcé par opposition aux polymères d'origine fossile plus courants (pétrole principalement). Effectivement, le PLA est un polyester qui peut être produit industriellement à partir de ressources renouvelables comme le maïs ou la betterave sucrière et possède de nombreuses propriétés qui en font une bonne alternative aux autres polymères synthétiques) [17].

2. Structure

Le PLA est un polyester aliphatique résultant de la polymérisation de monomères d'acides lactiques.

L'acide lactique (2-hydroxypropionic acid), découvert à la fin du XVIII^{ème} par le chimiste suédois Scheele est une molécule simple et largement répandue. La demande mondiale en acide lactique est forte du fait de ses nombreuses applications en industries alimentaire, pharmaceutique, textile ou encore en industrie chimique. Comme l'acide lactique est une molécule chirale, ne présentant aucune symétrie intrinsèque de sa structure, elle peut exister sous deux formes d'énantiomères : La forme L (le métabolite biologique) et la forme D. Le terme « Polylactic acid » fait en fait référence à un ensemble de polymères, selon les formes d'acide lactique polymérisées ensemble: L'homopolymère poly-L-lactic acid (L-PLA), l'homopolymère poly-D-lactic acid (D-PLA), et enfin, l'hétéropolymère, mélange de forme L et D d'acide lactique, le poly-D,L-lactic acid (DL-PLA)[17]

Le PLA peut cristalliser sous trois formes (α , β , and γ) selon sa composition en différentes formes d'énantiomères [18].

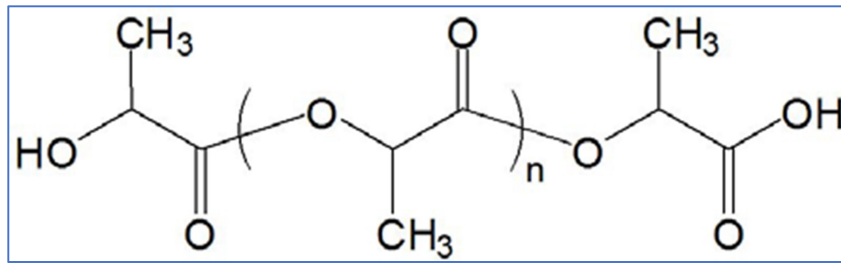


Figure 05 : Molécule de PLA -Poly Lactic Acid-

Le PLA peut être mis en œuvre par les techniques classiques telles que l'injection, le soufflage ou l'extrusion. Il reste toutefois fragile et demande des conditions de séchage très strictes, la maîtrise de la cristallisation étant un point particulièrement sensible (pour l'injection par exemple).

Table 01 : Valeurs des paramètres thermiques (températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion) du PLA selon différentes sources bibliographiques

Tg (°C)	Tc (°C)	Tf (°C)	Source Biblio.
55-65	-	150- 175	[19]
60	124	153	[20]

La stéréochimie et l'historique thermique du PLA influencent grandement sa cristallinité et donc, ses propriétés en général. La température de fusion et la température de transition vitreuse du PLA diminue quand la quantité de PLLA diminue [21]. Les propriétés physiques du PLA dépendent de ses températures de transition [21].

2. Production

Le PLA est un polyester thermoplastique aliphatique linéaire qui est produit par des processus de fermentation à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon. L'avantage unique du PLA est que l'ingrédient brut de base provient principalement du maïs, une récolte très abondante et une ressource renouvelable. Le seul monomère du PLA, l'acide lactique (acide 2- hydroxypropionique), est développé par conversion de sucre ou d'amidon à partir de sources végétales avec une fermentation bactérienne ou d'autres routes

chimique. Les deux isomères de l'acide lactique (acide L-lactique et acide D-lactique) (Figure 6) sont nécessaires à la synthèse du PLA [21, 22].

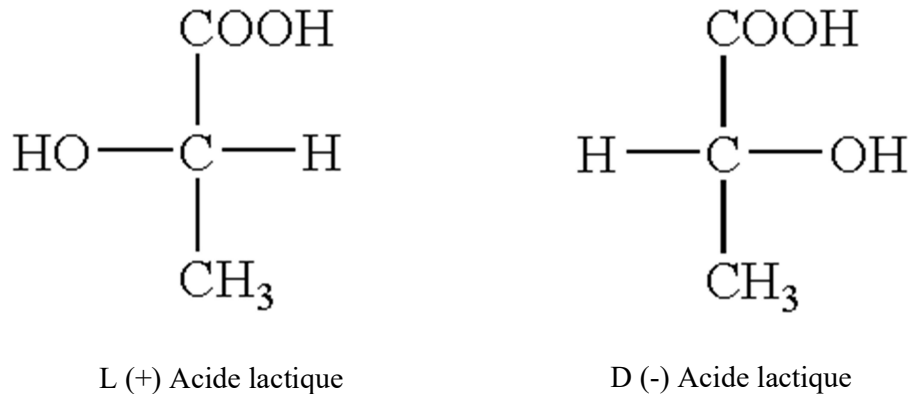


Figure 06 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique.

Parmi les polyesters biodégradables, le PLA est considéré comme biodégradable, compostable et non toxique. Il possède aussi des propriétés mécaniques élevées. De plus, le PLA est thermoplastique avec une haute résistance et utilisable dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Fondamentalement, le PLA pur est un polymère semi-cristallin avec une température de transition vitreuse d'environ 55 °C et une température de fusion de l'ordre de 175 °C. [22-24]

3. Méthodes de synthèse

Généralement, il existe deux méthodes de synthèse différentes pour obtenir le PLA:

i) la polymérisation directe et *ii)* la polymérisation par ouverture de cycle (ROP).

En condensation directe, un solvant et des temps de réaction plus élevés sont généralement nécessaires. Par conséquent, des matériaux avec des poids moléculaires faibles à intermédiaires sont obtenus. La réaction peut avoir lieu directement par auto-condensation puisque le monomère (LA) possède à la fois des groupes -OH et -COOH (Figure 7). La polymérisation directe comprend la polycondensation en solution et en fusion qui dépend du solvant utilisé dans la réaction et de la dissolution ou non du PLA [23-25].

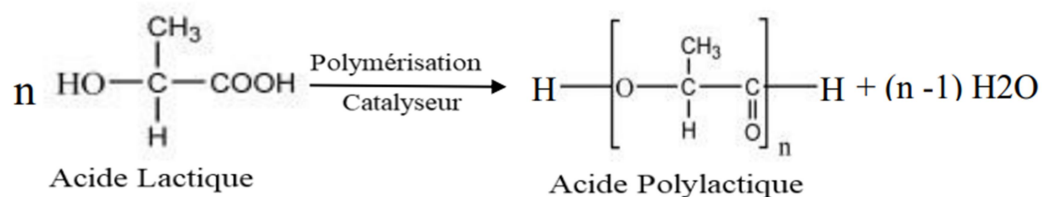


Figure 07 : Schéma de polymérisation directe.

D'autre part, la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) (Figure 8) est principalement utilisée comme procédé efficace pour produire du PLA de haut poids moléculaire. Il est important de noter que la pureté stricte du monomère (lactide) est un facteur dans cette réaction, de même que le catalyseur et la synthèse sous vide sont aussi nécessaires pour obtenir du PLA par la méthode ROP. En contrôlant le temps de séjour et la température, en combinaison avec le type et la concentration du catalyseur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence de l'acide D- et L-lactique (LA) dans le polymère final. Plusieurs facteurs tels que la concentration et le type de catalyseur, la pureté du monomère et la température de polymérisation du lactide ont été étudiés dans ce procédé. Les catalyseurs à base de métaux lourds sont susceptibles de contaminer le produit, ce qui complique la purification du PLA obtenu et limite également les applications du PLA dans les domaines de l'emballage alimentaire et de la biomédecine [24-26].

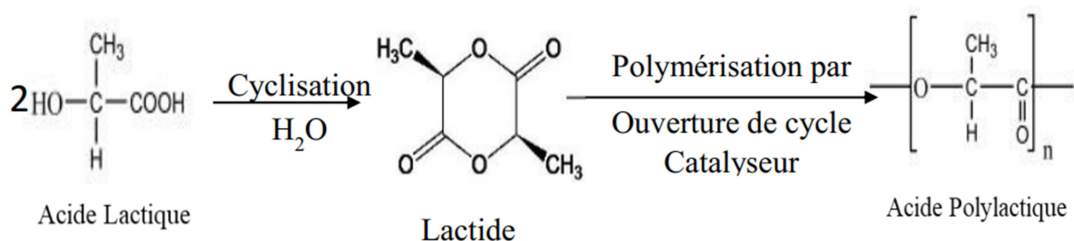


Figure 08 Schéma de la polymérisation par ouverture de cycle.

4. Les caractéristiques du PLA

4.1 La chimie du PLA

Principalement, le PLA avec un poids moléculaire faible est produit à partir de l'acide lactique (LA) et sa dégradation dépend de plusieurs facteurs importants tels que le temps, la

température, les impuretés et la concentration du catalyseur. Il existe trois stéréoisomères de lactide: L-lactide, D-lactide et méso-lactide. À titre indicatif, la composition stéréochimique du monomère de lactide détermine la composition stéréochimique du polymère résultant. En général, la composition stéréochimique du polymère a une influence sur son point de fusion, sur sa vitesse de cristallisation, ainsi que son taux de cristallinité. Les catalyseurs et les oligomères sont amenés à diminuer et augmenter respectivement la température et le taux de dégradation du PLA ..[27,28].

Les homopolymères du poly(acide lactique) ont une température de transition vitreuse de 55- 60 °C et un point de fusion de 175-180 °C. Le point de fusion maximum du poly(lactide) stéréochimiquement pur (soit L soit D) est d'environ 180 °C avec une enthalpie de fusion de 40 ± 5 J/g.

Le contrôle de la cristallinité du PLA est un facteur important pour augmenter son efficacité thermique maximale, ainsi que son temps de dégradation. Le poly(L-lactide) cristallin est plus résistant à la dégradation hydrolytique que la forme de copolymère L-, D aléatoire qui est amorphe. Il est bien connu que des réactions de scission de chaîne entraînent une perte de poids moléculaire vers 185-190 °C.

La méthode la plus souvent utilisée pour améliorer la mise en œuvre du PLA est basée sur la diminution du point de fusion par l'incorporation aléatoire de petites quantités d'énantiomères de lactide de configuration opposée dans le polymère [29].

4.2. Propriétés mécaniques :

Les PLA sont des polymères ductiles clairs et incolores, qui peuvent donc être étirés en films ou fibres fines. De par leur structure aliphatique (en chaîne), ils ont un point de fusion (près de 160 °C) et une température de transition vitreuse de 60 °C (cf définitions dans le glossaire tout en bas de l'article). Cette valeur de transition vitreuse confère aux PLA un grand module d'élasticité et un faible allongement à la rupture (près de 4 %), à température ambiante, mais limite leur utilisation avec les procédés thermiques.

Cependant les PLA sont sensibles à la température et restent trop fragiles pour être choisis comme substitut des plastiques utilisés pour les produits de consommation. Les dégradations thermiques qui se produisent lors des procédés de transformation industriels vont altérer la structure des PLA, et donc leur poids moléculaire, leur rhéologie et leurs propriétés mécaniques [27].

4.3. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du PLA sont directement liées au rapport entre D et L. Largement disponible sur le marché, on trouve le L-PLA présentant une cristallinité élevée et des copolymères de poly(acide L-lactique) et poly(D, L-acide lactique). Le PLA peut démontrer le polymorphisme cristallin qui peut créer différents pics de fusion avec une transition principale à 152 °C pour le D, L-PLA.

En outre, le PLA peut être plastifié en utilisant l'acide lactique oligomérique (OLA), l'ester citrate ou le polyéthylène glycol (PEG) de faible poids moléculaire. On peut remarquer une diminution de la Tg de 40 °C après l'addition de 20% en poids de OLA. À la température ambiante, nous sommes proches du plateau caoutchoutique avec des allongements à la rupture élevés (environ 200%). En outre, la plastification augmente la mobilité de la chaîne. D'autre part, nous trouvons une cristallinité comprise entre 20% et 30% après plastification. Cette plastification est donc en faveur de l'organisation des chaînes de PLA et donc en faveur de l'augmentation de la cristallinité [27].

5. Applications

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 à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse [28].

5.1. Applications médicales et pharmaceutiques

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermoplasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [29].

Ce type de matériaux a une grande résistance initiale, qui peut diminuer après 4 semaines d'environ 10%. Après 12 mois, il peut disparaître totalement. Ce type de polymères peut aussi être utilisé pour fabriquer des fils de suture résorbables [30].

Les polymères d'acide lactique et d'acide glycolique peuvent être utilisés comme matrice dégradable pour la libération contrôlée de substances bioactives [31]. Les avantages de l'utilisation de ces polymères sont entre autres la disparition sans traces de la matrice polymère, la possibilité d'adapter le procédé de dégradation selon les applications, la prolongation du temps de demi-vie de l'agent actif (en conséquence on assure un dosage soutenu et contrôlé, en évitant des concentrations toxiques), l'incorporation de la substance active peut être obtenue à partir d'une solution à l'état fondu grâce aux propriétés thermoplastiques de ces polyesters ainsi que de sa structure polaire qui permet l'insertion de substances polaires et bioactives. Grâce à tous ces avantages, de petits réservoirs peuvent être fabriqués pour la délivrance contrôlée des principes actifs comme des gélules ou des capsules [31].

5.2.Applications comme films/emballages

Durant les dernières années, en raison de la chute du prix du PLA, il est envisagé d'utiliser ce type de polymères dans le domaine des plastiques. De la même façon qu'avec d'autres types de polymères il est nécessaire d'ajouter des stabilisants, des inhibiteurs-UV, des plastifiants, des agents de renforcements ou d'autres additifs pour obtenir un matériau plastique répondant à un cahier des charges donné. Dans le cas du PLA, il faut chercher essentiellement à le stabiliser contre la dégradation thermique et à augmenter sa flexibilité et d'autres propriétés mécaniques dans le cas des films. Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

Il ya aussi des applications dans la fabrication de films soufflés pour la fabrication des emballages. Dans ce cas, il est nécessaire d'additionner un stabilisant comme du peroxyde qui réticule le polymère, améliore la stabilité à l'état fondu et diminue la fragilité. Un plastifiant peut aussi être ajouté de façon à diminuer la température de transition vitreuse jusqu'à une valeur proche de la température ambiante; le film devient facilement collant. Dans le cas de la fabrication des films pour emballage, il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau et aux gaz. Les propriétés barrière à la vapeur d'eau pour les films

de PLA sont beaucoup plus mauvaises que dans le cas du PE ou PP, tandis que les propriétés barrières à l'oxygène sont meilleures. L'orientation bi-axiale, la co-extrusion et l'utilisation de différents revêtements peuvent améliorer les propriétés barrière à la vapeur d'eau.

Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire de choisir convenablement le plastifiant de façon à éviter des problèmes de migration. Il est possible aussi de fabriquer des films par coulage ou des feuilles à plat par extrusion qui peuvent être transformés après par thermoformage. Le PLA peut être utilisé, en substitution à d'autres matériaux plastiques comme le PE, pour la fabrication d'emballages en association avec le papier. Ce polymère a la fonction de barrière à l'humidité et, à la différence d'autres polymères de synthèse issus de la pétrochimie, il facilite le recyclage du papier ou son compostage[32].

Chapitre III : Synthèses Bibliographique
Dégradation et biodégradation du PLA
(cas des emballages)

1. Introduction

Le plastique formé à partir de pétrole a beaucoup facilité la vie humaine mais en parallèle c'est une source de pollution majeure de l'environnement [33].

Une grande quantité de ses plastiques non dégradables a détruit l'équilibre écologique et a causé des risques à la santé des organismes vivants et avec l'absence remarquable de méthodes efficaces d'élimination des déchets à base de pétrole, la plupart d'entre eux doivent être brûlés après élimination, ce qui entraîne à son tour une grande quantité d'émissions de gaz à effet de serre [34,35].

Aujourd'hui, la solution à ses problèmes sont les plastiques biodégradables, qui sont devenus progressivement des substituts aux plastiques à base de pétrole [36] La production mondiale de plastiques biodégradables devrait passer à 1,80 million de tonnes en 2025 [37]. Mais ses plastiques biosourcés ne règlent pas vraiment les problèmes de toxicité de l'environnement ou de gestion de déchets.

L'utilisation des matériaux d'origine biologique et entièrement biodégradables pour des applications massifs, tels que des emballages alimentaires, une tendance dans la recherche de nouveaux polymères. Le PLA est apparu comme l'un des plastiques biosourcés les plus appropriés pour remplacer les plastiques à base de pétrole en raison de ses excellentes propriétés, qui peuvent être utilisées pour dans divers applications telles que l'emballage, les textiles et l'agricole [38].

Dans ce chapitre, on a essayé de regrouper les méthodes de dégradation du PLA les plus utilisés dans le domaine d'emballage ainsi qu'une synthèse bibliographique de travaux traitant l'amélioration les propriétés du PLA par la méthodes des mélanges.

2. Avantages et inconvénients du PLA

Parmi les divers plastiques biodégradables, la production de PLA représente toujours la proportion la plus élevée. On s'attend à ce que la production annuelle de PLA atteigne 0,56 million de tonnes d'ici 2025, soit une augmentation de 53,8 % par rapport à 2020 [39].

Cette matière provient à 100% de ressources végétales renouvelables chaque année (figure 1), c'est-à-dire sans pétrole. Le PLA est aussi biodégradable par les micro-organismes vivants (composable).

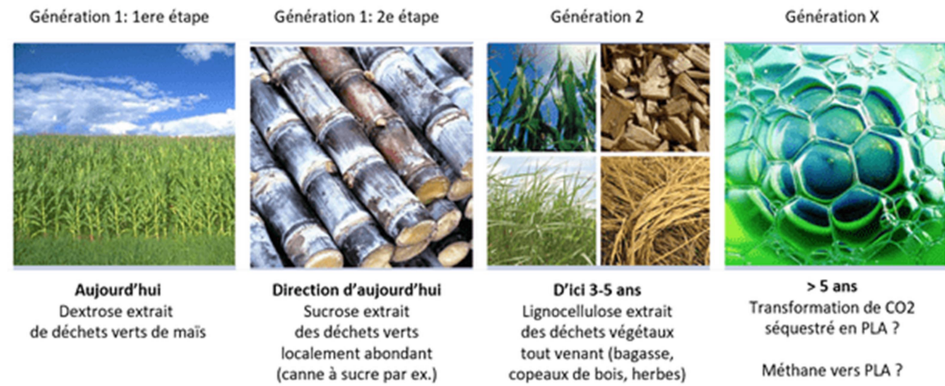


Figure 09 : Produits de départ de matière végétale pour la production du PLA [40].

Avant d’aborder la dégradation du PLA il est nécessaire de citer ces avantages et inconvénients. Le tableau ci-dessous regroupe les principales du point de vue caractéristiques techniques du PLA.

Tableau 02 : Avantage et Inconvénient techniques du PLA

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • effet barrière pour l’oxygène 4x plus importante que le polypro • transparent • rigide • 22rillant • packaging pas sensible aux UV • allergénique • très perméable à la vapeur d’eau (imprimable) 	<ul style="list-style-type: none"> • peu élastique, rigide, cassant • ne résiste pas à du remplissage à chaud (résistant à des températures < 60°C) • très peu d’effet barrière pour l’eau (peu parfois être un avantage) • ressemble à du PET, mais ne se recycle pas comme le PET (température de fusion plus basse) => problème de recyclage • possible mais difficile d’assurer l’absence d’OGM dans les végétaux sourcés pour la fabrication du PLA • le risque de rupture sur l’approvisionnement du PLA.

L'utilisation du PLA à grande échelle dans divers domaines a connu une croissance exceptionnelle mais toutefois a engendré d'autres problèmes:

- **La source des matières premières et la sécurité alimentaire :** La matière première du PLA est l'acide lactique, et actuellement, l'acide lactique est principalement synthétisé à partir de matière végétale contenant du sucre telles que les amidons et la canne à sucre. L'augmentation à grande échelle de la production de PLA conduit inévitablement à une grande consommation que ce soit d'amidons ou des sucres utilisés comme produits industriels. La croissance rapide de la production de PLA signifie que plus d'amidons sont utilisés pour fermenter l'acide lactique afin de synthétiser le PLA plutôt que d'être mangés par les humains. Le problème actuel est la pénurie de matières premières pour le PLA [41], il doit donc y avoir plus d'amidons utilisés pour synthétiser le PLA, ce qui menacera la sécurité alimentaire.

Bien que l'acide lactique puisse être produit par la méthode de fermentation de déchets agricoles et forestiers tels que la paille et les déchets de bois, mais en raison du manque de bactéries de fermentation efficaces leurs rendement en acide lactique est très faible [42].

3. Facteurs influant sur l'efficacité de la dégradation du PLA

Le PLA est un plastique bio-sourcé mais son taux de dégradation n'est pas très rapide et l'environnement a une grande influence sur sa dégradation. Même s'il se trouve dans un environnement de compostage le plus approprié, il faut de trois à six mois pour se dégrader [10].

Le PLA est affecté par le vieillissement physique lorsqu'il se trouve à une température inférieure à sa température de transition vitreuse T_g . Les PLA faiblement cristallins ont une tendance à subir un vieillissement rapide dans des conditions amiantes.

A été rapporté par certains [43] que la température pendant le compostage doit être maintenue constante à $58 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$ conformément aux exigences de la norme ASTM D5338-15, ce qui est presque impossible de le rétablir soit dans les sites industriels ou au quotidiens en raison du coût. Il faudra peut-être des décennies pour que le PLA se dégrade complètement soit sur terre, ou dans l'eau de mer qui est encore plus faible [44].

L'accumulation d'une grande quantité de ses déchets provoquera toujours une pollution par le PLA, même si le PLA est complètement dégradable [45.], et pour résoudre le problème d'accumulation possible des déchets ou même de pollution par le PLA due à sa lente

dégradation, le recyclage reste une étape très importante dans le traitement des déchets de PLA.

4. Méthodes de dégradation par vieillissement physique

Généralement, la décomposition du PLA se produit par un mécanisme en deux étapes commençant par l'hydrolyse abiotique du PLA et conduisant à la dégradation biotique par les micro-organismes. Cependant, la dégradation du PLA dans l'environnement naturel lors de son élimination est difficile parce qu'il est largement résistant aux attaques des micro-organismes (46). Certaines études ont conclu que les enzymes microbiennes ne sont pas des facteurs importants pour accélérer la dépolymérisation (47, 48). Pour ces raisons, le développement d'une méthode de biodégradation du PLA à haut rendement devrait être un axe majeur de la recherche future (49, 50).

4.1. Incinération directe du PLA

L'incinération directe des déchets plastiques a été largement utilisée pour la production d'électricité dans les usines de valorisation énergétique des déchets recyclés. L'avantage de cette méthode est qu'elle extrait directement l'énergie des déchets plastiques et réduit l'utilisation de combustibles fossiles tout en réduisant la mise en décharge pour les déchets plastiques [51].

Toutefois, les substances nocives ainsi que la quantité élevée de CO₂ libérées par l'incinération des déchets plastiques ne sont pas conformes au concept actuel de protection de l'environnement et de réduction des émissions de carbone [52]. Du point de vue des émissions de carbone, certaines recherches montrent que le PLA semble convenir à la combustion directe en tant que carburant, car la combustion du PLA peut être considérée comme neutre en CO₂ [53]. Le PLA est synthétisé à partir d'amidons, et le CO₂ généré par la combustion du PLA doit être séquestré pendant le processus de croissance des plantes pour former des amidons, de sorte que la combustion du PLA doit être considérée comme neutre en CO₂ [54].

- **Avantages de la méthode:**

- la chaleur dégagée par la combustion du PLA doit répondre aux conditions d'utilisation comme combustible. Le PLA peut également être utilisé comme combustible pour la production d'électricité [55].

- la combustion du PLA du CO₂ et de l'eau pendant tout le processus et ne produit presque aucune substance nocive pour l'environnement. Les émissions de PLA dans le processus de combustion ont été étudiées par Nature Works [55].

Chien et coll. ont constaté que le PLA pyrolysait d'abord puis brûlait complètement pendant le processus de combustion [24], et que l'émission d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) nocifs dans ce processus n'était que de 121,06 µg/g [56].

4.2. La pyrolyse du PLA

La pyrolyse est actuellement une méthode courante pour extraire l'énergie des déchets, et les produits de pyrolyse sont le gaz pyrolytique, l'huile de pyrolyse et le charbon pyrolytique qui ont des utilisations différentes [57]. Par exemple, le bio-charbon obtenu par pyrolyse de la biomasse peut être utilisé comme matériau d'adsorption pour résoudre le problème de la pollution de l'environnement, et peut également être utilisé comme matériau de batterie ou de condensateur [58]. La bio-huile obtenue par pyrolyse peut être utilisée comme combustible, et elle peut également être utilisée pour obtenir des produits chimiques utiles par des transformations spécifiques [59].

Selon les différentes températures de pyrolyse et vitesses de chauffage, la méthode de pyrolyse peut être divisée en [60]

- Pyrolyse lente, La température de pyrolyse est d'environ 300 °C avec un taux de chauffage de 0,1–0,8 °C/min
- Pyrolyse rapide La température de pyrolyse de 400–700 °C avec un taux de chauffage de 10–100 °C/min
- Pyrolyse Flash, La température de pyrolyse de 700–900 °C avec un taux de chauffage supérieur à 1000 °C/min.

Le procédé de pyrolyse constitue une méthode de traitement des déchets relativement verte et respectueuse de l'environnement car il ne produit pas de dioxines et d'autres substances qui polluent l'air et [61].

- **Pyrolyse unique du PLA**

La pyrolyse du PLA sous gaz inerte se produit principalement dans deux réactions différentes :

- Les réactions de transestérification (Fig. 2a) [62]
- les 26 polymères 26 de radicaux libres (Fig. 2b) [J.D. Badia, O. Gil-Castell, A. Ribes-Greus, Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources, Polym. Degrad. Stab. 137 (2017) 35–57, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.002>].

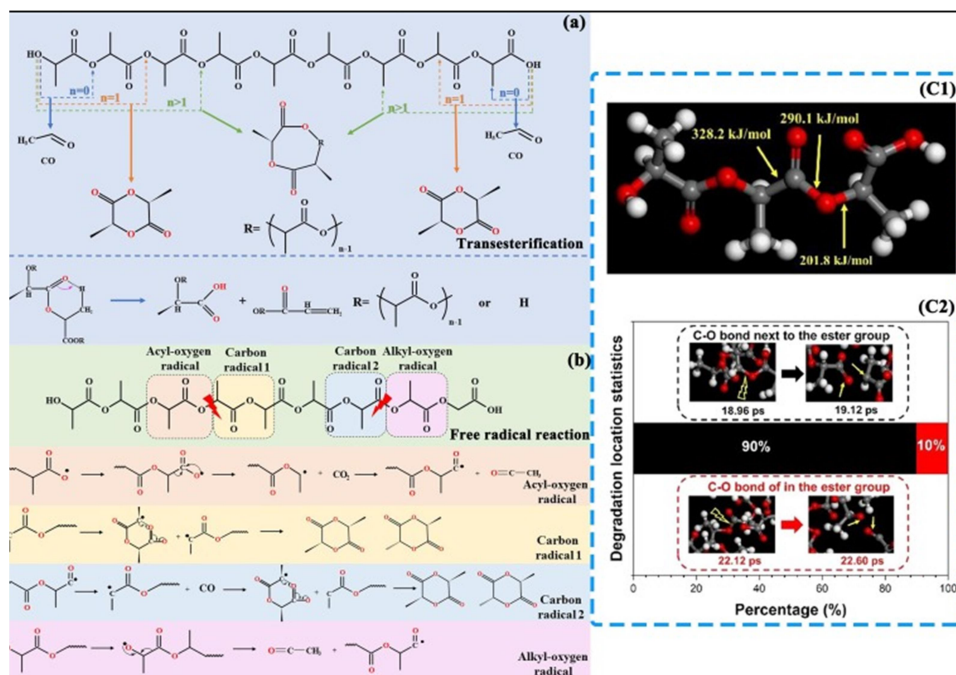


Fig. 10. A) Le mécanisme des réactions de trans-estérification du PLA pendant la pyrolyse [32.], b) le mécanisme des réactions des radicaux libres du PLA pendant la pyrolyse [63] , et c) les types de scission et les pourcentages des 20 premiers clivages des chaînes moléculaires pendant la pyrolyse du PLA [64].

5. La biodégradation du PLA

Un matériau est biodégradable s'il est assimilable par des micro-organismes qui vont le digérer et produire essentiellement du CO_2 et de l'eau. Suivant les conditions environnantes température, taux d'humidité ambiante, types de micro-organismes. Les matériaux biodégradables mettent plus ou moins longtemps à se dégrader. Afin d'éviter toute confusion, il convient de préciser dans quelles conditions le matériau est biodégradable. Pour ce faire, la bonne pratique consiste à mentionner **la norme de biodégradation** qui peut s'appliquer au matériau : La biodégradation du PLA. Normalisation internationale ASTM [65].

L'autre processus de dégradation du PLA est la biodégradation, c'est-à-dire la décomposition enzymatique par les microorganismes, qui consiste à la diffusion des oligomères à l'extérieur de la matrice de PLA. Ses oligomères sont ensuite attaqués par les micro-organismes. La dégradation ultime conduit à la formation du dioxyde de carbone (CO₂) et de l'eau (H₂O) qui pourront réintégrer la biomasse. Le processus de biodégradation peut être affecté par plusieurs paramètres tels que la structure (cristalline ou amorphe) du PLA, sa masse et sa distribution moléculaire, la forme de l'échantillon et son histoire thermique et mécanique ainsi que les conditions de l'hydrolyse [66]. Un certain nombre de propriétés du polymère se détériorent pendant la dégradation, par exemple : le poids moléculaire et sa distribution, la morphologie externe, les propriétés mécaniques, etc. [67].

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

Le PLA est entièrement biodégradable dans des conditions de compost à des températures normalisées dite la T_g. Dans d'autre température, voisine de sa T_g, la dégradation du PLA est difficile [68]. La dégradation du PLA s'effectue en deux étapes faisant intervenir différents mécanismes concurrentiels [69]. Tout d'abord, on distingue l'étape de fragmentation majoritairement assurée par l'hydrolyse [69]. Dans cette étape, les scissions de chaînes au niveau des liaisons esters et ainsi engendrer une diminution de sa masse molaire et une fragmentation du PLA. Cette étape peut être accélérée par des acides ou des bases et est affectée selon la température et le taux d'humidité [70] **Figure 3-**

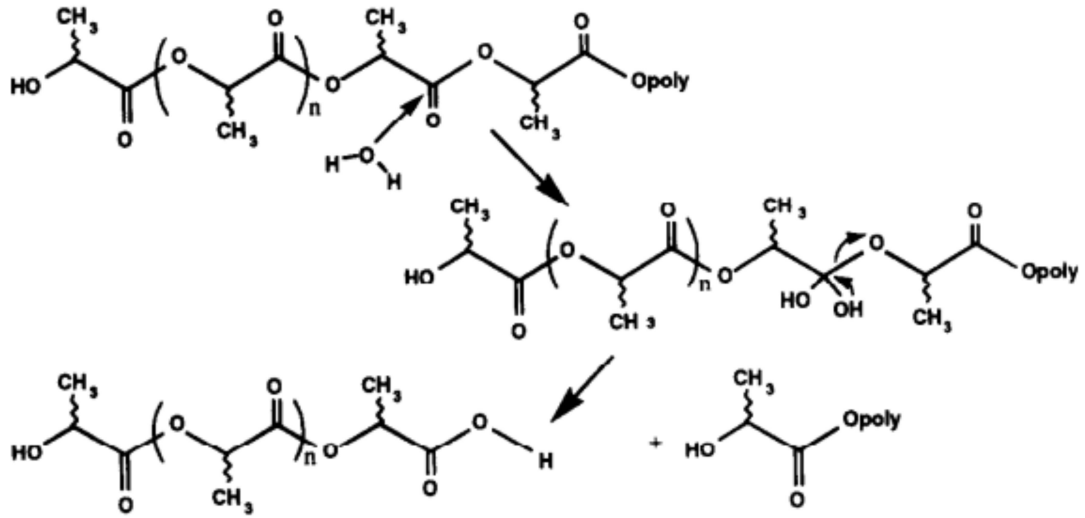


Figure 11. Réaction d'hydrolyse du PLA [71].

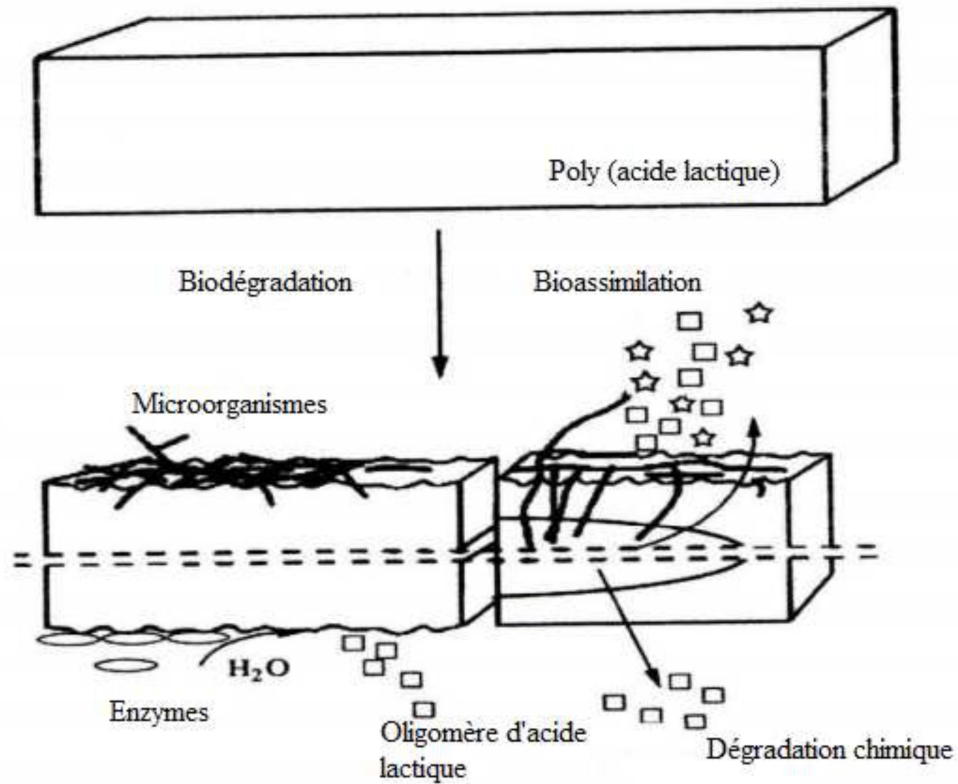


Figure 12 : Mécanisme de dégradation du PLA [72].

5.1. Facteurs influençant la biodégradation de polyacide lactique

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

- Facteurs associés avec la structure du 1^{er} ordre (structure chimique, masse moléculaire et la distribution de la masse moléculaire).
- Facteurs associés avec la structure d'ordre supérieur (température de transition vitreuse (Tg), température de fusion (Tf), la cristallinité et le module d'élasticité).
- Facteurs reliés aux conditions superficielles (propriétés hydrophobes et hydrophiles).

En effet, plusieurs études ont montrés que la partie cristalline du PLA est beaucoup plus résistante à la biodégradation que la partie amorphe. Les polymères de masse moléculaire élevée se dégradent lentement comparés à ceux de faible masse moléculaire, et la température de fusion des polyesters affecte considérablement leur dégradation enzymatique. La biodégradation est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de fusion [73]. De plus les impuretés métalliques, ont une incidence sur le polymère et le taux de dégradation [[74-75].

6. Synthèses bibliographique sur les mélanges à base du PLA :

Poly (acide lactique) (PLA) est un polymère biosourcé et biodégradable et le plus prometteur pour l'emballage alimentaire, une application qui nécessite de bonnes propriétés mécaniques et propriétés barrières. Une nouvelle alternative pour améliorer les propriétés du PLA et de préparer des mélanges à base de polyacide lactique (PLA).

Dans le travail de M. M. F. Ferrarezi et ses collaborateurs [76] ont décrit la synthèse du mélange PLA/ amidon thermoplastique (ATP) . Ils ont utilisé le polyéthylène glycol (PEG), c'est un polymère nontoxique, utilisé comme agent de comptabilisant.

L'influence de PEG sur la morphologie et les propriétés des mélanges de PLA/ATP ont été étudiée. Les mélanges ont été traités à l'aide d'un double-vis du micro-mélangeur et un micro-injecteur. Les morphologies ont été analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB) de transmission et les propriétés matérielles ont été évaluées dynamiquement et mécaniquement par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique (ATG) et les essais mécaniques. Les mélanges de PLA/ATP ont présenté la grande distribution de grandeurs de phase de TPS et la basse adhérence entre les mélanges qui était responsable du module élastique inférieur de ce mélange une fois comparée au PLA pur. L'addition de PEG a eu comme conséquence l'augmentation de la cristallisation

de PLA, due à son effet de plastification, et à amélioration de l'interaction interfaciale entre la matrice de TPS et de PLA. Les résultats prouvent que l'addition de PEG a augmenté la résistance aux chocs du mélange ternaire et que le module élastique est resté semblable au mélange de PLA/ATP.

Les mélanges de polyacide lactique (PLA) et le poly (éthylène glycol-co- acide citrique) (PEGAC) ont été préparés par le chauffage et mélangeage dans un mélangeur interne ont été réalisé dans le travail de G. Zongyan et ses collaborateurs [52]. Les effets de l'addition du PEGAC sur les propriétés morphologiques, thermiques et mécaniques comme la hydrophilite des mélanges de PLA/PEGAC sont étudiés par la microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'essai mécanique, et mesures le contact de l'eau. Pendant le traitement thermique, la présence de PEGCA retardent la fusion du PLA et ont abaissé la viscosité des mélanges. La morphologie du PLA/PEGAC a été montrée une séparation de la phase entre le PLA et PEGAC et les tailles de la phase dispersée augmentent avec l'augmentation du PEGCA ajouté. L'analyse par DSC montre que la température de transition vitreuse de PLA diminue avec l'addition de PEGCA. Les comportements de la cristallisation du PLA et PEGCA dans leurs mélanges étaient influencent par l'un à l'autre. Et ont été indiqué que la ductilité et la dureté du PLA améliorés par la présence de PEGCA. PEGCA également considérablement a amélioré ou l'hydrophylicité du PLA.

Dans l'étude de C. Courgneau et ses collaborateurs [77] ont été ajoutés le TBAC et PEG jusqu'à 17%, dans le PLA. Dans le cas de PEG, une séparation de phases a été observée pour des teneurs en plastifiant supérieures à 5%. Contrairement à PEG, la diminution de la température de transition vitreuse (T_g) due à l'addition du TBAC, modélisé avec la loi de Fox, et l'absence de séparation de phase, jusqu'à 17% de plastifiant, confirme la miscibilité de PLA et TBAC. Teneurs égales ou supérieures à 13% de TBAC ont abouti, a l'amélioration de l'allongement à la rupture, devenant supérieure à 300%. L'effet de la plastification du PLA sur les propriétés barrière a été évalué par des molécules différentes, pour accroître l'interaction avec le matériau formulé, tel que l'hélium, un gaz inerte et de l'oxygène et de la vapeur d'eau. Par rapport à l'échantillon initial, des propriétés de barrière contre l'hélium ont été maintenues lorsque le PLA a été plastifié avec TBAC jusqu'à 17%. Le coefficient de perméabilité à l'oxygène et le taux de transmission de la vapeur d'eau a doublé pour les mélanges avec 17% de PLA plastifié avec TBAC, mais a augmenté de cinq fois dans le cas des échantillons plastifié par le PEG. Ce résultat est probablement dû à l'augmentation de la solubilité de l'oxygène et de l'eau dans la raison de la phase de PEG de leur miscibilité mutuelle. Pour conclure, le TBAC augmente efficacement l'allongement à la rupture de PLA, tout en

maintenant le coefficient de perméabilité de l'hélium et de conserver les propriétés de barrière contre l'oxygène et la vapeur d'eau dans le même ordre de grandeur.

D'autres chercheurs [78] ont étudiés les effets de l'ajout de poly (éthylène glycol) (PEG) sur les propriétés d'un mélange polyacide lactique / amidon thermoplastique (PLA/ATP). Les mélanges de PLA/ATP avec des teneurs en PEG montrent une plus basse température de transition vitreuse (T_g) et une plus grande température de fusion (T_f) ainsi que l'indice de fluidité (IF), ce qui indique que la plastification par traitement des composites a été considérablement amélioré. La résistance à la traction, à la flexion et la résistance à l'impact Izod de PLA/ATP (80/20) a augmenté d'abord, puis a diminué avec l'augmentation de la teneur en PEG du fait de l'adhérence interfaciale forte. La propriété mécanique optimisée peut être obtenue pour le mélange avec 3% de PEG. Les échantillons contenant des PEG après enfouissement de sols pendant 5 mois ont montré une dégradation plus rapide étant accompagnée avec une perte de masse importante et perte de propriétés mécaniques.

Aujourd'hui, les plastiques sont largement utilisés dans les activités quasi quotidiennes telles que les sacs d'emballage en plastique fabriqués à partir de polyéthylène et le polypropylène. Cependant, les produits de ces polymères provoquent un problème environnemental.

Pour remplacer les plastiques conventionnels avec du plastique biodégradable tel que le polyacide lactique (PLA) peut résoudre ce problème. PLA est un matériau biodégradable présentant des bonnes propriétés. Cependant, sa mise en application est encore limitée en raison de lente vitesse de dégradation et aussi pour sa fragilité. Le film d'emballage produit à partir de PLA peut être amélioré par l'addition des plastifiants qui permettront d'améliorer le taux de sa dégradation, sa ductilité et sa flexibilité.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude est une contribution modeste qui passe en revue les propriétés des polymères et plus précisément celle du PLA, sa dégradation ainsi qu'une présentation de l'influence de l'ajout de d'autres matériaux polymères comme une méthode d'amélioration de ces différentes propriétés en tant que matériau d'emballage biodégradable.

Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'acide lactique a attiré l'attention en tant que substitut durable aux polymères issus du pétrole en tant que matériau d'emballage. Cependant, ses principales caractéristiques et n'est autre que le fait qu'il soit de ressources renouvelables biodégradables. Cependant, il montre certaines limitations (la vitesse de dégradation, la stabilité thermique, la résistance au choc...);
- La biodégradation du PLA se produit dans les conditions particulières du compostage industriel en conditions contrôlées de température, d'humidité et de présence de micro-organismes. Elle intervient difficilement dans le milieu naturel d'où le recours à d'autres méthodes.
- Le PLA peut être brûlé comme combustible par incinération. Le pouvoir calorifique du PLA est supérieur à celui de la biomasse ordinaire, et les substances nocives produites par la combustion sont beaucoup plus faibles.
- Cette étude met une synthèse de certains travaux sur les mélanges de polymères et de PLA comme une méthode très prometteuse qui peut être utilisée pour la synthèse du PLA et ainsi il peut être complètement dégradé plus rapidement afin d'éviter le stockage de ses déchets.
- Ses mélanges des polymères avec le PLA ont approuvé leur fiabilité à l'amélioration non seulement le taux de dégradation mais aussi de ses propriétés mécaniques : leur fragilité, leur tenue à l'eau et le contrôle de leur fragmentation.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Siracusa, V. (2019). Microbial degradation of synthetic biopolymers waste. *Polymers*, 11(6), 1066.
2. Morin-Crini, N., Lichtfouse, E., Torri, G., Crini, G., 2019. Applications of chitosan in food, pharmaceuticals, medicine, cosmetics, agriculture, textiles, pulp and paper, biotechnology, and environmental chemistry. *Environ. Chem. Lett.* 17 (4), 1667–1692. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00904-x>.
3. Rutot, D., & Dubois, P. (2004). Les (bio) polymères biodegradables: l'enjeu de demain?. *CHIMIE NOUVELLE.*, (86), 66-74.
4. Goudarzi, V., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., & Babaei-Ghazvini, A. (2017). Preparation of ecofriendly UV-protective food packaging material by starch/TiO₂ bio-nanocomposite: Characterization. *International journal of biological macromolecules*, 95, 306-313.
5. Cutter, C. N. (2006). Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat science*, 74(1), 131-142.
6. Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G. *Macromol Mater Eng* 2000; 276/277:1–26.
7. Lu YS, Weng LH, Zhang LN. *Biomacromolecules* 2004;5:1046–51.].
8. Choi EJ, Kim CH, Park JK. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 1999;37: 2430–8]
9. Dufresne A, Vignon MR. *Macromolecules* 1998;31:2693–6.
10. Anne LE DUC le 20 Décembre 2013, Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère, MINES ParisTech CEMEF – UMR CNRS 7635.
11. Šprajcar, M., 2012. Biopolymers and Bioplastics, Ljubljana, Slovenia: European Regional Development.]
12. *les 36olymers.PPT*. Available from: https://www.researchgate.net/publication/350923893_les_polymeresPPT [accessed Apr 24 2022].
13. *les 36olymers.PPT*. Available from: https://www.researchgate.net/publication/350923893_les_polymeresPPT [accessed Apr 24 2022]

14. Shen L, Haufe J, Patel M, Product overview and market projection of emerging biobased plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
15. Classement des principaux polymères biosourcés ou partiellement biosourcés selon leur origine et leur biodégradabilité]
16. [Thibaut GERARD, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013. Français
17. Avérous L, Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review, *Journal of Macromolecular Science – Polymer Reviews*, 2004,C44(3):231-274.
18. Christophe Doukhi-de-Boissoudy, Jean-François Gleizes, Les bioplastique, Passion Céréales • Club Bio-plastiques, Février 2012
19. *Amass, W., Amass, A., Tighe, B., (1998) A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. Polymer International, Vol. 47, pp. 89-144. Elsevier*
20. LIM, L.-T., AURAS, R. & RUBINO, M. 2008. Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33, 820-852.
21. GRIFFITH, L. G. 2000. Polymeric biomaterials. *Acta Materialia*, 48, 263-277
22. PETINAKIS, E., YU, L., SIMON, G. & DEAN, K. 2013. Natural Fibre Bio-Composites Incorporating Poly (Lactic Acid).
23. SIGNORI, F., COLTELLI, M.-B. & BRONCO, S. 2009. Thermal degradation of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt
24. HENTON, D. E., GRUBER, P., LUNT, J. & RANDALL, J. 2005. Polylactic acid technology. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Taylor & Francis, Boca Raton, FL*, 527-577.
25. Zhao, P., Liu, W., Wu, Q., & Ren, J. (Zhao, 2010). Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends. *Journal of Nanomaterials*, 2010.
26. Labrecque, L. V., Kumar, R. A., Dave, V., Gross, R. A., & McCarthy, S. P. (1997). Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid). *Journal of applied polymer science*, 66(8), 1507-1513.

27. Averous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.
28. Xiao, L., Wang, B., Yang, G., & Gauthier, M. (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications. *Biomedical science, engineering and technology*, 11, 247-282.
29. Fritz, H. G., & Generaldirektion Wissenschaft Europäische Kommission. (1994). *Study on production of thermoplastics and fibres based mainly on biological materials*. European Commission, Directorate-General XII, Science, Research and Development, Agro-Industrial Research Division.
30. E. Tamburini, S. Costa, D. Summa, L. Battistella, E.A. Fano, G. Castaldelli, Plastic (PET) vs bioplastic (PLA) or refillable aluminium bottles – What is the most sustainable choice for drinking water? A life-cycle (LCA) analysis, *Environ. Res.* 196 (2021) 110974, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110974>.
31. D.I. Alagha, J.N. Hahladakis, S. Sayadi, M.A. Al-Ghouti, Material flow analysis of plastic waste in the gulf co-operation countries (GCC) and the Arabian gulf: Focusing on Qatar, *Sci. Total Environ.* 830 (2022) 154745, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154745>].
32. C. Wesch, K. Bredimus, M. Paulus, R. Klein, Towards the suitable monitoring of ingestion of microplastics by marine biota: A review, *Environ. Pollut.* 218 (2016) 1200–1208].
33. V. Aryan, D. Maga, P. Majgaonkar, R. Hanich, Valorisation of polylactic acid (PLA) waste: A comparative life cycle assessment of various solvent-based chemical recycling technologies, *Resour. Conserv. Recycl.* 172 (2021) 105670, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105670>].
34. European Bioplastics, Bioplastics market development update 2019, 2019 (2018) 2018–2019. <https://www.european-bioplastics.org/news/publications/#MarketData>].
35. E. Balla, V. Daniilidis, G. Karlioti, T. Kalamas, M. Stefanidou, N.D. Bikiaris, A. Vlachopoulos, I. Koumentakou, D.N. Bikiaris, Poly(lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications, *Polymers (Basel)*. 13 (11) (2021) 1822, <https://doi.org/10.3390/polym13111822>

36. European Bioplastics, Bioplastics market development update 2019, 2019 (2018) 2018–2019. <https://www.european-bioplastics.org/news/publications>.
37. K.J. Jem, B. Tan, The development and challenges of poly (lactic acid) and poly (glycolic acid), *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 3 (2020) 60–70, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.01.002>.
38. A. Thygesen, P. Tsapekos, M. Alvarado-Morales, I. Angelidaki, Valorization of municipal organic waste into purified lactic acid, *Bioresour. Technol.* 342 (2021) 1259
39. F.M. Lamberti, L.A. Román-Ramírez, J. Wood, Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits, *J. Polym. Environ.* 28 (2020) 2551–2571, <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01795-8>.
40. N.K. Kalita, M.K. Nagar, C. Mudenur, A. Kalamdhad, V. Katiyar, Biodegradation of modified Poly(lactic acid) based biocomposite films under thermophilic composting conditions, *Polym. Test.* 76 (2019) 522–536
41. K. Madhavan Nampoothiri, N.R. Nair, R.P. John, An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 8493–8501].
42. N.K. Kalita, N.A. Damare, D. Hazarika, P. Bhagabati, A. Kalamdhad, V. Katiyar, Biodegradation and characterization study of compostable PLA bioplastic containing algae biomass as potential degradation accelerator, *Environ. Challenges* 3 (2021) 100067
43. H. Tsuji, Y. Ikada. Crystallization from the melt of PLA with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry Physics*, 197, 3483–3499, 1996.
44. J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactide acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 145-152, 1998.
45. A. Schindler, D. Harper, Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions, *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*, 17, 2593- 2599, 1979.
46. K. S. Anderson, K. M. Schreck, M. A. Hillmyer, Toughening polylactide, *Polymer Reviews*, 48, 85-108, 2008.

47. Y. Wan, X. Chen, Q. Liu, H. Hu, C. Wu, Q. Xue, Informal landfill contributes to the pollution of microplastics in the surrounding environment, *Environ. Pollut.* 293 (2022) 118586, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118586>.
48. A. Damgaard, C. Riber, T. Fruergaard, T. Hulgaard, T.H. Christensen, Life-cycle-assessment of the historical development of air pollution control and energy recovery in waste incineration. *Waste Manag.* 30 (2010) 1244–1250, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.025>.
49. V. Dornburg, A. Faaij, M. Patel, W.C. Turkenburg, Economics and GHG emission reduction of a PLA bio-refinery system – Combining bottom-up analysis with price elasticity effects, *Resour. Conserv. Recycl.* 46 (2006) 377–409, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.08.006>
50. E. Castro-Aguirre, F. Iñiguez-Franco, H. Samsudin, X. Fang, R. Auras, Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 107 (2016) 333–366, <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.03.010>.
[43] Y.C. Chien, C. Liang
51. NatureWorks, End-of-Life Options, Access date January 15th, Incineration (2021), <http://www.natureworkslc.com/The-Ingeo-Journey/End-of-Life-Options/Incineration>
52. Y.C. Chien, C. Liang, S. hua Yang, Exploratory study on the pyrolysis and PAH emissions of polylactic acid, *Atmos. Environ.* 45 (2011) 123–127, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.035>
53. Y.C. Chien, C. Liang, S.H. Liu, S.H. Yang, Combustion kinetics and emission characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons from polylactic acid combustion, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 60 (2010) 849–855, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.7.849>
54. N. Zhou, L. Dai, Y. Lyu, Y. Wang, H. Li, K. Cobb, P. Chen, H. Lei, R. Ruan, A structured catalyst of ZSM-5/SiC foam for chemical recycling of waste plastics via catalytic pyrolysis, *Chem. Eng. J.* 440 (2022) 135836, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135836>
55. B.P. Chang, A. Rodriguez-Uribe, A.K. Mohanty, M. Misra, A comprehensive review of renewable and sustainable biosourced carbon through pyrolysis in biocomposites

- uses: Current development and future opportunity, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 152 (2021) 111666, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111666>
56. D. Chen, X. Zhuang, Z. Gan, K. Cen, Y. Ba, D. Jia, Co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil: Effects of mass ratio, pyrolysis temperature, and residence time on the biochar, *Chem. Eng. J.* 437 (2022) 135253, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135253>
57. from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 145 (2021) 111073, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111073>.]
58. from municipal solid waste using pyrolysis technology: A review on current status and developments, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 145 (2021) 111073, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111073>.]:
59. I.C. McNeill, H.A. Leiper, Degradation studies of some polyesters and polycarbonates-2. Polylactide: Degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer, *Polym. Degrad. Stab.* 11 (1985) 309–326.]
60. J.D. Badia, O. Gil-Castell, A. Ribes-Greus, Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources, *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 35–57, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.002>
61. C. Li, Q. Liu, W. Gong, Z. Zhou, Z. Yao, X. Meng, Study on the atomic scale of thermal and polymer-oxidative degradation of polylactic acid via reactive molecular dynamics simulation, *Thermochim. Acta* 709 (2022) 179144, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2021.179144>.
62. L. Avérous, E. Pollet, Biodegradable Polymers, in: *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, Springer-Verlag London, 2012
63. [A. P. Gupta, V. Kumar. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43, 4053-4074, 2007
64. L. Avérous, *Polylactic Acid: Synthesis, Properties and applications. Monomers, polymers and composites from renewable resources*, Edited by Belgacem M. N. and Gandini A., 433-50, 2008

65. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, Basic properties of behavior acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68, 2125-2131, 1995.
66. Y. Tokiwa, B. P. Calabia. Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72, 244-251, 2006
67. J. Lunt, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactide acid polymers, *Polymer Degradation and Stability*, 59, 145-152, 1998
68. J. F. Zhang, X. Sun. Poly (lactic acid)-based bioplastics. Ed. Woodhead Publishing Limited. Kansas State University, USA, 2005
69. Y. Tokiwa, B. P. Calabia. Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72, 244-251, 2006
70. M. C. Gupta, V. G. Deshmukh, Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating. *Colloid and Polymer Science*, 260, 514-517, 1982.
71. S. Kamei, Y. Inoue, H. Okada, M. Yamada, Y. Ogawa, H. Toguchi, New method for analysis of biodegradable polyesters by high-performance liquid chromatography after alkali hydrolysis. *Biomaterials*, 13, 953-958, 1992.
72. X. Zhang, U. P. Wyss, D. Pichora, M. F. A. Goosen, An Investigation of poly (lactic acid) degradation. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 9, 80-100, 1994.
73. H. Tsuji, Y. Ikada, Properties and morphologies of poly (L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly (L-lactide), *Polymer*, 36, 2709-2716, 1995.
74. R. G. Sinclair, The case for poly lactic acid as a commodity packaging plastic, *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, 33, 585-598, 1996.
75. T. Iwata, Y. Doi, Morphology and enzymatic degradation of poly (L-lactic acid) single crystals, *Macromolecules*, 31, 2461-2467, 1998.
76. H. Tsuji, H. Ishida, Poly (L-lactide). X. Enhanced surface hydrophilicity and chain scission mechanisms of poly (L-lactide) film in enzymatic, alkaline, and phosphate buffered solutions, *Journal of Applied Polymer and Science*, 87, 1628-1633, 2003.

77. R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, D. S. Dixler, L. J. Filer, Jr., B. N. LaDu, M. W. Pariza, Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer, *Food and Chemical Toxicology*, 33, 273-283, 1995.],
78. M. M. F. Ferrarezi, M. O. Taipina, L. C. E. Silva, M. C. Gonçalves. Poly (ethylene glycol) as a compatibilizer for poly (lactic acid)/thermoplastic starch blends, *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 151–159, 2013.
79. Z. Gui, Y. Xu, S. Cheng, Y. Gao, C. Lu. Preparation and characterization of polylactide/ Poly (polyethylene glycol-co-citric acid) blends, *Polymer bulletin*, 70, 325–342, 2013.
80. X. Ping, W. Kejian, J. Mingyin, Y. Meijuan. Biodegradation and mechanical property of polylactic acid/thermoplastic starch blends with poly (ethylene glycol), *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci*, 28, 157-162, 2013.