



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Physique des Matériaux

Par :

M^{lle} BENKRALED Lina

Sur le thème

Elaboration et caractérisation de matériaux à base de polyacide lactique (PLA) : Effet des traitements thermiques et de la plastification sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et structurales

Soutenue publiquement le 06 février 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr HAMOUNI Mohammed	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} ARABECHE Khadidja	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^{me} ZAIR Latifa	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr LASRI Boumediene	Professeur	Université de Saida	Examineur
Mr MASCHKE Ulrich	Directeur de recherche	Université de Lille	Examineur
Mr BERRAYAH Abdelkader	Professeur	Université de Tlemcen	Invité

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Avant tout, louange à ALLAH, le Tout-Puissant, qui m'a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen. Je souhaite exprimer ma reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à son accomplissement ainsi qu'à toutes les personnes qui m'ont soutenu durant mon parcours doctoral.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse durant mes trois premières années de doctorat, Monsieur Abdelkader BERRAYAH, pour son soutien, sa disponibilité, sa patience et son implication tout au long de la réalisation de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie vivement ma directrice de thèse durant ma quatrième année de doctorat, Madame Khadidja ARABECHE, pour son soutien et ses encouragements.

Je tiens également à remercier ma co-directrice de thèse, Madame Latifa ZAIR, pour ses conseils et ses encouragements.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Mohammed HAMOUNI, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur Boumediene LASRI, Professeur à l'Université de Saida, d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Ulrich MASCHKE, Directeur de Recherche à l'Université de Lille, pour son aide et d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie l'ensemble du personnel du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules pour leur soutien. Je remercie en particulier l'ingénieur du laboratoire, Monsieur Sid Ahmed BENABDELLAH, pour son aide technique.

Un grand merci à mes collègues doctorantes et amies pour leur soutien et pour les agréables moments passés ensemble. Je leur souhaite plein de réussite.

Pour finir, je remercie très profondément ma famille pour son soutien indéfectible. Je tiens tout spécialement à exprimer mon infinie gratitude à mes chers parents pour leur accompagnement, leurs sacrifices et leurs prières durant mes longues années d'études.

Production scientifique

Publication en libre accès dans une revue scientifique internationale

Benkraled, L.; Zennaki, A.; Zair, L.; Arabeche, K.; Berrayah, A.; Barrera, A.; Bouberka, Z.; Maschke, U. Effect of Plasticization/Annealing on Thermal, Dynamic Mechanical, and Rheological Properties of Poly(Lactic Acid). *Polymers* **2024**, *16*, 974.
<https://doi.org/10.3390/polym16070974>

Communications orales

- Thermo-Mechanical and Rheological Properties of Annealed Poly(lactic acid) Films, Polymer and Mediterranean Fiber International Conference'2021 (PMFIC'2021), 29-30 septembre 2021, Béjaïa, Algérie.
- Effect of Plasticization on Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Poly(lactic acid), Hagia Sophia 6th International Conference on Multidisciplinary Scientific Studies, 2-3 juin 2023, Istanbul, Turquie.
- Thermal, Dynamic Mechanical and Rheological Properties of Poly(lactic acid) Plasticized with Poly(ethylene glycol), 7th International Conference on Physical Chemistry & Functional Materials, 16-17 mai 2024, Malatya, Turquie.
- Effect of Annealing and Plasticization on the Crystallization and Thermo-mechanical Properties of Poly(lactic acid), The 3rd edition of the international conference on materials science and engineering and their impact on the environment (CMSE'2024), 29-30 mai 2024, Sidi Bel-Abbès, Algérie.

Communication par affiche

- Thermo-Mechanical Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films, 7th International Colloquium "PHYSICS OF MATERIALS" (PM 7), 10-11 novembre 2022, Bucharest, Romania.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	3
I.1 Les biopolymères	4
I.1.1 Les polymères biodégradables	5
I.1.1.1 Processus de biodégradation	5
I.1.1.2 Facteurs influençant la biodégradation	6
I.1.1.3 Classification des polymères biodégradables	7
I.1.2 Les polymères durables issus de ressources renouvelables	9
I.1.3 Marché et applications des bioplastiques.....	9
I.2 Le poly(acide lactique) (PLA)	11
I.2.1 Structure chimique	12
I.2.2 Synthèse	13
I.2.3 Propriétés	14
I.2.3.1 Cristallinité et structure cristalline	14
I.2.3.2 Propriétés thermiques.....	16
I.2.3.3 Propriétés mécaniques	17
I.2.3.4 Propriétés rhéologiques.....	18
I.2.4 Applications	18
I.2.5 Modification des propriétés du PLA.....	19
I.2.5.1 Plastification	20
I.2.5.2 Mélange avec d'autres polymères.....	23
I.2.5.3 Ajout de charges.....	24
I.2.5.4 Recuit	25
Chapitre II : Matériaux et méthodes.....	27

II.1 Matériaux et produits chimiques	28
II.1.1 Le poly(acide lactique)	28
II.1.2 Le polyéthylène glycol	29
II.1.3 Le chloroforme	29
II.2 Elaboration.....	29
II.2.1 Préparation des films	29
II.2.2 Traitement thermique (recuit).....	30
II.3 Techniques de caractérisation	31
II.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage	31
II.3.2 Analyse rhéologique	33
II.3.3 Analyse mécanique dynamique	35
Chapitre III : Résultats et discussion.....	38
III.1 Plastification.....	39
III.1.1 Propriétés thermiques et miscibilité	39
III.1.2 Cinétique de cristallisation non-isotherme	45
III.1.3 Comportement mécanique dynamique.....	49
III.1.4 Propriétés rhéologiques	54
III.2 Recuit	60
III.2.1 Propriétés thermiques et structure cristalline	60
III.2.2 Comportement mécanique dynamique.....	67
Conclusion générale et perspectives	73
Références bibliographiques	75

Liste des abréviations

Matériaux :

ATBC : citrate d'acétyl tributyle

ATEC : citrate d'acétyl triéthyle

bio-PE : polyéthylène biosourcé

bio-PET : polyéthylène téréphtalate biosourcé

OLA : oligomère d'acide lactique

PA11 : polyamide 11

PBS : poly(butylène succinate)

PBAT : poly(butylène adipate téréphtalate)

PBSA : poly(butylène succinate adipate)

PCL : polycaprolactone

PEG : polyéthylène glycol

PET : polyéthylène téréphtalate

PHA : polyhydroxyalcanoate

PHB : polyhydroxybutyrate

PHBV : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

PLA : poly(acide lactique)

PLLA : poly(acide L-lactique)

PDLA poly(acide D-lactique)

PDLLA : poly(acide D, L- lactique)

PPG : polypropylène glycol

PS : polystyrène

TBC : citrate de tributyle

TEC : citrate de triéthyle

Techniques expérimentales :

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

DMA : analyse mécanique dynamique

WAXS : diffusion de rayons X aux grands angles

Paramètres expérimentaux :

E' : module de conservation (en mode tension)

E_g : module au plateau vitreux

E_N : module au plateau caoutchoutique

G' : module de conservation (en mode cisaillement)

G'' : module de perte (en mode cisaillement)

$\tan \delta$: facteur de perte

t_a : temps de recuit

T_a : température de recuit

T_{cc} : température de cristallisation à froid (déterminée par DSC)

$T_{cc'}$: température de début de cristallisation (déterminée par DMA)

T_g : température de transition vitreuse (déterminée par DSC)

T_m^0 : température de fusion thermodynamique

T_{m1} : température de fusion du premier pic

T_{m2} : température de fusion du deuxième pic

T_α : température de transition vitreuse (déterminée par DMA)

ΔH_{cc} : enthalpie de cristallisation à froid

ΔH_m : enthalpie de fusion

ΔT_N : étendue en température du plateau caoutchoutique

η^* : viscosité complexe

X_c : taux de cristallinité total

X'_c : taux de cristallinité initial (avant analyse)

X_t : cristallinité relative en fonction du temps

X_T : cristallinité relative en fonction de la température

ω : fréquence angulaire

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des principaux matériaux polymères selon leur origine et leur biodégradabilité.	4
Figure I.2 : Schéma du processus de la biodégradation d'un polymère.	6
Figure I.3 : Classification des polymères biodégradables.	8
Figure I.4 : Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2023 [19].	10
Figure I.5 : Capacités mondiales de production des bioplastiques par secteur d'application pour l'année 2023 [19].	11
Figure I.6 : Structure chimique du PLA.	12
Figure I.7 : Structure des deux stéréoisomères de l'acide lactique [28].	12
Figure I.8 : Les trois formes isomériques du lactide [10].	14
Figure I.9 : Température de transition vitreuse du PLA pour différents taux d'isomère L en fonction de la masse molaire [43].	16
Figure I.10 : Températures de transition vitreuse et de de fusion du PLA et de quelques autres polymère [4].	17
Figure II.1 : PLA 4043D en granulés (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).	28
Figure II.2 : (a) Etuve à vide Memmert ; (b) agitateur orbital IKA KS 130 basic ; (c) presse manuelle (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).	30
Figure II.3 : Schéma d'une coupe transversale de la cellule d'un appareil de DSC à flux de chaleur.	31
Figure II.4 : Courbe de DSC typique d'un polymère cristallisable avec $\Delta C_p(T_g)$ le saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse T_g , q la vitesse de chauffe, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation et ΔH_f l'enthalpie de fusion.	32
Figure II.5 : Appareil de DSC TA Q2000 (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen). ..	33
Figure II.6 : (a) Rhéomètre TA Instruments DHR-2 et (b) sa géométrie plan-plan (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).	35
Figure II.7 : Courbe de DMA typique d'un polymère semi-cristallin.	36
Figure II.8 : (a) Appareil de DMA TA Instruments Q800 ; (b) mors de tension (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).	37

Figure III.1 : Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PEG : (a) refroidissement ; (b) deuxième chauffe.	40
Figure III.2 : (a) Température de transition vitreuse des mélanges PLA/PEG : données expérimentales (symboles) et équation de Fox (ligne continue). (b) Inverse de la température de transition vitreuse des mélanges PLA/PEG, la ligne continue représente la courbe de régression linéaire.	43
Figure III.3 : Taux de cristallinité des mélanges PLA/PEG en fonction de la teneur en PEG.	45
Figure III.4 : Cristallinité relative en fonction du temps pour les mélanges PLA/PEG cristallisés à une vitesse de chauffage de 10 °C/min : données expérimentales (symboles), modèle d'Avrami (traits pleins) et modèle de Tobin (tirets).	46
Figure III.5 : Module de conservation des mélanges PLA/PEG.....	50
Figure III.6 : Facteur de perte des mélanges PLA/PEG.	51
Figure III.7 : Module au plateau vitreux (E_g), module au plateau caoutchoutique (E_N) et étendue en température du plateau caoutchoutique (ΔT_N) pour les mélanges PLA/PEG.....	53
Figure III.8 : Température de transition vitreuse (T_g) et température de début de cristallisation (T_{cc}) pour les mélanges PLA/PEG.....	54
Figure III.9 : (a) Module de conservation ; (b) module de perte en fonction de la déformation pour les mélanges PLA/PEG.....	55
Figure III.10 : Viscosité complexe des mélanges PLA/PEG en fonction du temps pour (a) 1 h et (b) 10 min.....	56
Figure III.11 : Module de conservation des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C.....	57
Figure III.12 : Module de perte des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C.....	58
Figure III.13 : Viscosité complexe des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C : données expérimentales (symboles) et modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil (traits pleins).	59
Figure III.14 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.	61
Figure III.15 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.	62
Figure III.16 : Détermination de la température de fusion thermodynamique du PLA pur et du PLA/PEG-90/10 par la méthode de Hoffman-Weeks pour des recuits de (a) 1 h et (b) 24 h..	65

Figure III.17 : Taux de cristallinité en fonction de la température de recuit pour les échantillons a-PLA et a-PLA/PEG-90/10.....	67
Figure III.18 : Module de conservation des échantillons de PLA recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.	68
Figure III.19 : Module de conservation des échantillons PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.	69
Figure III.20 : Facteur de perte des échantillons de PLA recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.....	71
Figure III.21 : Facteur de perte des échantillons PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.	72

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET [47].	17
Tableau I.2 : Quelques propriétés du PLA plastifié avec différents plastifiants [81].....	21
Tableau II.1 : Propriétés du PLA 4043D (données de NatureWorks, essais réalisés sur des éprouvettes amorphes moulées par injection).	28
Tableau II.2 : Caractéristiques du chloroforme utilisé (données de Honeywell).....	29
Tableau III.1 : Propriétés thermiques du PLA dans les mélanges PLA/PEG, déterminées à partir des thermogrammes DSC de la deuxième chauffe.	40
Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de la cristallisation non isotherme des mélanges PLA/PEG à partir du modèle d'Avrami.	48
Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de la cristallisation non isotherme des mélanges PLA/PEG à partir du modèle de Tobin.....	49
Tableau III.4 : Propriétés thermomécaniques des mélanges PLA/PEG.	52
Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil.....	59
Tableau III.6 : Propriétés thermiques des échantillons de PLA recuits.	62
Tableau III.7 : Propriétés thermiques des échantillons de PLA/PEG-90/10 recuits.....	63
Tableau III.8 : Température de fusion thermodynamique (T_m^0) et rapport d'épaississement lamellaire (r) du PLA pur et du PLA/PEG-90/10 pour des recuits de 1 h et 24 h.	66

Introduction générale

Au début du 20^{ème} siècle, le monde a connu l'invention de plusieurs polymères synthétiques, ce qui a permis l'essor de l'industrie plastique. Depuis les années 1950, la demande en matières plastiques n'a cessé d'augmenter et leur production a connu une croissance exponentielle. Aujourd'hui, ces matériaux polymères sont fortement présents dans notre quotidien. Ils trouvent une multitude d'applications qui concernent tous les domaines de la vie moderne (emballage, construction, électronique, médecine, automobile, aéronautique, etc.). Cette omniprésence est attribuée aux nombreux avantages qu'ils offrent, notamment un large éventail de propriétés, un poids léger, un coût relativement faible et une facilité de mise en œuvre permettant des cadences de production élevées et des géométries complexes. Cependant, les matières plastiques posent une menace sérieuse pour l'environnement. En effet, la majorité des plastiques provient de ressources fossiles dont les réserves sont limitées et leur production génère une quantité importante de gaz à effet de serre. Par ailleurs, l'utilisation massive et abusive des plastiques et la mauvaise gestion des déchets engendrés conduisent à la pollution des différents écosystèmes [1].

La prise de conscience des enjeux environnementaux liés aux plastiques conventionnels a poussé la recherche pour y faire face. Une grande attention est accordée aux biopolymère, biosourcés et/ou biodégradables, tant au niveau académique qu'industriel. D'une part, l'utilisation des plastiques biosourcés, c'est-à-dire issus de la biomasse, permet à la fois de réduire la dépendance aux ressources fossiles et d'abaisser les émissions de gaz à effet de serre. D'autre part, l'utilisation des polymères biodégradables constitue une solution pour lutter contre la pollution engendrée par les pièces plastiques en fin de vie [2,3]. Toutefois, les biopolymères disponibles actuellement ne satisfont pas toujours à toutes les exigences des cahiers des charges, notamment en termes de coût et de propriétés mécaniques. Il reste donc des progrès à faire pour qu'ils puissent rivaliser avec les plastiques conventionnels.

Parmi les biopolymère actuellement disponibles, le poly(acide lactique) PLA est le plus prometteur. Il s'agit d'un polyester thermoplastique biosourcé, non toxique, biocompatible, biodégradable et compostable. Outre ses avantages écologiques, le PLA possède de bonnes propriétés physiques et mécaniques et présente la possibilité de mise en forme avec les différents procédés de transformation des matériaux thermoplastiques. Il est disponible sur le

marché à un coût abordable et il est déjà utilisé dans plusieurs domaines entre autres l'emballage, la médecine et le textile [4–6]. Il constitue une alternative intéressante dans le cadre de la substitution des polymères issus du pétrole mais il est nécessaire d'améliorer certaines de ces propriétés pour élargir son utilisation. Les principales déficiences du PLA sont sa fragilité, sa sensibilité à l'humidité, sa faible résistance à la chaleur et sa lente cinétique de cristallisation [7]. Pour remédier à ces lacunes, plusieurs solutions ont été envisagées telles que le mélange avec d'autres polymères ou l'ajout de charges [8,9].

L'objectif de cette thèse est d'apporter des améliorations aux propriétés du PLA par plastification et recuit thermique. La plastification et le recuit du PLA ont été largement étudiés séparément mais leur effet combiné sur les propriétés du PLA n'a été que faiblement décrit dans la littérature. Dans ce travail, l'effet de la plastification du PLA par le PEG sur ses propriétés thermiques, mécaniques dynamiques et rhéologiques est d'abord étudié. Ensuite, l'effet combiné de la plastification et du recuit sur les propriétés du PLA est examiné avec une attention particulière portée à la cristallinité et à la structure cristalline du PLA.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres, dont le contenu est présenté ci-après.

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique portant sur les biopolymères de manière générale et le PLA, qui fait l'objet de cette étude, en particulier.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Dans un premier temps, les propriétés du polymère et des produits utilisés seront détaillées. Puis, la méthode d'élaboration des échantillons sera décrite. Enfin, les différentes techniques de caractérisations employées seront présentées.

Dans le dernier chapitre, les résultats obtenus seront présentés, discutés et comparés avec ceux existants dans la littérature.

Enfin, une conclusion générale sera présentée. Elle résumera les principaux résultats obtenus lors de cette étude et donnera des perspectives pour compléter les résultats expérimentaux.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Les biopolymères

On désigne par biopolymère, un polymère biosourcé ou un polymère biodégradable [10]. La qualification biosourcé concerne l'origine de la matière première tandis que la qualification biodégradable se rapporte à la fin de vie. Les polymères biosourcés sont des polymères issus de la biomasse ; ils proviennent donc de ressources renouvelables. En revanche, les polymères biodégradables sont des polymères aptes à se décomposer biologiquement dans des conditions particulières et dans un temps relativement court. La biodégradabilité d'un polymère dépend de sa structure chimique et non pas de l'origine de la matière utilisée pour sa production. En effet, il existe des polymères pétrosourcés et biodégradables et, inversement, des polymères biosourcés mais non biodégradables. Shen et al. [11] ont proposé une classification de plusieurs matériaux polymères selon leur origine et leur biodégradabilité, comme le montre la Figure I.1.

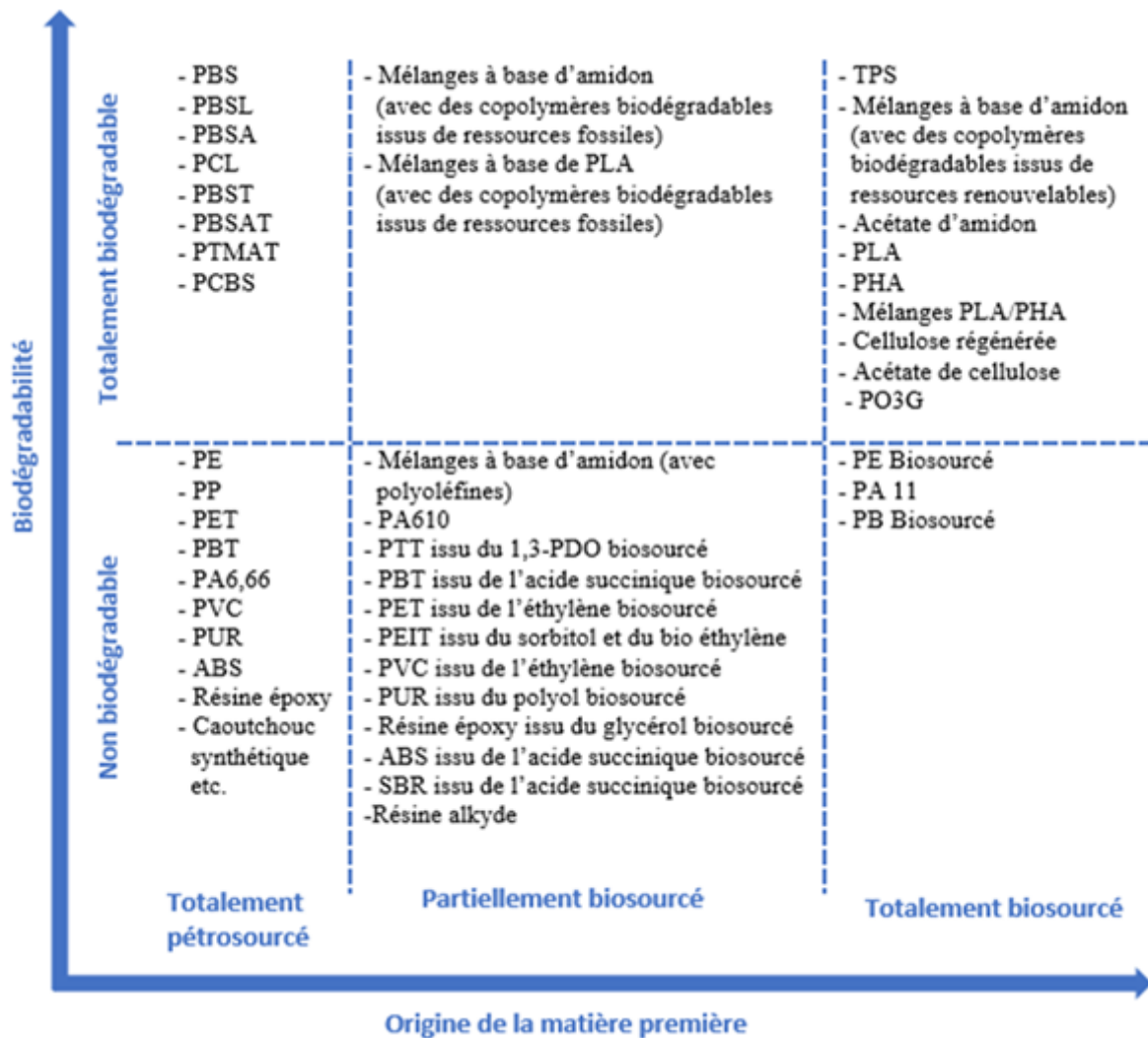


Figure II.1 : Classification des principaux matériaux polymères selon leur origine et leur biodégradabilité.

Selon leur biodégradabilité et le type de ressource dont ils proviennent, les biopolymères peuvent être répartis en trois catégories [12]: les biopolymères biodégradables provenant de ressources renouvelables, les biopolymères biodégradables provenant de ressources fossiles, et les biopolymères non biodégradables provenant de ressources renouvelables.

Dans ce qui suit, nous nous concentrerons sur les polymères biodégradables, incluant ceux dérivés de ressources renouvelables et ceux d'origine fossile. Ensuite, nous donnerons une brève description des polymères durables, c'est-à-dire non biodégradables, issus de ressources renouvelables.

I.1.1 Les polymères biodégradables

Un polymère biodégradable et un polymère capable de se décomposer sous l'action des micro-organismes (bactéries, champignons, etc.), en un temps donné et dans des conditions spécifiques, générant essentiellement de l'eau, du dioxyde de carbone et une nouvelle biomasse non toxique [10,13].

I.1.1.1 Processus de biodégradation

La biodégradation d'un polymère passe essentiellement par deux étapes : la fragmentation et la bio-assimilation. La fragmentation se traduit par une scission des chaînes macromoléculaires et des changements dans les propriétés du matériau. Elle se produit sous l'effet de facteurs abiotiques (eau, dioxygène, température, rayonnement ultraviolet, etc.) qui provoquent des phénomènes de dégradation physiques et chimiques, notamment l'hydrolyse et l'oxydation. Les micro-organismes interviennent également dans cette phase en libérant des enzymes extracellulaires qui fragmentent le polymère, et on parle dans ce cas de biofragmentation. La bio-assimilation peut avoir lieu une fois le matériau converti en molécules suffisamment petites. Ces dernières servent de nutriments aux micro-organismes. Elles s'intègrent dans leur métabolisme et finissent par être minéralisées. Les produits de la minéralisation sont l'humus, l'eau et le dioxyde de carbone en milieu aérobie, en plus du méthane en milieu anaérobie [2,13–15]. Le processus de biodégradation d'un polymère peut être schématisé comme suit :

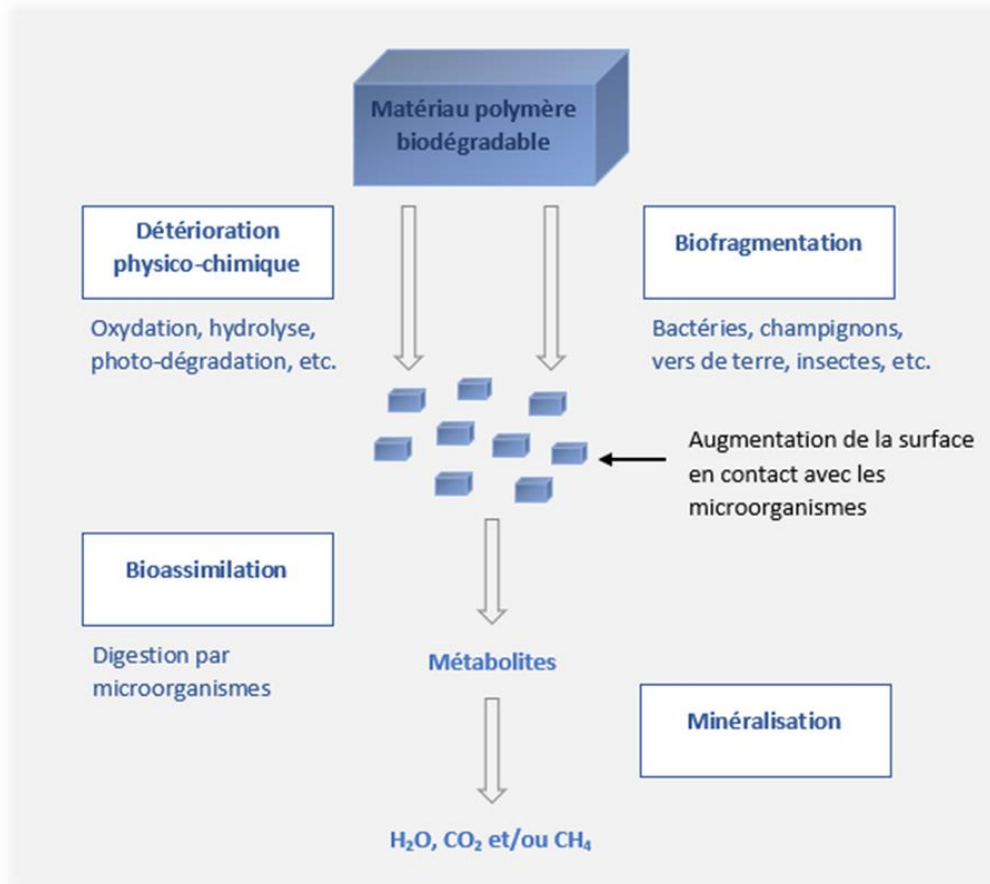


Figure II.2 : Schéma du processus de la biodégradation d'un polymère.

I.1.1.2 Facteurs influençant la biodégradation

La biodégradation d'un polymère biodégradable dépend de plusieurs paramètres qui peuvent être classés en trois catégories [15,16] :

a) Les paramètres physico-chimiques du milieu

Les paramètres physico-chimiques du milieu jouent un rôle essentiel dans la biodégradation d'un polymère, non seulement dans l'étape de fragmentation, mais aussi dans l'activité des micro-organismes. Parmi ces paramètres, on distingue l'humidité la température, le dioxygène, le pH et la lumière.

b) Les paramètres liés aux micro-organismes

La biodégradation d'un polymère ne peut se produire sans la présence de micro-organismes spécifiques qui peuvent assimiler le matériau en question. En outre, la nature et la densité de ces micro-organismes ont une influence considérable sur la vitesse de biodégradation.

c) Les paramètres liés au polymère

Les propriétés intrinsèques et les paramètres structuraux d'un polymère biodégradable affectent sensiblement sa biodégradation. Par exemple, l'augmentation du degré de polymérisation, de la masse molaire ou du taux de cristallinité entraîne un ralentissement de la biodégradation. L'épaisseur du matériau a également une influence sur la vitesse de biodégradation (plus le matériau est épais, plus sa dégradation est lente).

Il est à souligner que les propriétés d'un polymère peuvent être affectées lors de sa mise en forme. En effet, le procédé de mise en forme employé (injection, thermoformage, etc.), les conditions de transformation (température, pression, etc.) ou bien l'incorporation d'additifs (plastifiants, charges, pigments, etc.) ont un impact sur les propriétés du polymère et, par conséquent, sur la vitesse de biodégradation dans le cas d'un polymère biodégradable.

I.1.1.3 Classification des polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être classifiés suivant leur origine et leur voie d'obtention comme le montre la Figure I.3 [17].

Deux grandes catégories de polymères biodégradables peuvent être distinguées : les polymères biodégradables biosourcés (issus de ressources renouvelables) et les polymères biodégradables pétrosourcés (issus de ressources fossiles).

a) Les polymères biodégradables biosourcés

En plus de leur aptitude à la biodégradation, ces polymères présentent l'avantage d'être issus de ressources renouvelables. Ils peuvent être à leur tour classés en trois catégories : les polymères biodégradables issus d'agro-ressources, les polymères biodégradables issus des micro-organismes, et les polymères biodégradables issus des biotechnologies [15,17].

❖ Les polymères biodégradables issus d'agro-ressources : il s'agit de polymères naturels obtenus par extraction à partir de la biomasse. Ils peuvent être d'origine végétale ou animale. Leur mise en œuvre nécessite généralement une plastification ou une modification chimique. Cette catégorie regroupe les polysaccharides (comme la cellulose, l'amidon et la chitine) et les protéines (comme la caséine, le collagène et le gluten).

❖ Les polymères biodégradables issus des micro-organismes : ce sont des polymères biosynthétisés par des bactéries dans des conditions de fermentation. On distingue principalement les polyhydroxyalcanoates (PHA) comme le polyhydroxybutyrate (PHB) et le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

❖ Les polymères biodégradables issus des biotechnologies : ces polymères sont obtenus par synthèse chimique à partir de monomères dérivés de la biomasse. Le polymère typique est le poly(acide lactique) (PLA) dont les monomères sont issus de ressources riches en glucides comme le maïs et la canne à sucre.

b) Les polymères biodégradables pétrosourcés

Une grande proportion de polymères biodégradables est produite à partir de ressources fossiles. Ces polymères contiennent des liaisons labiles, de type esters ou amides, qui se dégradent facilement dans des conditions spécifiques. Cette catégorie inclut des polyesters aliphatiques comme le polycaprolactone (PCL) et le poly(butylène succinate) (PBS), des polyesteramides, des copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) et des copolyesters aromatiques comme le poly(butylène adipate téréphthalate) (PBAT) [15,17].

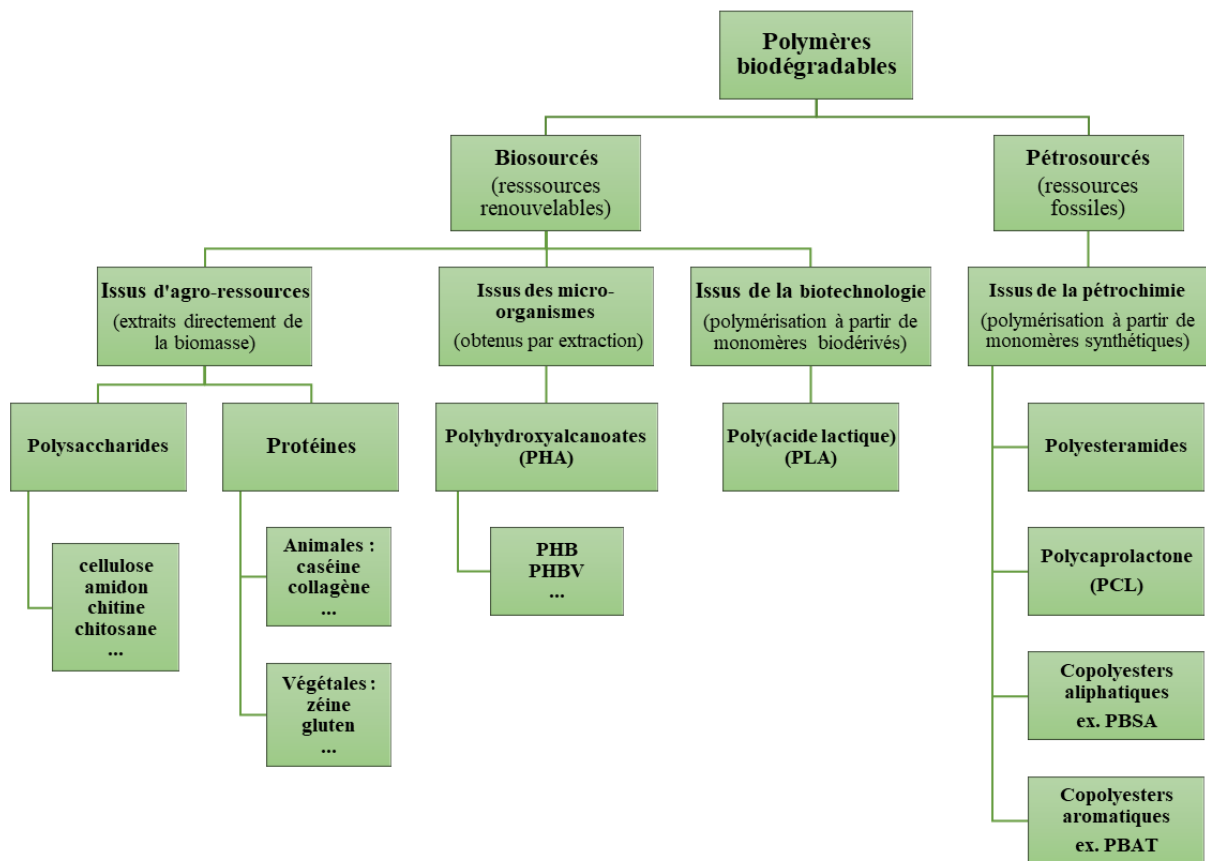


Figure II.3 : Classification des polymères biodégradables.

I.1.2 Les polymères durables issus de ressources renouvelables

Il existe des polymères biosourcés tout en étant non biodégradables, ils sont qualifiés de « durables ». Ces polymères sont généralement fabriqués par synthèse chimique à partir de monomères provenant partiellement ou entièrement de la biomasse. Cette catégorie inclut entre autres des polyamides comme le polyamide 11 (PA11) dont les monomères sont issus de l'huile de ricin, des polyoléfinés telles que le polyéthylène biosourcé (bio-PE) issu du bioéthanol qui est lui-même obtenu par fermentation de sucres, ainsi que des polyesters comme le polyéthylène téréphtalate biosourcé (bio-PET) provenant en partie du bioéthanol. Les polymères biosourcés non biodégradables ayant des homologues pétrochimiques (comme le bio-PE et le bio-PET), ont l'avantage d'offrir les mêmes propriétés que ceux-ci [10–12].

I.1.3 Marché et applications des bioplastiques

Les bioplastiques ont pris de l'élan dans les années 1990. Depuis lors, des efforts considérables ont été déployés pour industrialiser ces matériaux innovants à grande échelle [18]. D'après les statistiques fournies par European Bioplastics, en collaboration avec nova-Institute, la capacité de production mondiale des bioplastiques, estimée à environ 2,18 millions de tonnes en 2023, devrait dépasser les 7 millions de tonnes en 2028. À l'heure actuelle, les bioplastiques ne représentent qu'environ 0,5 % des plus de 400 millions de tonnes de plastiques produites annuellement. [19].

En 2023, les plastiques biodégradables dominent le marché des bioplastiques, représentant 52 % du tonnage total (Figure I.4). Parmi l'ensemble des bioplastiques produits, le PLA se classe en tête avec 31 % des capacités de production mondiale.

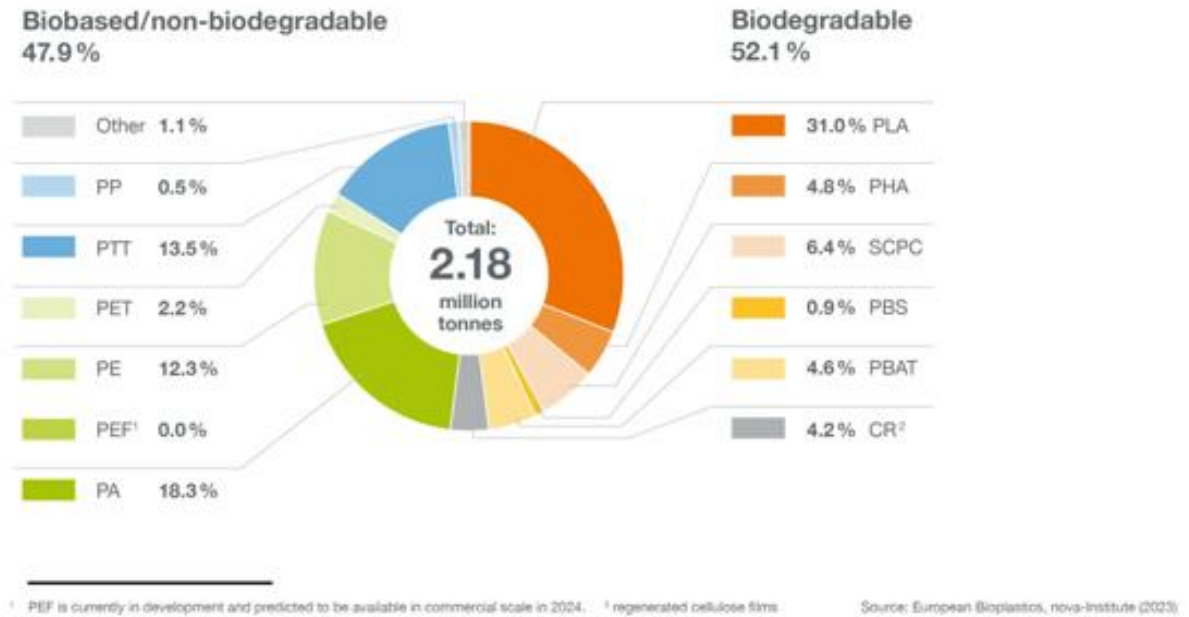


Figure II.4 : Capacités mondiales de production des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2023 [19].

Les bioplastiques trouvent diverses applications qui s'étendent à plusieurs secteurs. Les plastiques biodégradables sont généralement employés pour fabriquer des produits à usage unique ou de courte durée de vie comme les emballages, la vaisselle jetable, les films de paillage et les produits d'hygiène personnelle. En revanche, pour des applications plus durables (par exemple dans les domaines de l'automobile, l'électronique et la construction), les plastiques biosourcés non biodégradables sont plutôt utilisés [20].

Le secteur de l'emballage détient la plus grande part du marché mondial des bioplastiques en 2023, comme le montre la figure 1.5, avec environ 43 % du tonnage total des bioplastiques.

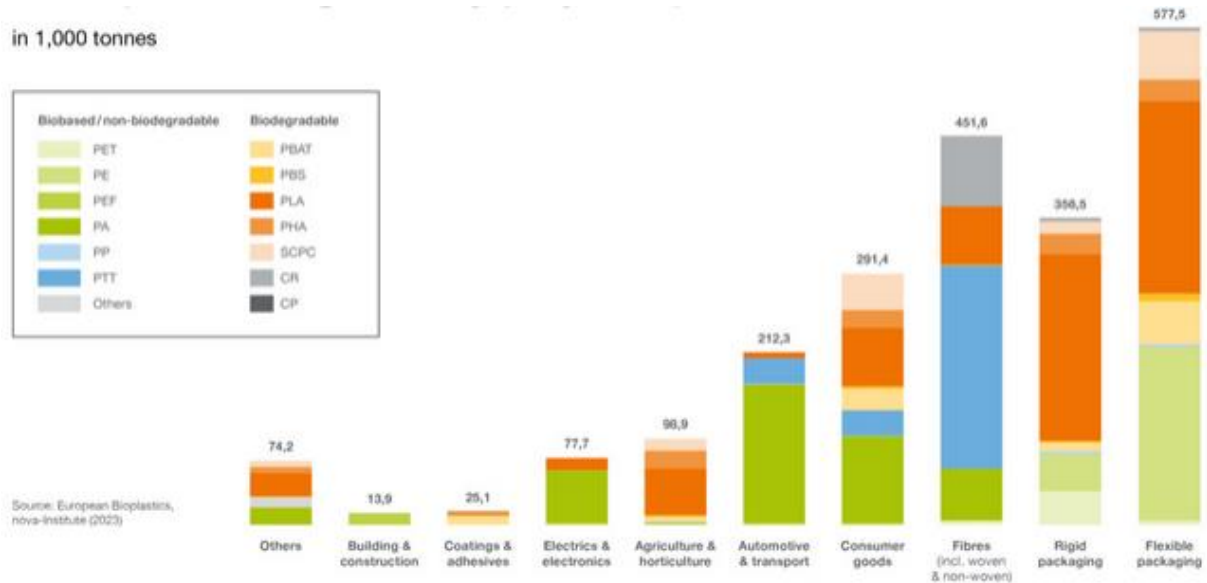


Figure II.5 : Capacités mondiales de production des bioplastiques par secteur d'application pour l'année 2023 [19].

I.2 Le poly(acide lactique) (PLA)

Le poly(acide lactique) (PLA) est l'un des biopolymères qui suscite le plus d'attention dans les milieux académique et industriel, du fait de ses bonnes performances et de son faible impact sur l'environnement. Outre ses propriétés de biodégradabilité et de compostabilité, très prisées dans le contexte de la gestion des plastiques en fin de vie, le PLA présente l'avantage d'être produit à partir de ressources renouvelables comme le maïs, la canne à sucre, la betterave et la pomme de terre. Il est également biocompatible et biorésorbable, ce qui en fait un matériau de choix pour des applications médicales pharmaceutiques [21,22].

La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers. Cependant, la méthode employée donne un polymère de faible masse molaire et reste donc limitée pour une utilisation industrielle [23]. Un tournant significatif s'est produit dans les années 90, lorsque l'entreprise américaine Cargill a développé une technologie beaucoup plus rentable, permettant la production de PLA de haute masse molaire en grande quantité. En 1997, Cargill a établi une coentreprise avec Dow Chemical Company, nommée Cargill Dow LLC, dans le but de promouvoir la commercialisation du PLA. Cette collaboration a conduit à la création de la société NatureWorks en 2001, qui est devenue le principal acteur sur le marché du PLA jusqu'à présent [24].

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcée et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères traditionnels dans plusieurs domaines. Il peut être utilisé

dans des secteurs variés comme l’emballage, le textile, la construction, l’électronique et l’automobile. Toutefois, certains défis scientifiques liés à la formulation et à la mise en œuvre doivent encore être surmontés afin d’obtenir les propriétés requises à l’élargissement de ses applications.

I.2.1 Structure chimique

Le PLA est un polyester aliphatique linéaire appartenant à la famille des thermoplastiques. Il peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie de la chaîne carbonée [25]. Sa structure chimique est représentée sur la figure ci-dessous :

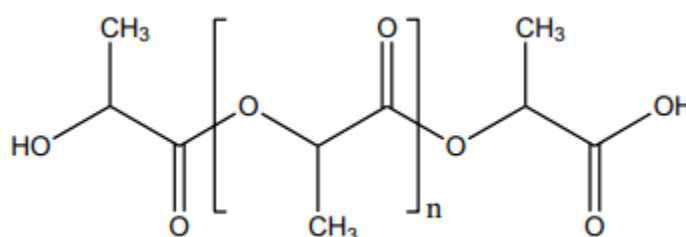


Figure II.6 : Structure chimique du PLA.

L’acide 2-hydroxypropanoïque, connu sous le nom d’acide lactique, est l’unité structurale du PLA. C’est d’une molécule chirale possédant un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréoisomères (Figure I.7) : l’acide L-lactique et l’acide D-lactique, le premier étant plus abondant dans la nature. Ainsi, il existe trois différents types de PLA : le poly(acide L-lactique) (PLLA), le poly(acide D-lactique) (PDLA) et le poly(acide D, L-lactique) (PDLLA). A l’échelle commerciale, c’est le PLLA qui est le plus répandu [26,27].

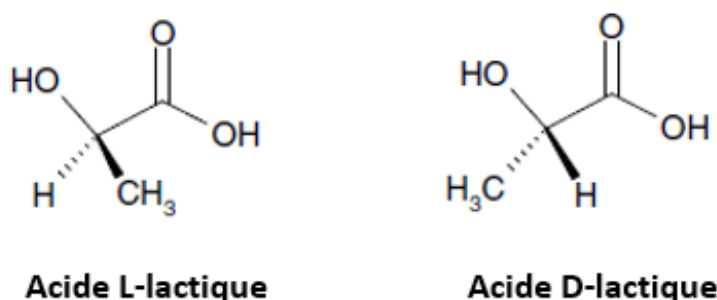


Figure II.7 : Structure des deux stéréoisomères de l’acide lactique [28].

Bien que l’acide lactique puisse être obtenu par voie chimique, la voie biologique est la plus courante de nos jours. Elle est basée sur la fermentation bactérienne d’une source de glucides comme l’amidon de maïs [2]. La synthèse chimique de l’acide lactique conduit à un

mélange racémique (50 % d'isomère L et 50 % d'isomère D), alors que le processus de fermentation conduit presque exclusivement à la forme énantiomérique L (à plus de 99,5 %) [29].

I.2.2 Synthèse

Il existe deux voies principales permettant la synthèse du PLA : la polycondensation directe et la polymérisation par ouverture de cycle « ROP » (en anglais : Ring Opening Polymerization) [16,29].

- La polymérisation par condensation directe de l'acide lactique a été révélée par Carothers (1932) lors de la toute première synthèse du PLA. L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans l'accumulation de l'eau durant la condensation de l'acide lactique. En effet, la présence d'eau dans le milieu réactionnel a tendance à provoquer des réactions de transfert de chaîne diminuant ainsi la masse molaire du polymère produit. Il est possible de remédier à ce problème en associant une distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique ou en utilisant des extenseurs de chaînes.

- La polymérisation par ouverture de cycle du lactide, développée par Cargill, est la plus utilisée à l'échelle industrielle car elle donne un meilleur rendement. Elle permet d'accéder directement à des masses molaires élevées par l'intermédiaire du lactide : dimère cyclique de l'acide lactique ; d'où l'appellation polylactide souvent donné au PLA synthétisé par cette méthode. Le procédé commence par la polycondensation de l'acide lactique afin de produire un prépolymère (PLA de faible masse molaire). Ce dernier sera par la suite converti en lactide par dépolymérisation catalytique sous pression réduite. Etant donné que l'acide lactique optiquement actif possède deux énantiomères, le dimère obtenu peut se présenter sous trois formes stéréoisomériques : la forme L-lactide, la forme D-lactide et la forme méso-lactide (Figure I.8). Après purification, le lactide subit une polymérisation par ouverture de cycle catalysée donnant lieu à un PLA de haute masse molaire et de très grande pureté. Le catalyseur généralement utilisé est l'octanoate d'étain.

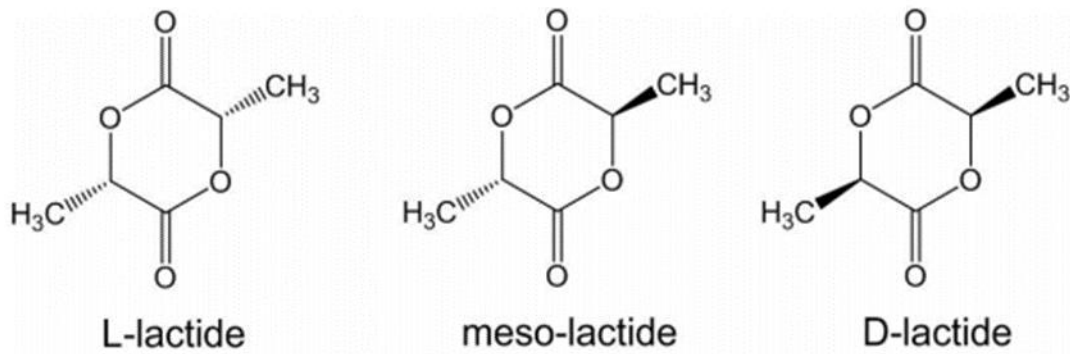


Figure II.8 : Les trois formes isomériques du lactide [10].

I.2.3 Propriétés

Les différentes propriétés du PLA dépendent en grande partie du rapport des deux énantiomères de l'acide lactique (L ou D) dans les chaînes macromoléculaires. Une large gamme de propriétés peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA [12,23]. Les propriétés dont nous nous intéressons sont la cristallinité, les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques.

I.2.3.1 Cristallinité et structure cristalline

Le taux de cristallinité du PLA influence une grande partie de ses propriétés (thermiques, mécaniques, barrières, etc.). Le PLA peut être totalement amorphe ou semi-cristallin, avec un degré de cristallinité pouvant aller jusqu'à plus de 40 % [30]. La formation des cristallites dépend avant tout de la pureté énantiomérique (c'est-à-dire la présence d'acide D-lactique dans une phase majeure d'acide L-lactique, ou l'inverse). Dans le cas où la quantité de l'énantiomère mineure atteint environ 10 %, le PLA est strictement amorphe et ne pourra cristalliser. Ainsi, le PLLA et le PDLA peuvent développer une structure cristalline alors que le PDLLA est strictement amorphe [31,32]. Le degré de cristallinité du PLLA ou du PDLA dépend de plusieurs facteurs comme la masse molaire, le procédé de mise en œuvre et le traitement thermique ou mécanique. [23].

Le taux de cristallinité des polymères peut être mesuré par différentes techniques mais les plus courantes sont la diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le PLA est caractérisé par une cinétique de cristallisation lente. En comparaison avec d'autres polymères semi cristallins, le PLA présente un taux de nucléation faible ainsi qu'une vitesse de croissance des sphérolites lente. Plusieurs facteurs peuvent influencer la cinétique de

cristallisation du PLA tels que la masse moléculaire, la pureté énantiomérique et la quantité d'impuretés ou d'additifs [32,33].

La cinétique de cristallisation du PLA a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Il est possible d'améliorer la cinétique de cristallisation du PLA par l'ajout d'un agent de nucléation pour abaisser la barrière énergétique d'activation de la nucléation et augmenter le taux de nucléation, ou par l'ajout d'un plastifiant pour améliorer la mobilité des chaînes macromoléculaires et augmenter la vitesse de croissance des entités cristallines [32,34,35].

Le PLA est polymorphe, c'est-à-dire qu'il peut développer différentes structures cristallines selon les conditions de cristallisation. On distingue principalement trois formes cristallines différentes nommées α , β et γ [36]. La forme α est la plus courante et la plus stable ; elle peut être développée par cristallisation depuis l'état fondu, à froid ou en solution. La forme β est généralement obtenue par étirage de la forme α à haute température avec un taux d'étirage élevé. Enfin, la forme γ est obtenue par cristallisation épitaxiale sur un substrat cristallin d'hexaméthylbenzène.

Plus récemment, il a été démontré que le PLA peut cristalliser selon une autre forme, nommée α' , qui a la même conformation de chaînes et le même système cristallin que la forme α (conformation hélicoïdale 10_3 et structure orthorhombique) mais avec un arrangement de chaînes plus lâche et moins ordonné [37,38]. De même que la forme α , la forme α' peut être développé par cristallisation depuis l'état fondu ou à froid. Le développement des formes α et α' dépend de plusieurs facteurs, notamment la température de cristallisation, le temps de cristallisation et la masse molaire du PLA. Des études ont révélé que la forme α' et la forme α sont générées lorsque le PLA cristallise, respectivement, au-dessous de 100 °C et au-dessus de 120 °C ; tandis que la cristallisation entre 100 et 120 °C mène à un mélange des formes α' et α et le rapport de la teneur en cristaux α à la teneur en cristaux α' augmente avec la température de cristallisation [39,40]. Les cristaux α' sont métastables et se transforment en cristaux α thermiquement stable lors du chauffage à leur limite de stabilité [40,41]. De ce fait, le PLA présente un comportement complexe à la fusion qui se manifeste par l'apparition d'un petit pic exothermique juste avant le pic de fusion ou par la formation d'un double pic de fusion sur les thermogrammes DSC. Zhang et al. [39] ont montré par des mesures simultanées de WAXD et DSC que le petit pic exothermique qui précède le pic de fusion pour le PLA cristallisé à des températures inférieures à 100 °C correspond à une transition de phase du premier ordre α' - α (ordre-désordre) à l'état solide. D'autre part, le double pic de fusion apparaît lorsque les deux formes cristallines α' et α coexistent. La hauteur du premier pic endothermique par rapport au second augmente avec l'augmentation de la température de cristallisation et les deux pics sont

associés à la fusion de la phase α . Le pic de basse température est lié à la fusion des cristaux α formés lors de la cristallisation et à la transition de phase cristalline α' - α mais dans ce cas via un processus de fusion-recristallisation et non à l'état solide ; tandis que le pic de haute température est lié à la fusion des cristaux α résultant de la transition de phase α' - α [42].

I.2.3.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du PLA dépendent principalement de sa pureté optique, sa masse molaire et son histoire thermique. Le PLA présente une température de transition vitreuse comprise entre 50 et 80 °C et une température de fusion comprise entre 130 et 180 °C [30].

La température de transition vitreuse du PLA augmente avec la masse molaire et la pureté optique comme le montre la Figure I.9.

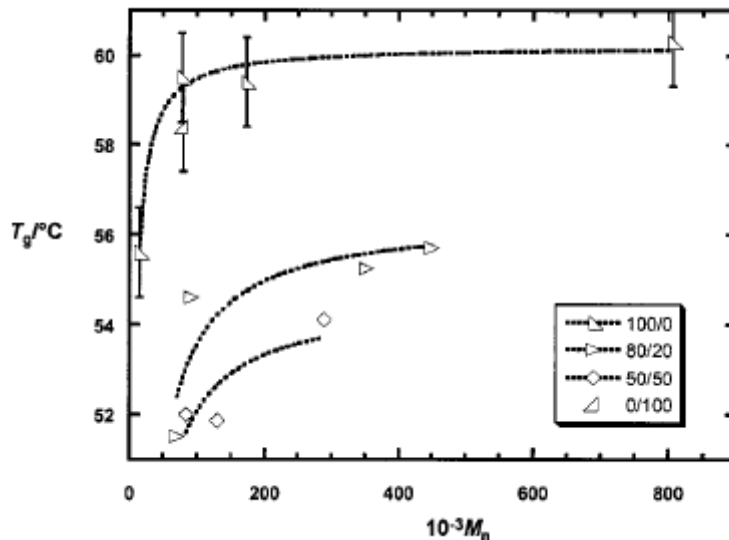


Figure II.9 : Température de transition vitreuse du PLA pour différents taux d'isomère L en fonction de la masse molaire [43].

Pour un PLA stéréochimiquement pur (contenant soit uniquement du L-lactique, soit uniquement du D-lactique), la température de fusion peut atteindre jusqu'à 180 °C avec une enthalpie de fusion de 40 à 50 J/g. Une réduction de 20 à 50 °C peut être observée dans la température de fusion avec la diminution de la pureté énantiomérique [30].

Le PLA a une température transition vitreuse relativement élevée et une température de fusion relativement faible par rapport à d'autres thermoplastiques, comme le montre la Figure I.10.

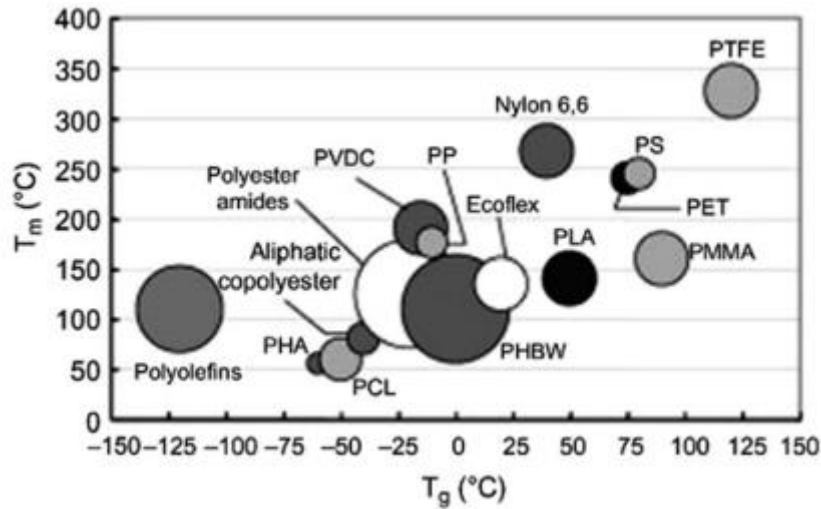


Figure II.10 : Températures de transition vitreuse et de de fusion du PLA et de quelques autres polymère [4].

I.2.3.3 Propriétés mécaniques

Le PLA est caractérisé par de hautes rigidité et résistance en traction et en flexion, mais il présente un faible allongement à la rupture et de faibles résistances aux chocs [44].

Les propriétés mécaniques du PLA sont influencées par plusieurs facteurs, notamment la stéréorégularité et le degré de cristallinité. Le PLLA qui est stéréorégulier montre des propriétés mécaniques supérieures à celles du PDLA, et son comportement mécanique s’améliore significativement avec le degré de cristallinité [45].

Le PLA semi-cristallin présente un module de traction (de Young) de 3-4 GPa, une résistance à la traction de 50-70 MPa, un allongement à la rupture de 2-10 %, un module de flexion de 4-5 GPa et une résistance à la flexion d’environ 100 MPa [46].

Le Tableau I.1 fournit une comparaison entre les propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET. Le PLLA présente une résistance à la traction proche de celle du PET alors que son allongement à la rupture et sa résistance au choc Izod sont comparables à ceux du PS.

Tableau II.1 : Propriétés mécaniques du PLLA, du PS et du PET [47].

Propriété	PLLA	PS	PET
Module de Young (GPa)	3,8	3,2	2,8-4,1
Résistance à la traction (MPa)	59	45	57
Allongement à la rupture (%)	4-7	3	300
Résistance au choc Izod d'éprouvettes entaillées (J/m)	26	21	59

I.2.3.4 Propriétés rhéologiques

Le comportement rhéologique du PLA dépend fortement de son poids moléculaire, de la température, et du taux de cisaillement. La viscosité à l'état fondu du PLA de haut poids moléculaire est de l'ordre de 500 à 1000 Pa.s à des taux de cisaillement de 10 à 50 s⁻¹. Le PLA de haut poids moléculaire se comportent comme un fluide pseudoplastique, tandis que le PLA de faible poids moléculaire présente un comportement quasi-newtonien pour des taux de cisaillement typiques à ceux utilisé dans le procédé d'extrusion de films. Dans des conditions de traitement identiques, le PLA semi-cristallin montre une viscosité de cisaillement plus élevée que celle du PLA amorphe [4].

I.2.4 Applications

En raison de son coût élevé, sa faible disponibilité et son poids moléculaire réduit au départ, les principales utilisations du PLA se sont limitées auparavant au domaine médical où son caractère biocompatible joue un rôle primordial. Sa biodégradabilité constitue une autre fonctionnalité aussi importante pour les applications médicales. Qualifiés alors de résorbable, ce polymère est très utilisé pour les fils de sutures ainsi que les médicaments à libération contrôlée du principe actif. Il est également envisagé pour la fabrication d'implants osseux et de matériel d'ostéosynthèse (clous, vis, broches, plaques, etc.). De plus, le PLA se révèle très prometteur en génie tissulaire (réparation ou remplacement de tissus) [22,24,28].

Depuis le développement de nouvelles techniques de synthèse permettant de produire du PLA de masse molaire élevée à grande échelle tout en diminuant le coût de production, de nouveaux domaines se sont ouverts à l'utilisation du PLA. De plus, ce biopolymère présente des propriétés intéressantes et atteint des niveaux de performances similaires à ceux des polymères issus de la pétrochimie [15,28]. Il s'avère aussi bien adapté aux méthodes conventionnelles de transformation des matériaux thermoplastiques comme l'extrusion, le thermoformage et le moulage par injection. Sa capacité à la biodégradation et son bilan carbone réduit sont très appréciés dans les contextes de la valorisation des pièces plastiques en fin de vie et de la lutte contre le réchauffement climatique [21,29]. Tout cela a permis au PLA de devenir compétitif dans de nombreux domaines.

Le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage [30]. Non toxique, il convient pour le conditionnement de divers produits alimentaires, notamment grâce à ces propriétés barrières aux graisses, aux odeurs et aux arômes [28]. Sa perméabilité intermédiaire à la vapeur d'eau et aux gaz (O₂, CO₂) présente un avantage pour l'emballage des produits frais comme les fruits et

les légumes en leurs permettant de respirer et en empêchant les problèmes de condensation. Ses bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance sont attrayantes pour le packaging des confiseries et des produits de valeur [48]. Le PLA est utilisé pour fabriquer des films d'emballage divers, des pots de yaourt, des bouteilles d'eau et de lait, des barquettes pour fruits et légumes, des capsules de café, des gobelets et des contenants alimentaires jetables, des contenants cosmétiques, etc. [30,48].

Le PLA est aussi employé sous forme de fibres dans le domaine du textile. Il possède des propriétés remarquables (brillance, évacuation de l'humidité, résistante aux odeurs, antibactérien, antifongique, etc.) qui en font un matériau de choix pour la confection de vêtements, de linge de maison et de tissus d'ameublement. D'autre part, le non-tissé en PLA est utilisé pour produire des articles généralement gelables comme les vêtements de protection, les couches pour bébés, les lingettes, etc. [24,49].

On trouve également des produits à base de PLA, pur ou mélangé avec d'autres polymères ou des charges, dans d'autres secteurs tels que l'horticulture (films de paillage, godets pour semis, etc.), la construction (revêtement de sol, tuyauterie, isolants, etc.), l'électronique (CD, DVD, coques pour PC et téléphones portables, etc.), ainsi que l'automobile (pneus, portières, tableaux de bord, etc.) [10,12,16].

I.2.5 Modification des propriétés du PLA

Outre son origine renouvelable, sa biodégradabilité, sa compostabilité, sa non toxicité et sa biocompatibilité, le PLA possède de hautes rigidité et résistance en traction et en flexion et présente la possibilité de mise en forme avec les différents procédés de transformation des matériaux thermoplastiques (extrusion, thermoformage, moulage par injection, calandrage, etc.). De plus, il est disponible sur le marché sous différents grades à un coût abordable. Cependant, le PLA présente quelques propriétés indésirables pour certaines applications, notamment une fragilité élevée, une faible stabilité thermique et une lente cinétique de cristallisation. Pour remédier à ces lacunes plusieurs stratégies peuvent être adoptées telles que la plastification, le mélange avec d'autres polymères ou bien l'ajout de charges. Deux méthodes ou encore plus peuvent être utilisées à la fois pour atteindre les propriétés finales désirées.

Dans les deux dernières décennies, beaucoup de travaux de recherche ont été consacrés à l'étude des systèmes à base de PLA. Des modifications physiques ou chimiques ont été apportées au PLA pour améliorer ses propriétés ou bien pour optimiser ces performances en vue d'une application donnée. Dans cette partie, nous revenons sur les différentes méthodes

utilisées pour modifier les propriétés du PLA, en s'intéressant en particulier à la plastification et au recuit thermique qui sont envisagés dans notre étude.

I.2.5.1 Plastification

Un plastifiant est un composé organique (monomère, oligomère ou même polymère) ajouté généralement à un polymère pour abaisser sa température de transition vitreuse et améliorer sa ductilité [44].

Dans un polymère, la plastification se produit en réduisant les interactions intermoléculaires, ce qui diminue la rigidité de la structure tridimensionnelle, permettant ainsi au polymère de se déformer sans rupture. Par conséquent, les plastifiants améliorent la mise en forme, la flexibilité et la durabilité des polymères [50–52]. Plusieurs théories ont été développées pour décrire et expliquer le mécanisme de la plastification mais les plus répandues sont la théorie de la lubrification, la théorie des gels et la théorie du volume libre [50]. Selon la théorie de la lubrification, les molécules du plastifiant diffusent entre les chaînes du polymère et agissent comme un lubrifiant, réduisant ainsi la friction entre les chaînes et leur permettant de glisser plus facilement les unes sur les autres [50,51]. La théorie des gels postule que la rigidité d'un polymère provient de sa structure tridimensionnelle et que les chaînes du polymère sont faiblement attachées entre elles. Le plastifiant réduit le nombre de sites d'interaction entre les chaînes en solvatant les chaînes en ces sites [51,53]. La théorie du volume libre considère que l'effet plastifiant est dû à l'augmentation du volume libre, c'est-à-dire l'augmentation de l'espace libre entre les chaînes adjacentes du polymère, ce qui permet aux chaînes de se déplacer plus librement. La théorie du volume libre est largement acceptée et peut être utilisée pour prédire le comportement de la plupart des plastifiants [51].

Un plastifiant doit répondre à de nombreux critères, mais les suivants sont particulièrement importants : il doit être miscible avec le polymère à plastifier pour former un mélange homogène ; il doit être non volatil pour éviter son évaporation aux températures élevées utilisées lors de la mise en forme du polymère (par exemple au cours de l'extrusion) ; il ne doit pas être sujet à la migration pour éviter le retour aux propriétés initiales du polymère. Le choix du plastifiant est aussi limité par les exigences de l'application visée. Par exemple, pour l'emballage alimentaire, seules les substances non toxiques approuvées pour le contact alimentaire peuvent être considérées comme agents plastifiants [54].

Le PLA étant rigide et cassant, sa plastification a fait l'objet de nombreux travaux de recherche. Différents plastifiants ont été testés pour le PLA, monomériques, oligomériques ou

polymériques, biodégradables ou non biodégradables, synthétiques ou naturelles, parmi lesquels on trouve le polyéthylène glycol (PEG) [55–66], le polypropylène glycol (PPG) [67–69], les oligomère d’acide lactique (OLA) [70–72], les esters de citrate [73–75] et les huiles végétales telles que l’huile de soja, l’huile de palme, l’huile de coco, le cardanol, etc. [76–79]. Le polyéthylène glycol (PEG) et les esters de citrate peuvent être considérés comme les plastifiants les plus largement utilisés pour le PLA [80]. Le Tableau I.2 rapporte quelques propriétés du PLA plastifié avec différents plastifiants, à savoir la température de transition vitreuse (T_g), le module de Young (E), la résistance maximale à la traction (R_m) et l’allongement à la rupture (ε).

Tableau II.2 : Quelques propriétés du PLA plastifié avec différents plastifiants [81].

Plastifiant	Teneur en plastifiant (% masse)	T_g (°C)	E (MPa)	R_m (MPa)	ε (%)
TEC	10	42,1	-	28,1	21
	20	32,6	-	12,6	382
TBC	10	40,4	-	22,4	6
	20	17,6	-	7,1	350
ATEC	10	50,8	-	34,5	10
	20	30,0	-	9,6	420
ATBC	10	25,4	-	17,7	2
	20	17,0	-	9,2	420
OLA	10	37	1256 ± 38	-	32 ± 64
	20	18	744 ± 22	-	200 ± 24
PEG 400*	10	23	1200	32,5	140
	20	19	500	15,6	71
PEG 1500*	10	42	2800	46,6	5
	20	20	600	21,8	235
PEG 10000*	10	42	2800	48,5	3
	20	34	700	22,1	130

TEC : citrate de triéthyle ; TBC : citrate de tributyle ; ATEC : citrate d’acétyl triéthyle ; ATBC : citrate d’acétyl tributyle.
* le nombre représente le poids moléculaire du plastifiant en g/mol.

Dans un travail mené par Martin et Averous [70], l’OLA et le PEG de faible poids moléculaire ($M_w = 400$ g/mol) se sont révélés être les plus efficaces pour réduire la température

de transition vitreuse et améliorer l'allongement à la rupture du PLA amorphe parmi divers plastifiants biocompatibles, tandis que le glycérol était le plastifiant le moins efficace.

Ljungberg et Wesslen [74] ont utilisé cinq différents types d'esters de citrate comme plastifiants pour le PLA, à savoir la triacétine, le citrate de tributyle, le citrate d'acétyl tributyle, le citrate de triéthyle et le citrate d'acétyl triéthyle. Ils ont trouvé que la triacétine et le citrate de tributyle ont un meilleur effet plastifiant pour le PLA que les trois autres citrates, en considérant l'étendue de la diminution de la température de transition vitreuse. Les deux plastifiants étaient miscibles avec le PLA jusqu'à une teneur en plastifiant d'environ 25 % en masse, mais une séparation de phases s'est produite pour des teneurs en plastifiant plus élevées. Dans des travaux ultérieurs [82,83], Ljungberg et Wesslen ont synthétisé des oligomères à partir des monomères de citrate de tributyle et ont comparé l'effet plastifiant des monomères et des oligomères sur le PLA. Tous les plastifiants ont diminué la température de transition vitreuse du PLA, mais le plastifiant monomérique ayant le poids moléculaire le plus faible a montré une réduction plus importante. La matrice PLA est devenue saturée de plastifiant à une certaine concentration impliquant une séparation de phases ; plus le poids moléculaire du plastifiant est élevé, plus la concentration de saturation est faible. Après vieillissement à température ambiante, le PLA plastifié avec les monomères de citrate de tributyle a montré une instabilité morphologique car une cristallisation à froid lors du vieillissement a provoqué une réduction de la taille des domaines amorphes du PLA. En conséquence, la capacité du PLA à maintenir le plastifiant a diminué impliquant une migration du plastifiant. Par contre, la flexibilité et la stabilité morphologique des films plastifiés avec les oligomères de citrate de tributyle ont pu être maintenues grâce au poids moléculaire plus élevé et aux interactions polaires avec le PLA.

La plastification du PLA avec le PEG a été largement étudiée. Le PEG présente une bonne miscibilité avec le PLA grâce aux interactions entre les groupes hydroxyles dans les molécules du PEG et les groupes carboxyles dans les molécules du PLA [64], en plus de leurs paramètres de solubilité qui sont très proches [57]. La miscibilité du PEG avec le PLA dépend du poids moléculaire du PEG et de sa teneur dans le mélange. Baiardo et al. [60] ont étudié la plastification du PLA avec des PEG de différents poids moléculaires allant de 400 à 10000 g/mol. Ils ont montré que la limite de solubilité des plastifiants dans le polymère varie entre 15 et 30 % en masse, avec une diminution de la limite de solubilité en augmentant le poids moléculaire du PEG. Les meilleures performances en termes de miscibilité et d'efficacité de la plastification ont été obtenues avec le PEG de faible poids moléculaire.

Li et al. [64] ont plastifié le PLA avec des PEG de poids moléculaires variables ($M_w = 200-20000$ g/mol). Une amélioration considérable de la cristallinité et de la résistance au choc du

PLA a été obtenue avec le PEG-10000 ($M_w = 10000$ g/mol) à une teneur de 20 % en masse. En fixant la teneur en PEG à 10 % en masse, la cristallinité et la résistance au choc des mélanges PLA/PEG diminuent en augmentant le poids moléculaire du PEG jusqu'à 6000 g/mol puis augmentent pour des poids moléculaires supérieurs à 6000 g/mol.

Guo et al. [57] ont utilisé des PEG de différents poids moléculaires ($M_n = 600-20000$ g/mol) pour plastifier le PLA. Ils ont constaté qu'une teneur de 10 % en masse de PEG étaient insuffisante pour plastifier efficacement le PLA, entraînant un allongement à la rupture d'environ 7 % seulement pour tous les mélanges PLA/PEG. Cependant, l'augmentation de la teneur en plastifiant à 20 % en masse a entraîné une amélioration importante de l'allongement à la rupture (environ 370 à 400 %).

I.2.5.2 Mélange avec d'autres polymères

Le PLA a été mélangé avec divers polymères pour des fins différentes, par exemple pour améliorer ses performances mécaniques, ses propriétés barrières ou encore sa biodégradabilité. La plupart des mélanges à base de PLA sont immiscibles ou seulement partiellement miscibles et nécessitent parfois d'être compatibilisés pour améliorer la dispersion de la phase minoritaire et l'adhérence entre les composants du mélange [84].

Le PLA a été mélangé avec des polyesters biodégradables tels que le polycaprolactone (PCL), le poly(butylène succinate) (PBS) et les polyhydroxyalcanoates (PHA). Les mélanges de PLA contenant du PCL ont été largement étudiés. Cependant, les mélanges binaires simples (sans compatibilisation) de PLA et de PCL conduisent généralement à des améliorations limitées des propriétés mécaniques à cause de l'immiscibilité des deux polymères [81]. Afin d'obtenir une meilleure interaction entre le PLA et le PCL, Wang et al. [85] ont compatibilisé des mélanges PLA/PCL par une réaction de transestérification et ont trouvé que les mélanges compatibilisés étaient plus ductiles que les mélanges physiques avec une dégradation enzymatique plus rapide. L'allongement à la rupture pour le mélange PLA/PCL (20 % en masse de PCL) était de 120 % pour les mélanges compatibilisés, contre 28 % pour les mélanges physiques et 3 % pour le PLA pur.

Le mélange du PLA avec le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT), un copolyester biodégradable, a fait l'objet de plusieurs recherches. Jiang et al. [86] ont étudié les propriétés des mélanges PLA/PBAT préparés à l'état fondu à l'aide d'une extrudeuse à double vis. Bien que les mélanges PLA/PBAT étaient immiscibles, le PBAT était uniformément dispersé dans la matrice PLA sous la forme de domaines d'environ 300 nm. L'augmentation de la teneur en PBAT (de 5 à 20 % en masse) a entraîné une amélioration considérable de l'allongement à la

rupture qui a augmenté jusqu'à 200 % avec 20 % en masse de PBAT contre seulement 3,7 % pour le PLA pur. Cependant, la résistance à la traction et le module ont diminué de façon monotone avec l'augmentation de la teneur en PBAT. Avec 20 % en masse de PBAT, la résistance à la traction et le module ont diminué d'environ 25 % par rapport au PLA pur. En raison de la faible adhérence interfaciale dans les mélanges, la résistance au choc n'a été que légèrement améliorée. Par exemple, la résistance au choc du mélange contenant 20 % en masse de PBAT était de 4,4 kJ/m² contre 2,6 kJ/m² pour le PLA pur. D'autre part, le PBAT a accéléré la cristallisation du PLA mais n'a eu que peu d'effet sur son degré de cristallinité final.

Pour améliorer la compatibilité entre le PLA et le PBAT, Dong et al. [87] ont utilisé le 2,2'-(1,3- phénylène)bis(2-oxazoline) (BOZ) et l'anhydride phtalique (PA) comme agents de compatibilisation. Ils ont constaté que les particules de PBAT étaient plus fines et uniformément dispersées dans la matrice PLA lorsque les compatibilisants étaient incorporés. Une petite quantité de BOZ ou de PA a considérablement augmenté l'allongement à la rupture (jusqu'à plus de 500 %) sans affecter la résistance à la traction.

I.2.5.3 Ajout de charges

Des charges de nature et de forme variées ont été incorporées au PLA pour modifier ses propriétés.

Shakoor et al. [88] ont étudié l'effet du talc sur la cristallinité et les propriétés mécaniques du PLA. Les composites ont été préparés par mélange à l'état fondu suivi d'un moulage par compression. Le talc a augmenté la cristallinité du PLA de 2 à 25 %, en agissant comme un agent nucléant. Une amélioration significative du module de Young a été constaté avec l'ajout de talc.

Bax et al. [89] ont renforcé le PLA avec des fibres de rayonne et des fibres de lin et ont étudié les propriétés mécaniques des composites. Les valeurs les plus élevées de la résistance au choc (72 kJ/m²) et la résistance à la traction (58 MPa) ont été obtenues pour le PLA renforcé avec les fibres de rayonne à une teneur de 30 % en masse, alors que le module de Young le plus élevé (6,31 GPa) a été obtenu pour le composite PLA/lin. Une mauvaise adhérence entre la matrice et les fibres a été mise en évidence pour les deux composites par microscopie électronique à balayage.

I.2.5.4 Recuit

Le recuit est un processus de traitement thermique qui peut être appliqué aux polymères semi-cristallins pour améliorer leur cristallinité. Le recuit d'un polymère consiste à le porter à une certaine température située entre sa température de transition vitreuse et sa température de fusion, le maintenir pendant un certain temps, puis le refroidir à la température ambiante. Le recuit des polymères semi-cristallins permet d'augmenter leur degré de cristallinité et peut provoquer aussi un changement de la structure cristalline et une perfection des cristaux. Ces effets dépendent de la température et du temps de recuit.

Dans de nombreuses applications, il est souhaitable d'augmenter la cristallinité du PLA afin d'améliorer sa résistance aux contraintes mécaniques et sa résistance à la chaleur. Etant donné que le PLA est caractérisé par une cinétique de cristallisation très lente, il est difficile de développer une cristallinité significative en utilisant les procédés de transformation des polymères thermoplastiques courants tels que le moulage par injection où des temps de cycle courts sont adoptés au niveau industriel pour parvenir à une production économique appropriée. Ainsi, le recuit peut être considéré comme un traitement post-production permettant d'améliorer la cristallinité du PLA.

Plusieurs travaux ont porté sur le recuit du PLA [90–96]. Tábi et al. [90] ont étudié l'effet de la température et du temps de recuit sur la cristallisation du PLA. Ils ont montré que pour des températures de recuit allant de 100 à 140 °C, un temps de 10 min suffit pour atteindre le taux de cristallinité maximal (environ 40 %) pour un grade de PLA destiné au moulage par injection.

Dans un autre travail mené par Tábi et al. [91], des pièces de PLA moulées par injection ont été recuites à 80 °C pendant 0-60 min ainsi qu'à 80-140 °C pendant 1 h dans le but de développer différents taux de cristallinité et différents teneurs en phases cristallines α' et α et étudier leurs effets sur les propriétés du PLA. Lorsque le PLA a été recuit à 80 °C pendant différents temps, uniquement la phase α' s'est formée mais une amélioration du taux de cristallinité a été observée en augmentant le temps de recuit. De plus, il a été souligné que jusqu'à un taux de cristallinité de 35 %, il n'y avait qu'une amélioration mineure de la température de fléchissement sous charge (TFC), de 55 à 58 °C, mais au-delà de 35 % jusqu'au taux de cristallinité maximal de 44 %, la TFC a augmenté quasi-linéairement de 58 à 97 °C. D'autre part, lorsque le PLA a été recuit à 80-140°C pendant 1 heure, il a été observé que malgré le degré de cristallinité pratiquement identique, la TFC pouvait être encore améliorée de 97 °C jusqu'à 151 °C du fait du changement progressif de la structure cristalline, de la forme α' (moins

ordonnée) à la forme α (plus ordonnée). Une examination des propriétés mécaniques (propriétés de traction, de flexion et d'impact) a montré que le recuit du PLA permet une amélioration de la résistance à la traction et à la flexion, du module de traction et de flexion et de la résistance au choc Charpy avec des augmentations maximales respectives de 14, 13, 12, 30 et 43 %. Cependant, des températures de recuit trop élevées ont provoqué une baisse des valeurs de résistances mécaniques, ce qui a été attribué à une dégradation thermique.

Zennaki et al. [96] ont étudié l'effet de la température de recuit (80-140 °C) et du temps de recuit (3-30 h) sur la structure cristalline du PLA. Ils ont observé une amélioration du taux de cristallinité et des propriétés thermomécaniques dans la plage de température de recuit de 90 à 110 °C, caractérisée par la transition de phase cristalline α' - α .

Chapitre II : Matériaux et méthodes

II.1 Matériaux et produits chimiques

II.1.1 Le poly(acide lactique)

Le poly(acide lactique) (PLA) utilisé dans cette étude est le « Ingeo 4043D » de NatureWorks. C'est un grade semi-cristallin contenant environ 4,5 % en moles d'unités isomères D. Il se présente sous forme de granulés opaques (Figure II.1). Il est conçu pour une utilisation dans la production de films.



Figure II.1 : PLA 4043D en granulés (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).

Les principales propriétés physiques et mécaniques du PLA 4043D, telles qu'indiquées sur la fiche technique correspondante, sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1 : Propriétés du PLA 4043D (données de NatureWorks, essais réalisés sur des éprouvettes amorphes moulées par injection).

Propriété	Valeur
Densité (g/cm ³)	1,24
Indice de fluidité à chaud en masse (g/10 min)	6
Température de fusion (°C)	145-160
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Module de Young (MPa)	3,6
Limite d'élasticité en traction (MPa)	60
Résistance à la traction (MPa)	53
Allongement à la rupture (%)	6
Résistance au choc Izod d'éprouvettes entaillées (J/m)	16
Résistance à la flexion (MPa)	83
Module de flexion (MPa)	3,8
Température de fléchissement sous charge (°C)	55

II.1.2 Le polyéthylène glycol

Nous avons utilisé du polyéthylène glycol (PEG) de faible masse molaire ($M_n = 400$ g/mol), produit par Sigma-Aldrich, comme plastifiant pour le PLA. Il se présente sous forme d'un liquide visqueux incolore. La formule chimique du PEG est la suivante : $H(OCH_2CH_2)_nOH$.

II.1.3 Le chloroforme

Le chloroforme (ou trichlorométhane) est un liquide incolore et très volatil de formule brute $CHCl_3$. Le chloroforme, produit par Honeywell, a été utilisé comme solvant pour préparer les mélanges PLA/PEG. Ses caractéristiques principales sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2 : Caractéristiques du chloroforme utilisé (données de Honeywell).

Propriété	Valeur
Densité (g/cm ³) [20 °C]	1,48
Pression de vapeur (hPa) [25 °C]	210
Point d'ébullition (°C)	60-62
Point de fusion (°C)	-63

II.2 Elaboration

II.2.1 Préparation des films

L'élaboration des films à base de PLA contenant différents taux de PEG (1, 2, 5, 10, 15, 20 et 30 % en masse) a été effectuée par la méthode d'évaporation de solvant ou « solvent casting » en anglais.

Le PLA étant hautement hygroscopique, les granulés sont préalablement séchés dans une étuve à vide (Figure II.2a) à 50 °C pendant 24 h afin d'éviter la dégradation hydrolytique du polymère durant l'élaboration. Le PEG est utilisé tel que reçu. Pour la préparation de chaque film, le PLA et le PEG sont dissous séparément dans le chloroforme à l'aide d'un agitateur orbital (Figure II.2b) fonctionnant à 300-400 tr/min dans les conditions ambiantes. Les solutions sont ensuite mélangées et agitées pendant environ 3 heures pour former une solution homogène. La solution obtenue est alors versée dans une boîte de Pétri en verre et laissée sécher à température ambiante pendant 3 jours. Enfin, un séchage sous vide (200 mbar) est effectué à

40 °C pendant 24 h pour éliminer les traces résiduelles du solvant. Le PLA pur est également élaboré de la même manière afin d'obtenir un matériau de référence.

Les boîtes de Pétri utilisées ont un diamètre de 9 cm permettant d'obtenir des films d'environ 0,2 mm d'épaisseur en utilisant 2 g de matière (polymère + plastifiant).

Des films d'une épaisseur d'environ 0,25 mm ont été préparés par voie fondue à partir des films préparés par évaporation de solvant. Ceci a été réalisé par pressage à chaud à 190 °C à l'aide d'une presse manuelle (Figure II.2c), suivi d'une trempe immédiate dans de l'eau glacée (~2 °C). Le but de cette opération est d'éliminer l'effet du solvant et d'obtenir des films amorphes. Les films préparés par voie fondue ont été utilisés pour l'analyse mécanique dynamique et pour le traitement thermique.

Tous les films ont été stockés dans un dessiccateur à température ambiante avant l'analyse.

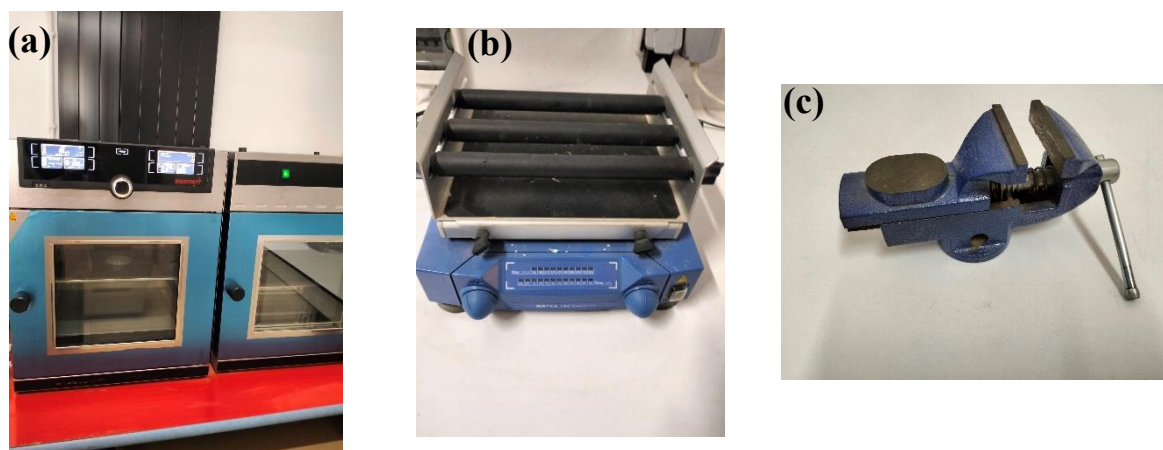


Figure II.2 : (a) Etuve à vide Memmert ; (b) agitateur orbital IKA KS 130 basic ; (c) presse manuelle (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).

II.2.2 Traitement thermique (recuit)

Le recuit a été effectué sur des films de PLA pur et de PLA plastifié avec 10 % en masse de PEG (PLA/PEG-90/10), préparés par voie fondue. Les films ont subi un recuit dans l'étuve à vide à différentes températures $T_a = 80-120$ °C pendant des temps $t_a = 1$ et 24 h. Les films ont été stockés dans un dessiccateur à température ambiante jusqu'à l'analyse.

Les échantillons recuits seront dénommés a-PLA ($T_a ; t_a$) et a-PLA/PEG-90/10 ($T_a ; t_a$), respectivement, pour le PLA pur et le PLA/PEG-90/10. Les échantillons de référence non recuits seront dénommés un-PLA et un-PLA/PEG-90/10.

II.3 Techniques de caractérisation

II.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ou « Differential Scanning Calorimetry » en anglais, est une technique d'analyse thermique qui permet de détecter et de quantifier les différents phénomènes physiques ou chimiques, associés à des transitions de phase ou à des évolutions structurales, lorsqu'un échantillon est soumis à un programme de température, sous atmosphère contrôlée.

Il existe deux types de DSC : la DSC à compensation de puissance et la DSC à flux de chaleur.

Un appareil de DSC à compensation de puissance est muni de deux fours identiques et indépendants placés dans le même environnement isotherme. L'un des fours reçoit l'échantillon et l'autre la référence inerte, les deux étant enfermés dans des creusets. L'appareil mesure le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température.

Un appareil de DSC à flux de chaleur, comme celui utilisé dans cette étude, est muni d'un four unique comportant deux plots sur lesquels sont placés les creusets échantillon et référence (Figure II.3). La différence de température entre les deux creusets est mesurée et convertie en flux de chaleur par analogie avec la loi d'Ohm :

$$\phi = \frac{\Delta T}{R} \quad (\text{II.1})$$

où ϕ est le flux de chaleur différentiel, ΔT la différence de température entre la référence et l'échantillon et R la résistance thermique du disque thermoélectrique supportant les creusets.

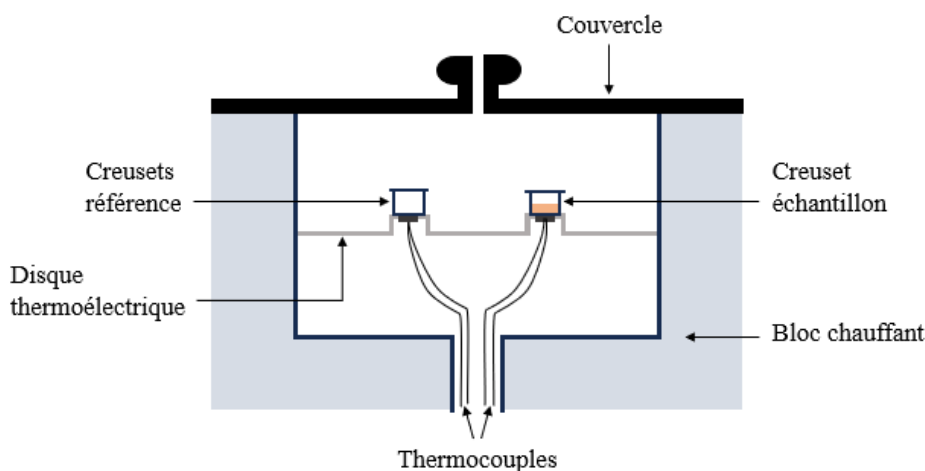


Figure II.3 : Schéma d'une coupe transversale de la cellule d'un appareil de DSC à flux de chaleur.

Pour un polymère semi-cristallin, tel que le PLA utilisé dans cette étude, les principaux phénomènes thermiques pouvant être observés sur le signal de flux de chaleur en fonction de la température sont la transition vitreuse, la cristallisation et la fusion (Figure II.4).

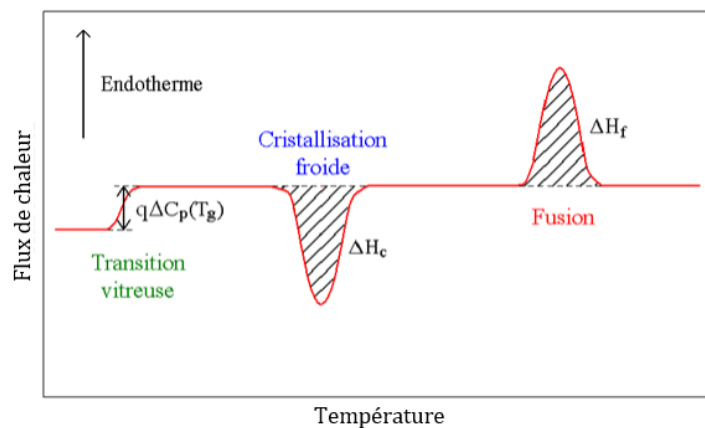


Figure II.4 : Courbe de DSC typique d'un polymère cristallisable avec $\Delta C_p(T_g)$ le saut de chaleur spécifique à la température de transition vitreuse T_g , q la vitesse de chauffe, ΔH_c l'enthalpie de cristallisation et ΔH_f l'enthalpie de fusion.

Dans le cadre de la présente étude, les mesures de DSC ont été menées à l'aide d'un appareil de DSC TA Instruments Q2000 (Figure II.5) équipé d'un système de refroidissement réfrigéré RCS90. Les échelles de température et de flux de chaleur de l'appareil ont été calibrées en utilisant des étalons d'indium de haute pureté. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons de 10-12 mg scellés dans des creusets avec couvercles hermétiques en aluminium TA Instruments Tzero, sous un flux d'azote gazeux de 50 ml/min. Deux programmes de température ont été appliqués. Pour les films obtenus par évaporation de solvant (non recuit), les échantillons ont été chauffés jusqu'à 180 °C et maintenus pendant 3 minutes pour éliminer l'effet du solvant, puis refroidis jusqu'à -60 °C et maintenus pendant 2 minutes avant d'être réchauffés jusqu'à 180 °C. Les vitesses de chauffe et de refroidissement ont été respectivement fixées à 10 et 20 °C/min. Pour les films recuits, les échantillons ont été chauffés de -60 à 180 °C à une vitesse de 10 °C/min.

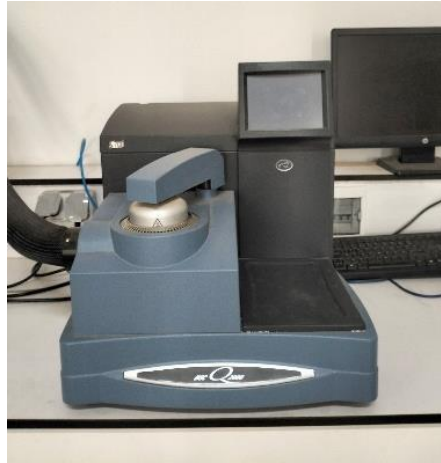


Figure II.5 : Appareil de DSC TA Q2000 (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).

II.3.2 Analyse rhéologique

La rhéologie est une branche de la mécanique dont l'objet est l'étude des déformations et des écoulements de la matière sous l'effet des contraintes.

On distingue deux types de mesures en rhéométrie : les mesures en mode continu (ou en cisaillement simple) et les mesures en mode oscillant (ou en cisaillement dynamique). Le mode continu est généralement utilisé pour caractériser le comportement en écoulement des fluides. Les essais rhéologiques en mode dynamique sont particulièrement intéressants pour la caractérisation des matériaux viscoélastiques qui présentent un comportement mécanique en partie élastique et en partie visqueux. L'énergie fournie par les contraintes n'est ni complètement conservée, ni complètement dissipée. C'est le cas de la plupart des polymères.

Le principe de la rhéométrie dynamique consiste à appliquer à un échantillon de matériau une sollicitation (contrainte ou déformation) sinusoïdale de faible amplitude et mesurer la réponse complémentaire résultante. Si l'échantillon est soumis à une déformation de cisaillement sinusoïdale $\gamma(t)$, de faible amplitude γ_0 et de pulsation ω (équation (II.2)), la contrainte de cisaillement résultante $\sigma(t)$ est également sinusoïdale d'amplitude σ_0 et de même pulsation que la déformation mais déphasée d'un angle δ (équation (II.3)).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{II.2})$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{II.3})$$

avec $0 < \delta < \pi/2$ pour un matériau viscoélastique selon que son comportement se rapproche plus ou moins d'un solide purement élastique ($\delta = 0$) ou d'un fluide purement visqueux ($\delta = \pi/2$).

On utilise plus couramment la notation complexe car elle permet de simplifier les calculs. On définit ainsi la déformation de cisaillement complexe γ^* et la contrainte de cisaillement complexe σ^* par les équations suivantes :

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{II.4})$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{II.5})$$

La contrainte et la déformation de cisaillement complexes sont reliées par un module de cisaillement complexe G^* tel que :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (\text{II.6})$$

avec
$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{II.7})$$

et
$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{II.8})$$

La partie réelle G' est le module de conservation (ou module élastique) qui caractérise l'énergie emmagasinée par le matériau ; c'est la réponse élastique, en phase avec la déformation. La partie imaginaire G'' est le module de perte (ou module visqueux) qui caractérise l'énergie dissipée par le matériau ; c'est la réponse visqueuse, en quadrature de phase avec la déformation.

On définit le facteur de perte $\tan \delta$, appelé également facteur d'amortissement comme suit :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{II.9})$$

Ce rapport traduit l'amortissement durant la déformation, soit la capacité du matériau à dissiper l'énergie fournie en chaleur. Plus la valeur de $\tan \delta$ est élevée, plus l'amortissement des vibrations est important.

On définit également la viscosité dynamique complexe η^* par l'équation suivante :

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 i \omega} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \frac{\sin \delta - i \cos \delta}{\omega} = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} \quad (\text{II.10})$$

Les essais rhéologiques ont été effectués en mode dynamique à l'aide d'un rhéomètre rotatif à déformation imposée TA Instruments Discovery Hybrid Rheometer-2 (DHR-2) avec la géométrie plan-plan (Figure III.6). Tous les essais ont été réalisés à 180 ° C en fixant le gap (c'est-à-dire l'écart entre les deux plan parallèles) à 0,2 mm. Les échantillons ont été maintenus

pendant 1 min entre les deux plaques avant de commencer les mesures pour assurer une fusion complète et stabiliser la température.



Figure II.6 : (a) Rhéomètre TA Instruments DHR-2 et (b) sa géométrie plan-plan (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).

Pour une bonne fiabilité des mesures, les expériences de rhéométrie dynamique doivent être effectuées dans le domaine de viscoélasticité linéaire des matériaux étudiés, c'est-à-dire que la proportionnalité entre la contrainte et la déformation doit être conservée. Le domaine de la viscoélasticité linéaire a été déterminé en effectuant des balayages en déformation de 0,1 à 100 % avec une fréquence de 10 rad/s. Sur la base de ces tests, l'amplitude de la déformation a été fixée à 5 % pour le reste des tests rhéologiques, permettant de rester dans le domaine de la viscoélasticité linéaire tout en ayant un couple suffisamment élevé pour être dans le domaine de détection des capteurs du rhéomètre. Ensuite, la stabilité thermique a été évaluée en effectuant des balayages en temps durant une heure à une fréquence angulaire de 10 rad/s. Un test de stabilité thermique permet de mettre en évidence les phénomènes de dégradation d'un matériau au cours du temps sous l'effet de la température. Enfin, des tests de balayage en fréquence ont été réalisés sur une plage de fréquence angulaire de 600 à 0,1 rad/s afin de suivre l'évolution des propriétés viscoélastiques ($G'(\omega)$, $G''(\omega)$ et $\eta^*(\omega)$).

II.3.3 Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) ou « Dynamic Mechanical Analysis » en anglais, est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer les propriétés mécaniques des matériaux, généralement viscoélastiques, en fonction de la température, du temps ou de la fréquence de sollicitation. Elle met en jeu différents modes de sollicitations (tension, compression, flexion, torsion, ou cisaillement) et rend compte de l'évolution de la réponse du

matériau sous des sollicitations harmoniques. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude de la dynamique des chaînes macromoléculaires.

De même que la rhéométrie dynamique, le principe de la DMA consiste à appliquer une déformation périodique sinusoïdale de faible amplitude à un échantillon de matériau et mesurer la contrainte correspondante, ou l'inverse. L'essai doit être effectué dans le domaine de la viscoélasticité linéaire du matériau. Les principales propriétés déduites sont le module de conservation E' ou G' , le module de perte E'' ou G'' et le facteur de perte $\tan \delta$.

La Figure II.7 montre un exemple de courbe obtenue par DMA pour un polymère semi-cristallin en effectuant un balayage en température.

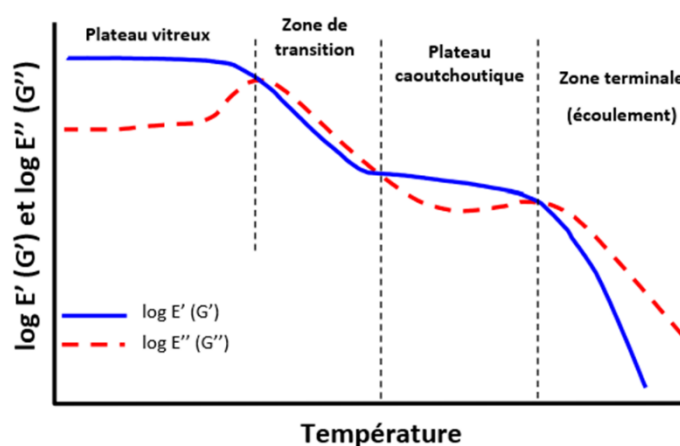


Figure II.7 : Courbe de DMA typique d'un polymère semi-cristallin.

Dans le cadre de cette étude, les mesures de DMA ont été réalisées à l'aide d'un appareil de DMA TA Instruments Q800 en mode tension (Figure II.8). L'amplitude d'oscillation et la force de précharge ont été fixées respectivement à 15 μm et 0,01 N. Les expériences ont été menées à une fréquence de 1 Hz de la température ambiante à 180 $^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffe de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les échantillons étaient rectangulaires avec des dimensions d'environ 25 \times 5 \times 0,25 mm^3 . La distance entre les mors été fixée à 8 mm.

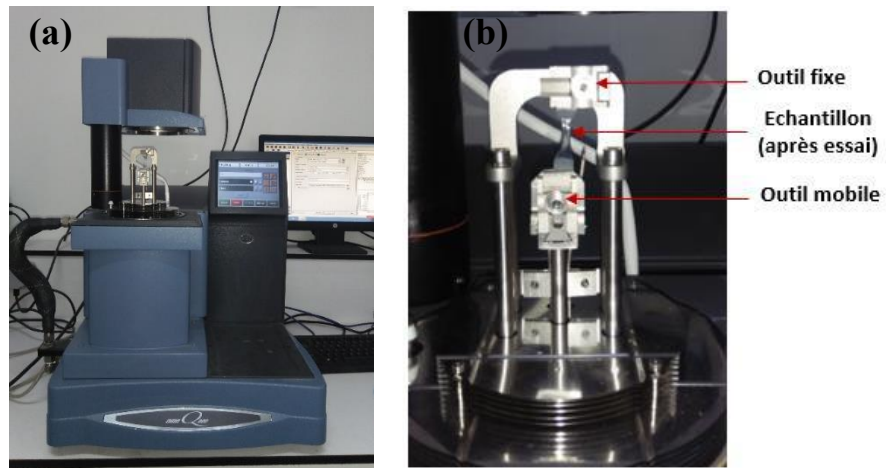


Figure II.8 : (a) Appareil de DMA TA Instruments Q800 ; (b) mors de tension (LRM, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen).

Chapitre III : Résultats et discussion

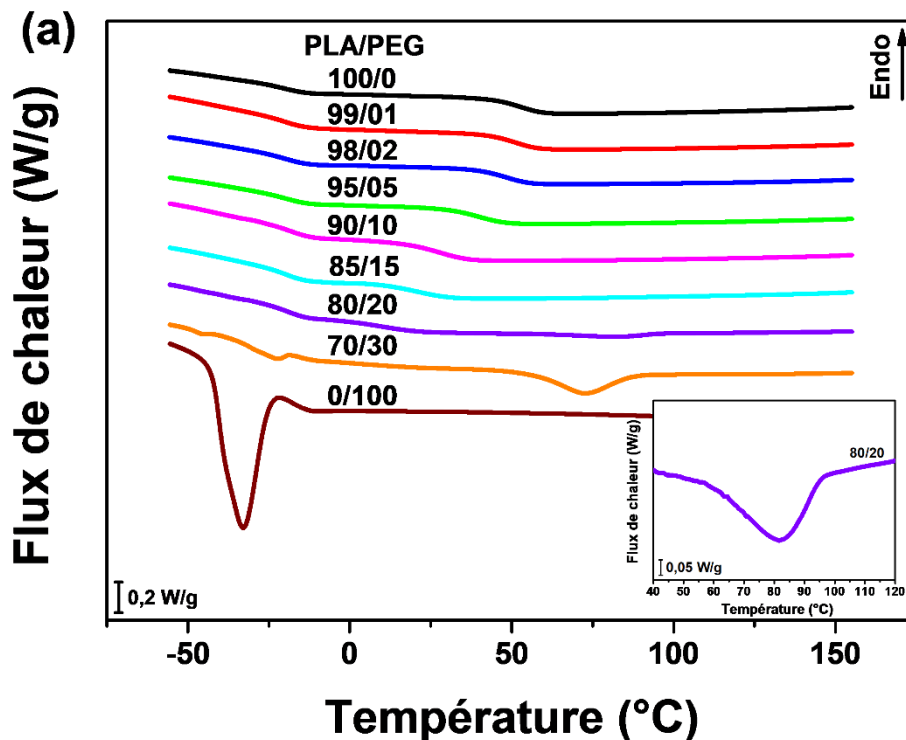
III.1 Plastification

III.1.1 Propriétés thermiques et miscibilité

Le comportement thermique du PLA pur, du PEG pur et de leurs mélanges a été étudié par DSC. Les thermogrammes DSC enregistrés au cours du refroidissement et de la deuxième chauffe sont respectivement représentés sur les Figures III.1a et b. Les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g), de la température de cristallisation à froid (T_{cc}), des températures de fusion (T_{m1} et T_{m2}) ainsi que de l'enthalpie de cristallisation à froid (ΔH_{cc}) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_m), ont été déterminées à partir de la deuxième chauffe et les résultats sont donnés dans le Tableau III.1. Le taux de cristallinité (X_c), calculé en utilisant l'équation (III.1), est également inclus dans le Tableau III.1.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{w_{PLA} \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \quad (III.1)$$

où w_{PLA} est la fraction massique du PLA dans le mélange et ΔH_m^0 représente l'enthalpie de fusion d'un cristal parfait de PLA ($\Delta H_m^0 = 93,1$ J/g d'après Fischer et al. [97]).



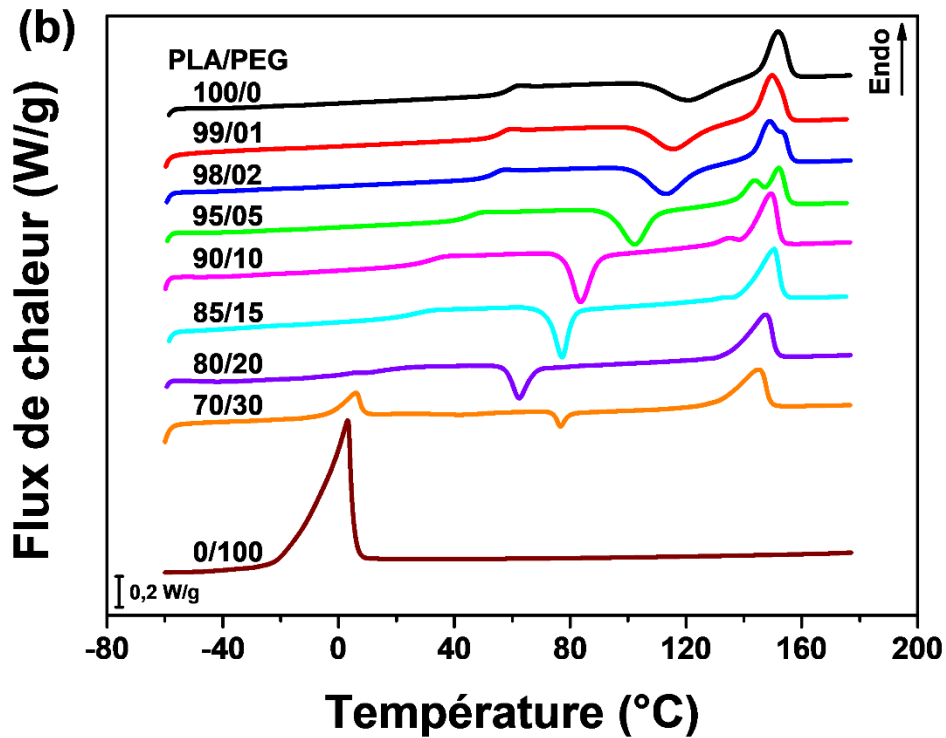


Figure III.1 : Thermogrammes DSC des mélanges PLA/PEG : (a) refroidissement ; (b) deuxième chauffe.

Tableau III.1 : Propriétés thermiques du PLA dans les mélanges PLA/PEG, déterminées à partir des thermogrammes DSC de la deuxième chauffe.

PLA/PEG (% en masse)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
100/0	59,3	121,5	151,9	—	13,19	13,80	14,8
99/01	56,5	116,0	149,8	153,8	14,07	15,16	16,5
98/02	54,2	113,3	148,9	154,0	14,18	16,21	17,8
95/05	45,9	102,3	148,4	152,0	14,78	17,00	19,2
90/10	32,5	83,7	134,3	149,3	15,52	18,52	22,1
85/15	27,0	77,2	132,9	150,5	13,01	17,58	22,2
80/20	16,5	62,3	147,5	—	9,42	17,59	23,6
70/30	—	76,7	145,0	—	2,31	17,02	26,1

Pour le PLA pur et le PLA plastifié avec 1, 2, 5, 10 et 15 % en masse de PEG, aucun pic de cristallisation n'a été détecté lors du refroidissement à partir de l'état fondu (à une vitesse de refroidissement de 20 °C/min), comme le montre la Figure III.1a. En revanche, un faible et large pic de cristallisation de la phase PLA a été observé pour le PLA/PEG-80/20 autour de 82 °C (voir l'agrandissement en bas à gauche de la Figure III.1a), et un pic clair et bien défini pour le PLA/PEG-70/30 à environ 73 °C. Lors du refroidissement, le PEG pur a montré une

forte aptitude à la cristallisation, avec un pic bien marqué à environ $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$. En plus du pic de cristallisation de la phase PLA pour le mélange contenant 30 % en masse de PEG, un petit pic de cristallisation de la phase PEG a été détecté à environ $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, indiquant une séparation de phases à cette concentration. Li et al. [64] ont constaté un comportement similaire pour le PLA plastifié avec du PEG-10 000 ($M_w = 10\ 000\text{ g/mol}$). Ils ont observé des pics de cristallisation de la phase PEG sur les thermogrammes DSC au cours du refroidissement pour des teneurs en plastifiant supérieures à 10 % en masse, suggérant une séparation de phases qui a ensuite été confirmée par microscopie électronique en transmission.

Les thermogrammes de la deuxième chauffe (Figure III.1b) pour les mélanges contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG montrent la cristallisation à froid de la phase PLA au-dessus de la transition vitreuse, puis la fusion des cristaux de PLA à des températures plus élevées (130-160 $^{\circ}\text{C}$). Le PLA plastifié avec 1, 2, 5, 10 et 15 % en masse de PEG présente un double pic de fusion, avec le premier pic (de plus basse température) qui s'estompe progressivement avec l'augmentation de la teneur en plastifiant et le deuxième pic (de plus haute température) devenant dominant. Le premier pic de fusion est associé à la fusion des cristaux ordonnés α développés au cours de la cristallisation à froid en régime non-isotherme, tandis que le deuxième pic de fusion est lié à la fusion de la forme désordonnée α' qui s'est transformée en forme ordonnée α par un processus de recristallisation à l'état fondu [39,91,98]. Ceci indique que l'augmentation de la teneur en plastifiant de 1 à 15 % en masse a entraîné une diminution du rapport de la teneur en cristaux α à la teneur en cristaux α' . Cependant, lorsque la teneur en PEG atteint 20 % en masse et au-delà, un seul pic de fusion est observé, indiquant la formation des cristaux α . Le double pic de fusion a été rapporté pour le PLA plastifié par plusieurs auteurs [54,62,70,99].

Comme le montrent la Figure III.1b et le Tableau III.1, les échantillons de PLA contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG présentent une seule T_g qui diminue avec l'augmentation de la teneur en plastifiant, de $59,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le PLA pur à $16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le PLA/PEG-80/20, ce qui suggère la miscibilité des mélanges. De même, la T_{cc} diminue avec l'augmentation de la teneur en PEG jusqu'à 20 % en masse. Le pic de cristallisation à froid du PLA pur est centré à $121,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, tandis que celui des échantillons plastifiés devient plus net et se déplace vers des températures plus basses. La diminution progressive de la T_{cc} avec l'augmentation de la concentration de PEG, atteignant $62,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour PLA/PEG-80/20, est un signe de miscibilité des systèmes PLA/PEG contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG. Les températures de fusion, en revanche, n'ont pas changé significativement avec l'augmentation la teneur en plastifiant, mais tous les mélanges présentent une valeur de T_{m1} inférieure à celle du PLA pur.

Un petit pic de cristallisation a été observé au cours de la deuxième chauffe pour le mélange contenant 30 % en masse de PEG. En effet, la majorité de la cristallisation s'est produite lors du refroidissement depuis l'état fondu. La T_{cc} de ce mélange n'a pas suivi la même tendance que celle des mélanges PLA/PEG de plus faible teneur en PEG, et a augmenté jusqu'à 76,7 °C. Le thermogramme de la deuxième chauffe montre deux pics endothermiques distincts pour cet échantillon. Ces pics correspondent respectivement à la fusion de la phase PEG et la fusion de la phase PLA, ce qui confirme la séparation de phases du mélange. La T_g , cependant, n'a pas pu être déterminée pour ce mélange en raison du chevauchement de la transition vitreuse de la phase PLA avec la fusion de la phase PEG.

Afin de confirmer la miscibilité des mélanges contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG, l'équation de Fox [100] a été utilisée :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{III.2})$$

où T_g est la température de transition vitreuse d'un mélange miscible, T_{g1} et T_{g2} sont celles des composants du mélange, et w_1 et w_2 sont leurs fractions massiques (avec $w_1 + w_2 = 1$). Les indices 1 et 2 font respectivement référence au PLA et au PEG. T_{g2} du PEG n'a pas pu être déterminée dans le cadre de nos expériences de DSC ; cependant, une valeur de -78 °C a été rapportée pour le PEG-400 dans la littérature [101]. La Figure III.2a montre l'application de l'équation de Fox aux températures de transition vitreuse mesurées par DSC pour les mélanges PLA/PEG. L'équation de Fox a été construite en utilisant la T_g mesurée du PLA ($T_{g1} = 59,3$ °C) et la T_g rapportée dans la littérature pour le PEG 400 ($T_{g2} = -78$ °C). Les températures de transition vitreuse mesurées sont bien conformes à l'équation de Fox, indiquant que les mélanges PLA/PEG considérés dans cette étude sont miscibles jusqu'à au moins 20 % en masse de PEG.

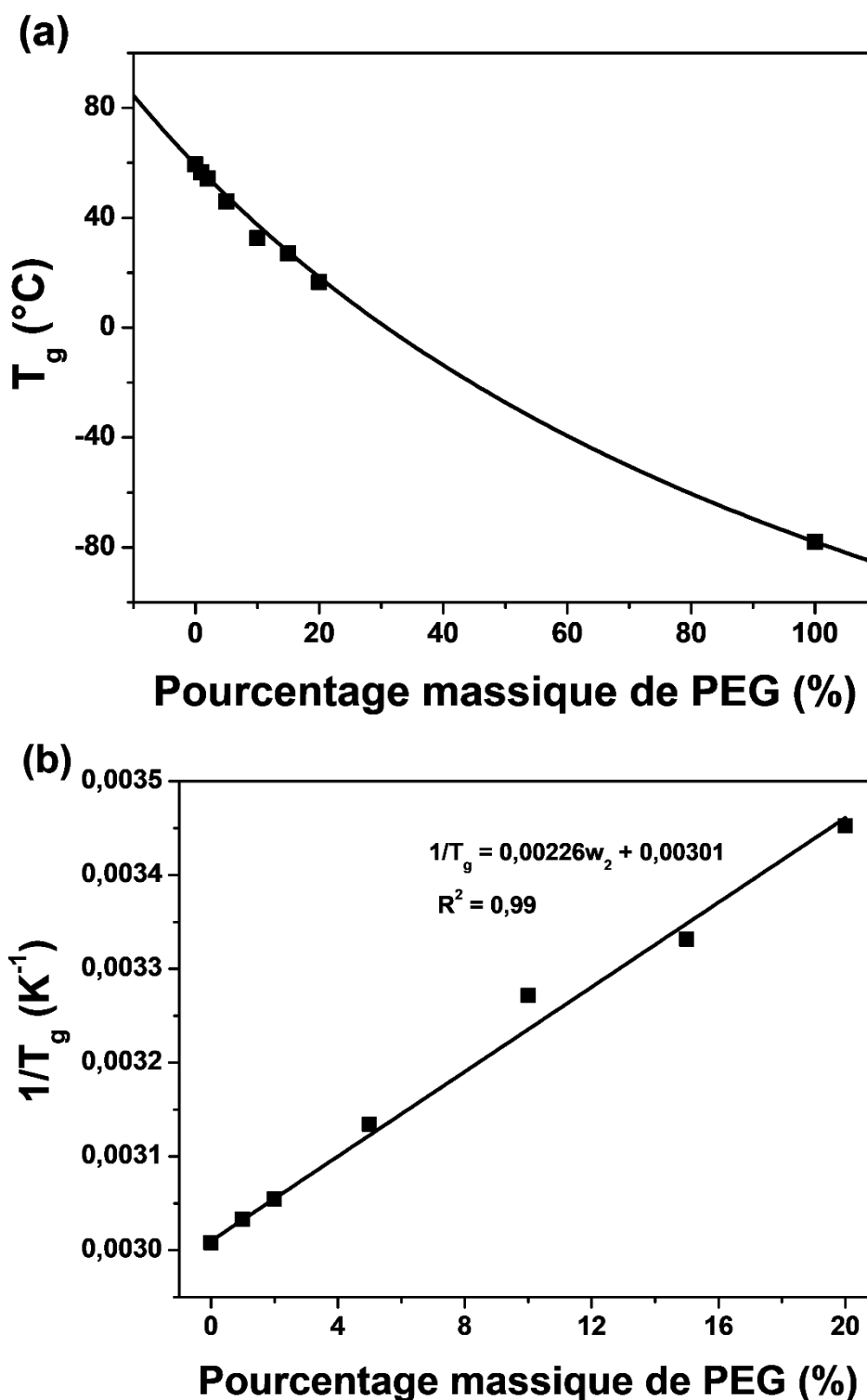


Figure III.2 : (a) Température de transition vitreuse des mélanges PLA/PEG : données expérimentales (symboles) et équation de Fox (ligne continue). (b) Inverse de la température de transition vitreuse des mélanges PLA/PEG, la ligne continue représente la courbe de régression linéaire.

La miscibilité peut être examinée sans avoir besoin de la T_g du PEG. En fait, l'équation de Fox peut être réécrite comme suit :

$$\frac{1}{T_g} = \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}} \right) w_2 + \frac{1}{T_{g1}} \quad (\text{III.3})$$

L'équation (III.3) indique une relation linéaire entre $1/T_g$ et w_2 . La miscibilité est ainsi vérifiée lorsque les inverses des températures de transition vitreuse mesurées varient linéairement avec la teneur en plastifiant. La Figure III.2b montre une bonne linéarité entre l'inverse de T_g et la teneur en PEG ($R^2 = 0,99$), confirmant la miscibilité des mélanges dans la plage de concentration de 1 à 20 % en masse de PEG. De plus, la T_g du PEG a pu être facilement estimée à partir de la pente de la courbe de régression linéaire et la valeur trouvée est de $-83,4$ °C, légèrement inférieure à la valeur expérimentale (-78 °C) rapportée dans la littérature.

Le taux de cristallinité (X_c), calculé suivant l'équation (III.1), augmente avec l'augmentation de la teneur en PEG, comme le montre la Figure III.3. Le plastifiant a amélioré la capacité de cristallisation du PLA en augmentant la mobilité des chaînes du polymère. Dans la plage de concentration de 1 à 15 % en masse de plastifiant, une augmentation significative de X_c est observée, de 14,8 % pour le PLA pur à 22,2 % pour le PLA/PEG-90/15. Un point d'inflexion est détecté à 15 % en masse de PEG, et pour des teneurs plus élevées en PEG, X_c continue d'augmenter jusqu'à atteindre 26,1 % pour le PLA/PEG-70/30. L'augmentation de la cristallinité dans la plage de concentration de 1 à 15 % en masse de PEG s'est accompagnée d'une diminution du rapport de la teneur en cristaux α à la teneur en cristaux α' , mais en dehors de cette plage seuls les cristaux α se sont développés.

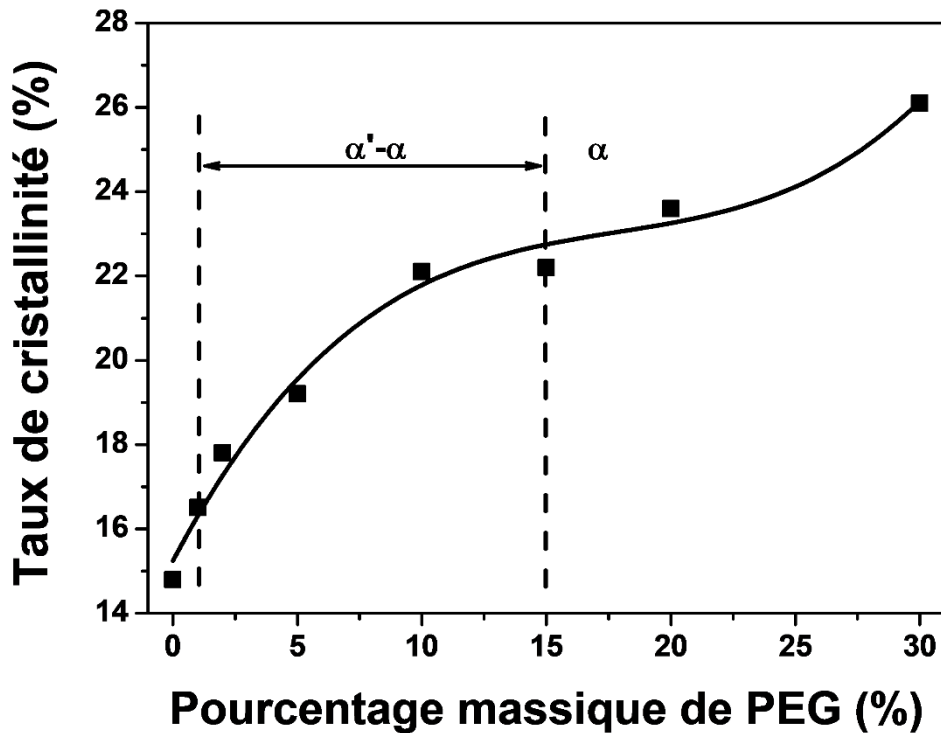


Figure III.3 : Taux de cristallinité des mélanges PLA/PEG en fonction de la teneur en PEG.

La diminution de T_g et de T_{cc} parallèlement à l'augmentation de X_c avec l'augmentation de la teneur en plastifiant sont dues à l'amélioration de la mobilité moléculaire du PLA résultant de l'effet lubrifiant du PEG. Les molécules du PEG se diffusent dans la matrice PLA en pénétrant entre les chaînes polymériques. Ainsi le volume libre augmente et les interactions intermoléculaires diminuent, impliquant une amélioration de la mobilité des chaînes à des températures relativement basses [102,103].

III.1.2 Cinétique de cristallisation non-isotherme

La cristallisation est une transition de phase du premier ordre, dans laquelle la phase cristalline est formée à partir de l'état amorphe. L'enthalpie de cristallisation peut être déterminée en mesurant l'aire du pic exothermique résultant du processus de cristallisation. La cristallinité relative (X_T) s'exprime en fonction de la température selon l'équation suivante [104] :

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_{cc}}{dt}\right) dt}{\Delta H_{cc}} \quad (\text{III.4})$$

où T_0 est la température de début de cristallisation, T représente une température pendant le processus de cristallisation, dH_{cc} correspond à l'enthalpie de cristallisation libérée pendant une

plage de température infinitésimale dt , et ΔH_c représente la chaleur globale libérée pendant le processus de cristallisation.

En supposant que le décalage thermique entre l'échantillon et le four soit minimisé, la relation entre le temps de cristallisation t et la température de l'échantillon T peut être formulée comme suit [105] :

$$t = \frac{T - T_0}{\phi} \quad (\text{III.5})$$

où ϕ représente la vitesse de chauffage.

La Figure III.4 montre l'évolution de la cristallinité relative en fonction du temps de cristallisation pour les mélanges PLA/PEG cristallisés à froid en mode non isotherme à une vitesse de chauffage de 10 °C/min, pour des teneurs en plastifiant allant de 0 à 15 % en masse. Toutes les courbes ont une forme sigmoïdale. Le plateau au début de la cristallisation reflète la période d'induction pendant laquelle les noyaux se forment. La nucléation est suivie de la croissance des cristaux, qui est indiquée par la partie ascendante des courbes. Au stade final de la cristallisation, la déviation des courbes indique la cristallisation secondaire associée à l'empiètement des sphérolites. La vitesse de cristallisation diminue à ce stade, mais la cristallinité continue d'augmenter lentement jusqu'à la fin du processus de cristallisation [106,107].

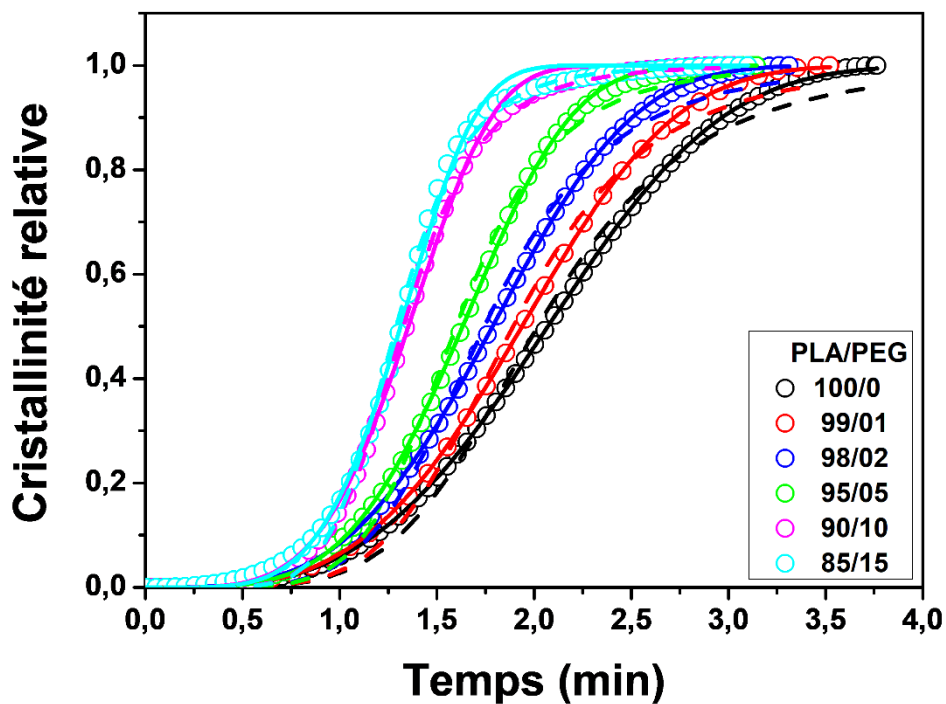


Figure III.4 : Cristallinité relative en fonction du temps pour les mélanges PLA/PEG cristallisés à une vitesse de chauffage de 10 °C/min : données expérimentales (symboles), modèle d'Avrami (traits pleins) et modèle de Tobin (tirets).

Plusieurs modèles ont été proposés dans la littérature pour décrire quantitativement la cinétique de cristallisation, l'approche la plus courante étant celle d'Avrami [108,109] :

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.6})$$

où X_t représente la cristallinité relative en fonction du temps t , k est la constante de vitesse de cristallisation d'Avrami, et n représente l'exposant d'Avrami qui dépend du type de nucléation (ou germination) et de la géométrie de croissance des structures cristallines.

Le modèle d'Avrami a été proposé pour les processus isothermes. Dans les conditions non isothermes, le paramètre k doit être corrigé de manière adéquate car la température change constamment pendant les mesures, affectant à la fois la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance des sphérolites qui dépendent de la température [110]. En supposant une vitesse de chauffage constante (ϕ), Jeziorny [111] a proposé une correction pour la constante de vitesse de cristallisation k comme suit :

$$\log k_c = \frac{\log k}{\phi} \quad (\text{III.7})$$

où k_c est la constante de vitesse de cristallisation corrigée.

Les paramètres n et k du modèle d'Avrami ont été obtenus en ajustant l'équation (6) aux données expérimentales de X_t , comme le montre la Figure III.4. Le modèle d'Avrami offre une description appropriée de la cristallisation non isotherme pour les échantillons étudiés. Cependant, des écarts mineurs sont observés vers la fin du processus de cristallisation ($X_t > 9$) car le modèle d'Avrami ne prend pas en compte le phénomène de cristallisation secondaire [110].

Les valeurs des paramètres cinétiques n , k et k_c ainsi que celles du paramètre R^2 sont répertoriées dans le Tableau III.2. Le paramètre n augmente avec l'augmentation de la teneur en plastifiant, ce qui indique que l'ajout de PEG a influencé les mécanismes de nucléation et de croissance des cristaux de PLA. Le paramètre n varie de 3,34 à 4,73, suggérant une croissance sphérolitique tridimensionnelle avec une nucléation sporadique ou une combinaison de nucléation sporadique et de nucléation instantanée [32]. La nucléation est dite sporadique lorsque les germes potentiels sont activés tout au long de la cristallisation et elle est dite instantanée lorsque les germes sont activés dès le début de la cristallisation [112]. Le paramètre k_c augmente également avec l'augmentation de la teneur en plastifiant, indiquant que la cristallisation du PLA a été accélérée par l'ajout de PEG. Cet effet a été également constaté pour le PLA plastifié avec l'huile de jojoba [110] et le PLA plastifié avec l'amidon thermoplastique [113]. Le plastifiant améliore la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce

qui permet d'améliorer la vitesse de cristallisation en réduisant l'énergie requise pour le repliement des chaînes pendant la cristallisation.

Tableau III.2 : Paramètres cinétiques de la cristallisation non isotherme des mélanges PLA/PEG à partir du modèle d'Avrami.

PLA/PEG (% en masse)	n	k	k_c	$t_{1/2}$ (min)	R^2
100/0	3,34	0,061	0,756	2,071	0,9999
99/01	3,54	0,067	0,763	1,938	0,9999
98/02	3,55	0,088	0,784	1,786	0,9999
95/05	4,12	0,092	0,788	1,633	0,9997
90/10	4,40	0,183	0,844	1,354	0,9987
85/15	4,73	0,192	0,848	1,312	0,9983

Un autre paramètre cinétique important : le temps de demi-cristallisation ($t_{1/2}$), défini comme le temps nécessaire pour atteindre la moitié du taux de cristallinité maximal ($X_t = 0,5$), peut être calculé à partir des paramètres d'Avrami comme suit :

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad (\text{III.8})$$

Les valeurs obtenues de $t_{1/2}$ diminuent en augmentant la concentration en plastifiant, comme le montre le Tableau III.2. Ceci indique une augmentation de la vitesse de cristallisation avec l'augmentation de la teneur en plastifiant.

Dans le modèle d'Avrami, le processus de cristallisation secondaire a été négligé pour des raisons de simplicité. Une théorie de la cinétique de transformation de phase qui prend en considération l'effet de l'empiètement des sphérolites a été proposée par Tobin [114–116]. Selon cette approche, la cristallinité relative en fonction du temps peut être exprimée comme suit :

$$X_t = \frac{(ht)^m}{1 + (ht)^m} \quad (\text{III.9})$$

où h est la constante de vitesse de cristallisation de Tobin et m représente l'exposant de Tobin. Les paramètres m et h du modèle de Tobin ont été obtenus en ajustant l'équation (9) aux données expérimentales de X_t , comme le montre la Figure III.4. Les valeurs de ces paramètres ainsi que celles du paramètre R^2 sont données dans le Tableau III.3

Tableau III.3 : Paramètres cinétiques de la cristallisation non isotherme des mélanges PLA/PEG à partir du modèle de Tobin.

PLA/PEG (% en masse)	m	h	R^2
100/0	5,06	0,495	0,9949
99/01	5,38	0,528	0,9957
98/02	5,42	0,573	0,9959
95/05	6,26	0,625	0,9971
90/10	6,61	0,753	0,9993
85/15	7,04	0,775	0,9982

L'exposant de Tobin m et la constante de vitesse de cristallisation de Tobin h montrent, respectivement, les mêmes tendances que celles de l'exposant d'Avrami n et la constante de vitesse de cristallisation d'Avrami k . On note que les valeurs de m et de h sont, respectivement, supérieures à celles de n et de k pour la même composition.

III.1.3 Comportement mécanique dynamique

Les Figures III.5 et 6 illustrent, respectivement, la dépendance en température du module de conservation (E') et du facteur de perte ($\tan \delta$) pour les échantillons PLA/PEG trempés depuis l'état fondu. A basses températures, E' présente un plateau vitreux (de module E_g), caractérisant l'état vitreux rigide. Avec l'augmentation de la température, E' diminue dans la région de la transition vitreuse. La chute de E' est décalée vers les basses températures en augmentant la teneur en PEG. Les mélanges contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG expriment une diminution significative de E' (deux à trois ordres de grandeur) jusqu'à une valeur minimale E'_{\min} , suivie d'une forte augmentation due à la cristallisation à froid. Après la transition vitreuse, les chaînes polymériques deviennent suffisamment mobiles pour former des régions cristallines, ce qui est facilité par une vitesse de chauffage lente (3 °C/min) couplée à une sollicitation sinusoïdale. La température à laquelle E' commence à augmenter est considérée comme la température de début de cristallisation (T_{cc}). La diminution significative de E' dans la région de la transition vitreuse suivie de l'augmentation brusque résultant de la cristallisation à froid pour les compositions contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG, indique l'état amorphe de ces matériaux avant l'analyse. Le mélange contenant 30 % en masse de PEG présente une diminution réduite de E' dans la région de la transition vitreuse, suivie d'une légère augmentation. Cela suggère que la majeure partie de la cristallisation s'est déjà produite avant l'analyse et que l'échantillon n'était pas amorphe. La cristallisation provoque une rigidification

des chaînes macromoléculaires, entraînant une augmentation de E' jusqu'à un plateau caoutchoutique (de module E_N), qui caractérise l'état élastique caoutchoutique. La valeur du module au plateau caoutchoutique ainsi que l'étendue du plateau varient en fonction de la teneur en PEG. Vers les hautes températures, E' chute lorsque les matériaux commencent à s'écouler en raison de la fusion des cristaux.

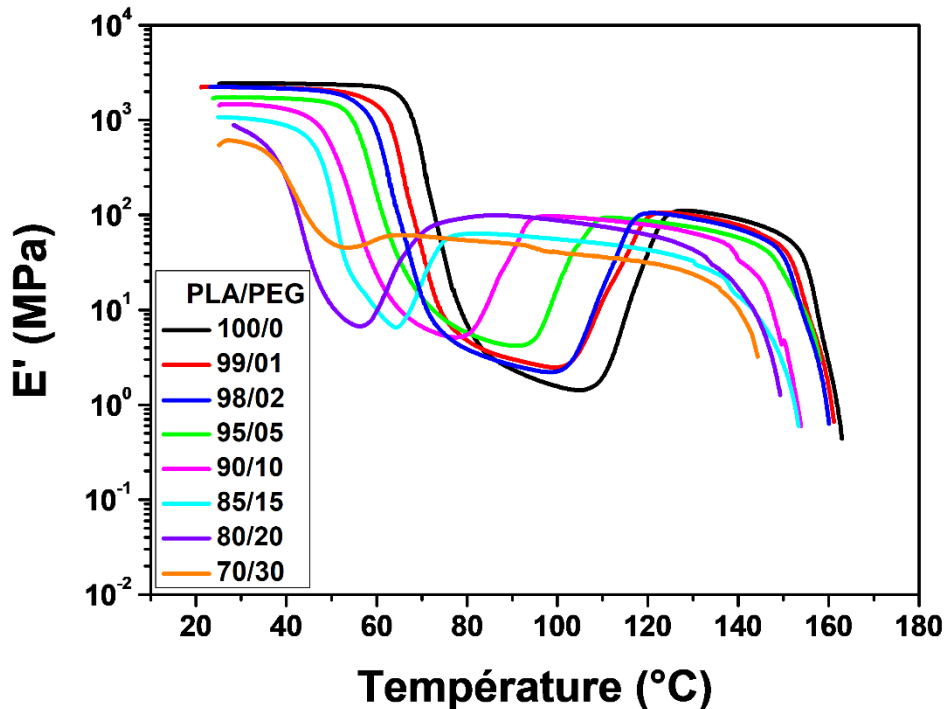


Figure III.5 : Module de conservation des mélanges PLA/PEG.

L'effet notable qui découle des courbes de E' en fonction de la température est l'extension du plateau caoutchoutique avec l'augmentation de la concentration en PEG. En effet, l'état élastique caoutchoutique est atteint à des températures plus basses en augmentant la teneur en plastifiant. Un autre effet significatif est la réduction de l'aire du creux formé dans les régions de la transition vitreuse et de la cristallisation à froid (par la diminution puis l'augmentation de E'), avec l'augmentation de la teneur en PEG. De plus, le creux se déplace vers les basses températures avec une diminution de T_{cc} , ce qui est attribué à l'amélioration de la mobilité moléculaire. Kang et al. [78] ont rapporté un comportement similaire pour le PLA plastifié avec le cardanol (CD). Ils ont observé qu'en augmentant la teneur en CD jusqu'à 15 % en masse, E' à l'état vitreux diminue progressivement et la température à laquelle E' commence à augmenter après la transition vitreuse se décale vers des températures plus basses, indiquant que l'introduction du CD améliore la capacité de cristallisation à froid du PLA.

Les thermogrammes de la Figure III.6 illustrent le processus de relaxation α , associé à la transition vitreuse, pour les films de PLA pur et plastifié. La température de transition vitreuse

(T_α), déterminée au maximum du pic de $\tan \delta$, diminue avec l'augmentation de la concentration en plastifiant. De plus, l'incorporation du PEG a entraîné des pics de plus faible intensité. Le PLA/PEG-70/30 présente un pic large et de très faible intensité, en raison de sa cristallisation avant analyse. Les courbes de $\tan \delta$ présentent également des bosses après les pics de transition vitreuse (pour les faibles teneurs en PEG) ou des épaulements sur le côté inférieur des pics (pour des teneurs élevées en PEG), qui sont associés au processus de cristallisation à froid.

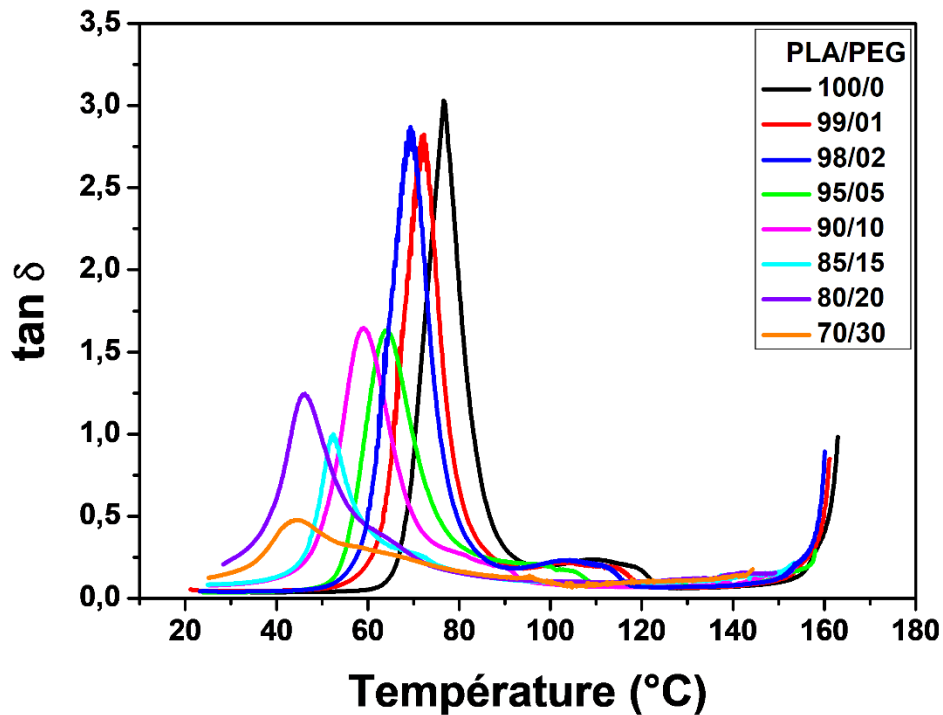


Figure III.6 : Facteur de perte des mélanges PLA/PEG.

Le Tableau III.3 rapporte les principales propriétés thermomécaniques résultant des thermogrammes DMA présentés sur les Figures 5 et 6, incluant le module au plateau vitreux (E_g), le module au plateau caoutchoutique (E_N), la température de transition vitreuse (T_α), la température de début de cristallisation (T_{cc}), et l'étendue en température du plateau caoutchoutique (ΔT_N).

Tableau III.4 : Propriétés thermomécaniques des mélanges PLA/PEG.

PLA/PEG (% en masse)	E_g (MPa)	E'_{\min} (MPa)	E_N (MPa)	ΔT_N (°C)	T_α (°C)	$T_{cc'}$ (°C)
100/0	2428	1,4	107	22,2	76,8	105,0
99/01	2230	2,5	103	25,8	71,8	99,6
98/02	2239	2,2	101	27,0	69,4	98,9
95/05	1727	4,2	92	32,8	64,2	91,2
90/10	1470	5,1	90	41,2	59,1	77,7
85/15	1074	6,5	76	49,8	52,4	64,3
80/20	890	6,7	87	54,5	45,9	56,5
70/30	611	45,3	58	68,2	44,3	53,5

La Figure III.7 montre l'effet de la teneur en PEG sur E_g , E_N et ΔT_N . Avec l'augmentation de la concentration en PEG, E_g diminuait de 2428 MPa pour le PLA pur à 611 MPa pour le PLA/PEG-70/30, indiquant une réduction de la rigidité des mélanges. Les valeurs de E_N sont relativement faibles et diminuent légèrement de 107 MPa pour le PLA pur à 58 MPa pour le PLA/PEG-70/30 avec l'ajout de PEG. La rigidité des matériaux au plateau caoutchoutique est associée aux cristallites, qui se comportent comme des nœuds de réticulation. En parallèle, ΔT_N augmente considérablement de 22,2 °C pour le PLA pur à 68,2 °C pour le PLA/PEG-70/30 en raison du décalage de $T_{cc'}$ vers les basses températures avec l'augmentation de la teneur en PEG.

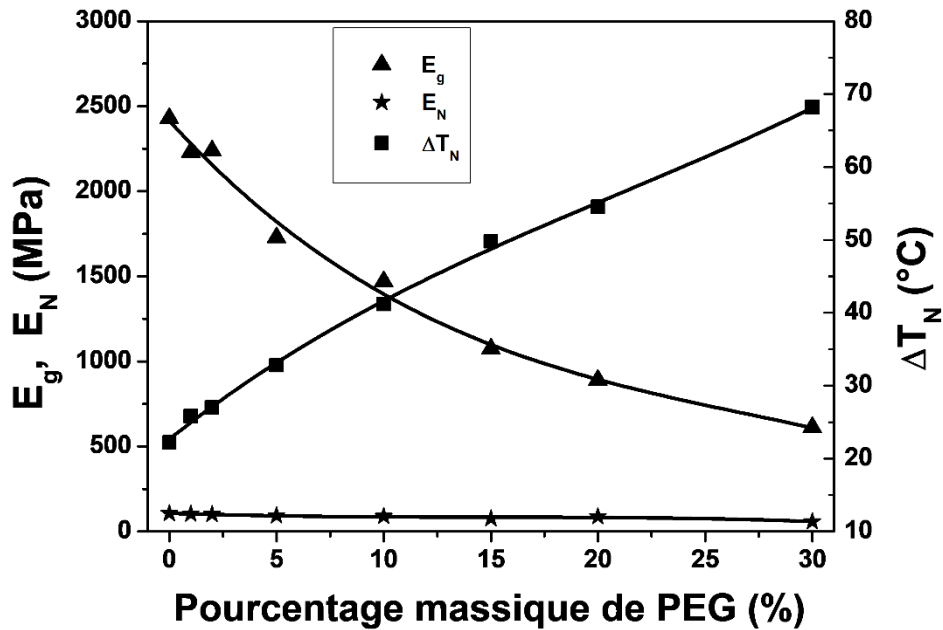


Figure III.7 : Module au plateau vitreux (E_g), module au plateau caoutchoutique (E_N) et étendue en température du plateau caoutchoutique (ΔT_N) pour les mélanges PLA/PEG.

La Figure III.8 montre qu'avec l'augmentation de la concentration en plastifiant, T_α et T_{cc} diminuent de manière monotone jusqu'à atteindre un plateau vers 20 % en masse de PEG. Cela indique une séparation de phases dans le mélange contenant 30 % en masse de PEG, ce qui a déjà été révélé par la présence de deux pics de fusion dans le thermogramme DSC correspondant à ce mélange. T_α et T_{cc} présentent des tendances similaires à celles de T_g et T_{cc} , déterminées par la technique DSC (Tableau III.1), mais avec des valeurs de T_α supérieures d'environ 15 °C à celles de T_g . Selon Averous et al. [117], la différence entre les températures correspondant aux transitions observées par DMA et DSC est attribuée à la fréquence de la méthode d'analyse.

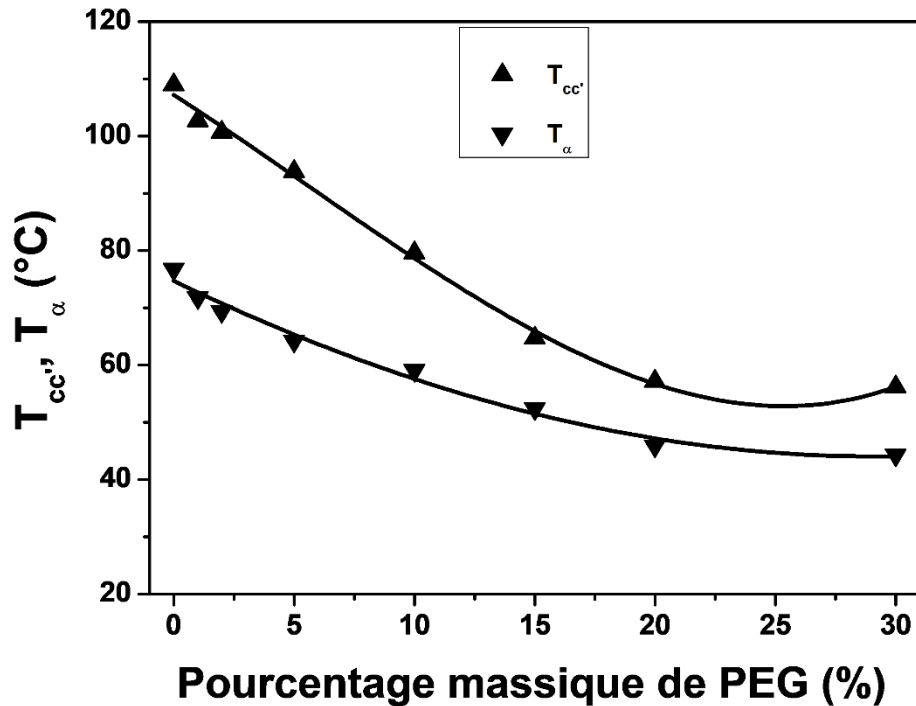


Figure III.8 : Température de transition vitreuse (T_g) et température de début de cristallisation (T_{cc}) pour les mélanges PLA/PEG.

III.1.4 Propriétés rhéologiques

La viscosité à l'état fondu des polymères est très sensible aux changements dans la structure des chaînes macromoléculaires. L'ajout d'un plastifiant entraîne une augmentation du volume libre du polymère et une amélioration de la mobilité des chaînes. Ainsi, les mesures rhéologiques présentent un intérêt à la fois pratique et fondamental dans cette étude.

Dans un premier temps, pour déterminer le domaine de la viscoélasticité linéaire des systèmes étudiés, des balayages en déformation de 0,1 à 100 % ont été effectués à une température de 180 °C et une fréquence de 10 rad/s. Dans ce domaine, les modules dynamiques ne dépendent pas de la déformation mais uniquement de la fréquence et de la température. Les Figures III.8a et b montrent, respectivement, l'évolution du module de conservation (G') et du module de perte (G'') pour les mélanges PLA/PEG en fonction de la déformation imposée par le rhéomètre. On peut voir que les modules sont indépendants de la déformation, indiquant que le domaine de la viscoélasticité linéaire des différents échantillons s'étend sur toute la gamme de déformation étudiée. Une amplitude de la déformation de 5 % a été choisie pour tous les mélanges dans la suite de l'étude rhéologique, afin de s'assurer de rester dans le domaine de la viscoélasticité linéaire tout en garantissant un couple suffisant pour des mesures fiables.

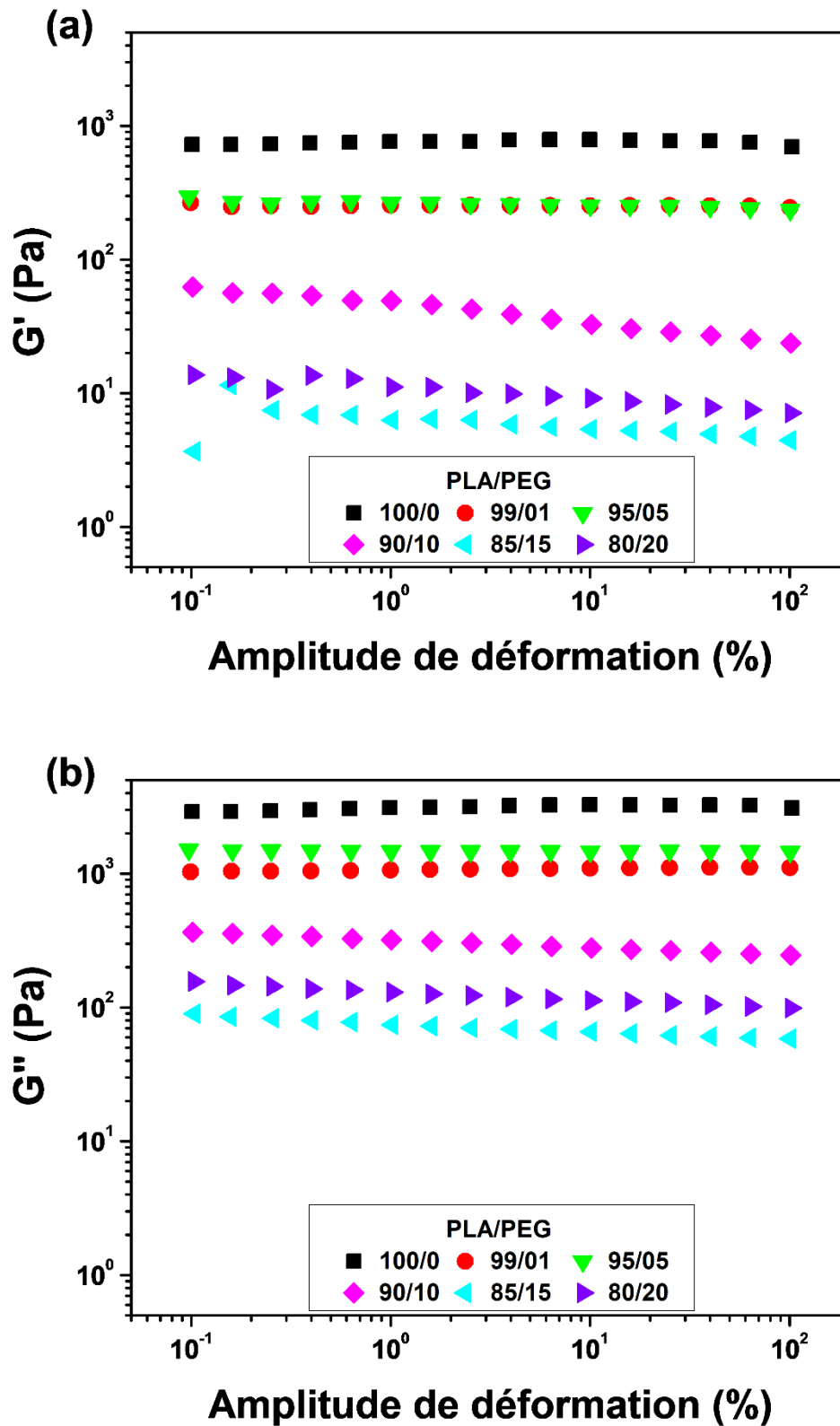


Figure III.9 : (a) Module de conservation ; (b) module de perte en fonction de la déformation pour les mélanges PLA/PEG.

Afin de déterminer la stabilité thermique des mélanges PLA/PEG, des balayages en temps ont été réalisés à une température de 180 °C, une déformation de 5 % et une fréquence angulaire de 10 rad/s. La Figure III.10a montre l'évolution de la viscosité complexe de différents

mélanges PLA/PEG en fonction du temps pour une durée de 1h. Contrairement au PLA pur qui présente une bonne stabilité thermique, les échantillons plastifiés montrent une chute de viscosité au cours du temps. Néanmoins, la viscosité des échantillons plastifiés reste relativement stable pendant 10 min (Figure III.10b), temps largement suffisant pour effectuer des balayages en fréquence (de 600 à 0,1 rad/s).

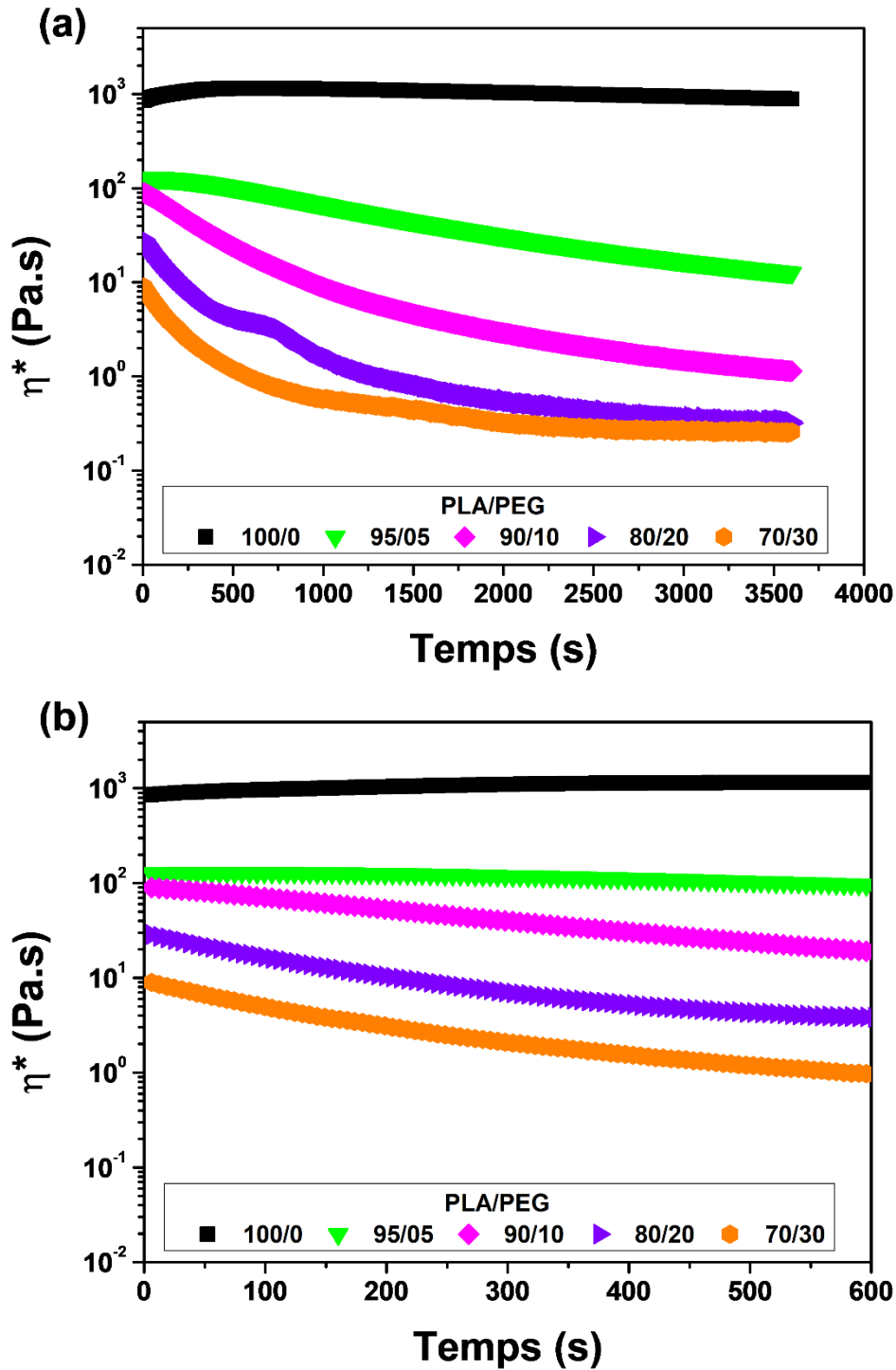


Figure III.10 : Viscosité complexe des mélanges PLA/PEG en fonction du temps pour (a) 1 h et (b) 10 min.

En dernier lieu, des balayages en fréquence ont été effectués sur les mélanges PLA/PEG à une température de 180°C et une déformation de 5 %, sur une plage de fréquence allant de 600 à 0,1 rad/s. La Figure III.11 illustre les variations du module de conservation (G') des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire. Pour toutes les compositions, G' augmente avec l'augmentation de la fréquence angulaire, mais diminue avec l'augmentation de la teneur en PEG. La diminution de G' avec l'augmentation de la teneur en PEG est due à une diminution des enchevêtrements moléculaires. Pour les mélanges contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG, les courbes de G' sont parallèles au-delà de $\omega \approx 2$ rad/s. En dessous de $\omega \approx 2$ rad/s, un abaissement des pentes est observé en raison du ré-enchevêtrement des chaînes moléculaires, entraînant une augmentation de l'élasticité. Pour le PLA/PEG-70/30, un changement significatif de la pente se produit autour de $\omega \approx 30$ rad/s, en raison d'un taux de ré-enchevêtrement élevé, qui peut être attribué à la séparation de phases de ce mélange.

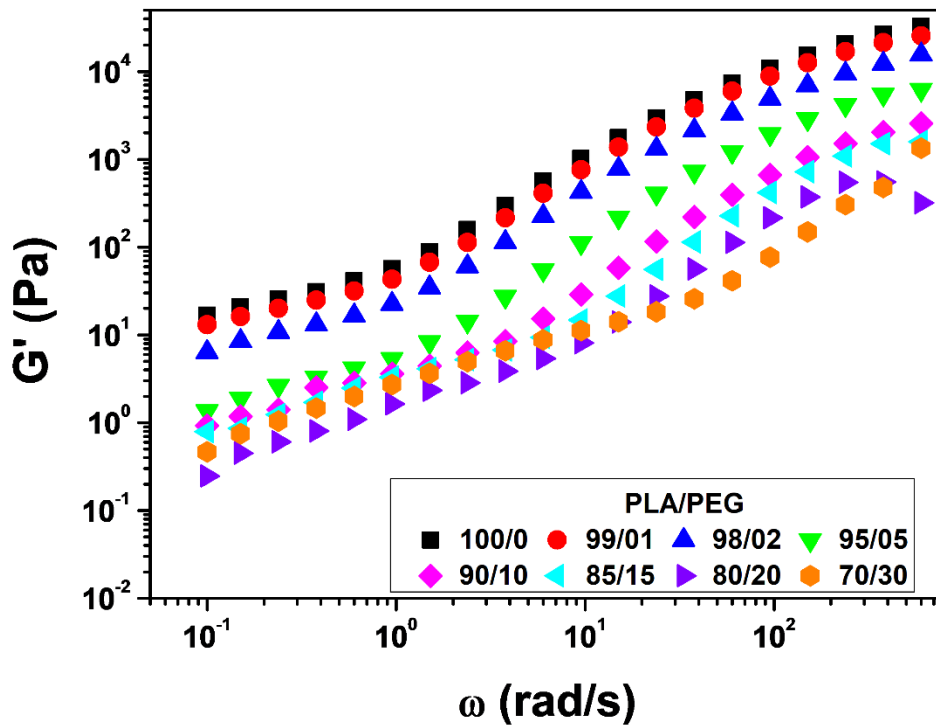


Figure III.11 : Module de conservation des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C.

La Figure III.12 montre les courbes du module de perte (G'') pour les mélanges PLA/PEG. G'' augmente linéairement avec l'augmentation de la fréquence angulaire, pour tous les échantillons, mais diminue avec l'augmentation de la teneur en PEG.

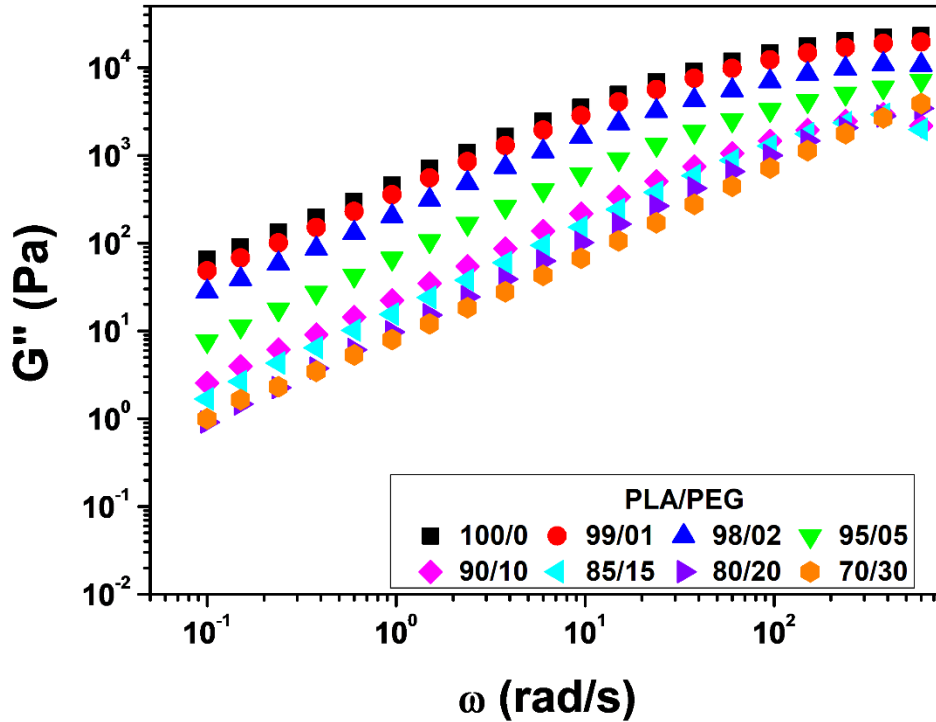


Figure III.12 : Module de perte des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C.

La Figure III.13 illustre l'évolution de la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence angulaire pour les mélanges PLA/PEG. On constate une diminution de la viscosité avec l'augmentation de la teneur en PEG. Les échantillons contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG présentent un plateau newtonien, suivi d'un comportement rhéofluidifiant au-delà de $\omega \approx 30$ rad/s. Le PLA pur et le PLA plastifié avec 1 et 2 % en masse de PEG présentent une légère augmentation de la viscosité avec la diminution de la fréquence angulaire en dessous de $\omega \approx 1$ rad/s. Ce comportement est décrit en utilisant le modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil [118,119], exprimé par l'équation suivante :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\omega} + \eta_0^* [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (\text{III.10})$$

où σ_0 est la contrainte seuil d'écoulement, η_0^* la viscosité complexe au plateau newtonien, λ le temps de relaxation qui correspond à la fréquence du début du comportement rhéofluidifiant, a le paramètre d'ajustement de Carreau-Yasuda qui indique la largeur de la région de transition entre le comportement newtonien et le comportement rhéofluidifiant, et n l'indice de pseudoplasticité.

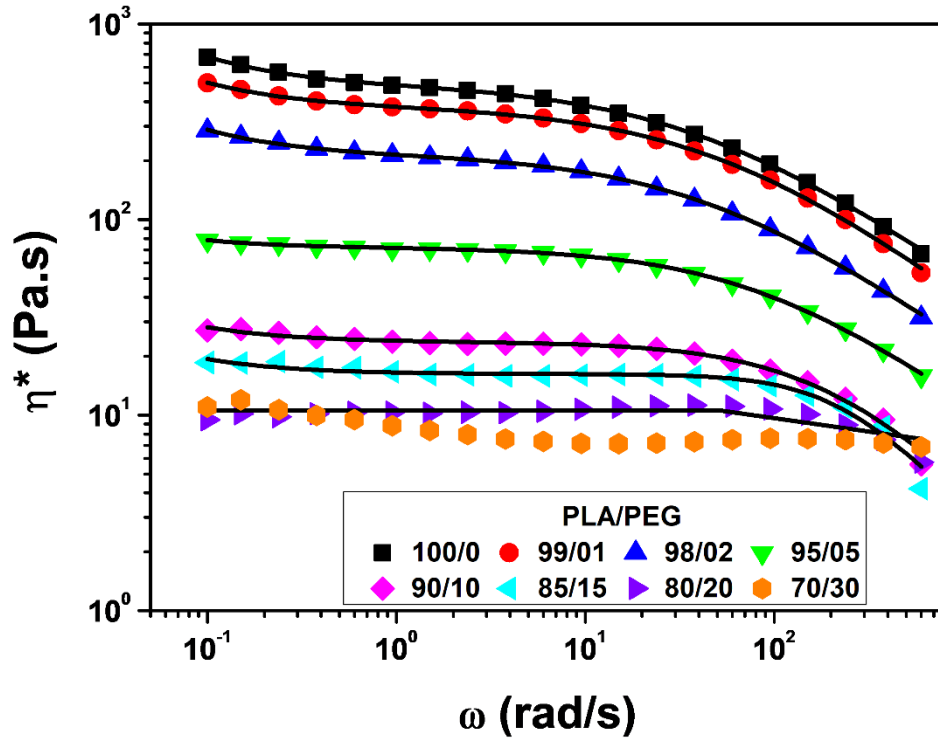


Figure III.13 : Viscosité complexe des mélanges PLA/PEG en fonction de la fréquence angulaire à 180 °C : données expérimentales (symboles) et modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil (traits pleins).

Les valeurs des paramètres du modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil ainsi que celles du paramètre R^2 sont rassemblées dans le Tableau III.4. Le modèle permet d'ajuster correctement le viscosité complexe des mélanges PLA/PEG contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG.

Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil.

PLA/PEG (% en masse)	σ_0 (Pa)	η_0^* (Pa.s)	λ (s)	n	a	R^2
100/0	19,5	490	0,0251	0,31983	0,786	0,9995
99/01	12,5	379	0,0186	0,26112	0,798	0,9997
98/02	7,5	214	0,0233	0,32032	0,832	0,9995
95/05	0,7	71	0,0123	0,31301	0,919	0,9995
90/10	0,5	23	0,0046	$3,1 \times 10^{-14}$	1,069	0,9909
85/15	0,3	16	0,0045	$2,9 \times 10^{-14}$	1,763	0,9676
80/20	0	10	0,0054	$5,0 \times 10^{-1}$	4,893	0,8649

L'effet plastifiant du PEG est mis en évidence par une diminution significative de η_0^* , de 490 à 10 Pa.s, de σ_0 , de 19,5 à 0 Pa, et de λ , de 0,0251 à 0,0045 s.

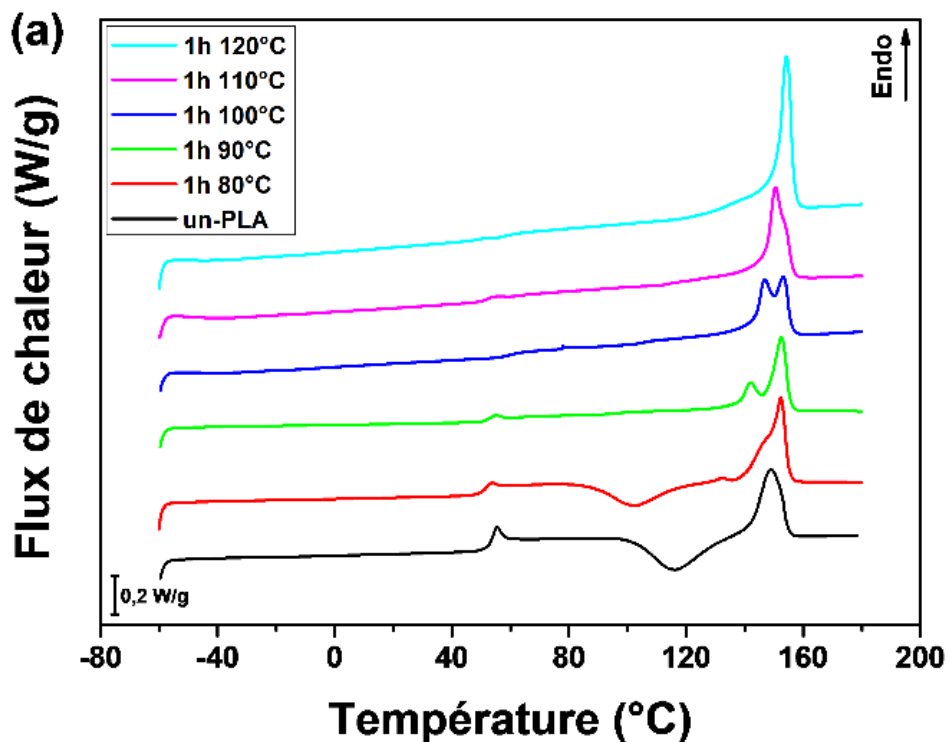
Le PLA/PEG-70/30 présente deux temps de relaxation : le premier entre $\omega \approx 0,1$ et $\omega \approx 9,5$ rad/s avec un temps de relaxation $\lambda_1 \approx 2,6420$ s, et le second entre $\omega \approx 9,5$ et $\omega \approx 230$ rad/s avec un temps de relaxation $\lambda_2 \approx 0,0042$ s. La manifestation de deux processus de relaxation distincts confirme la séparation de phases de ce mélange, déjà démontrée par DSC.

III.2 Recuit

III.2.1 Propriétés thermiques et structure cristalline

Les propriétés thermiques et la structure cristalline des échantillons de PLA et de PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures $T_a = 80-120$ °C pendant des temps $t_a = 1$ et 24 h, ont été étudiées par DSC. Les Figures III.14 et 15 montrent les thermogrammes DSC obtenus lors de la première chauffe pour les échantillons a-PLA et a-PLA/PEG-90/10. Les caractéristiques thermiques déterminées à partir des thermogrammes DSC sont données dans les Tableaux III.5 et 6. Ces tableaux incluent également le taux de cristallinité (X'_c), calculé selon de l'équation suivante :

$$X'_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w_{PLA} \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \quad (III.11)$$



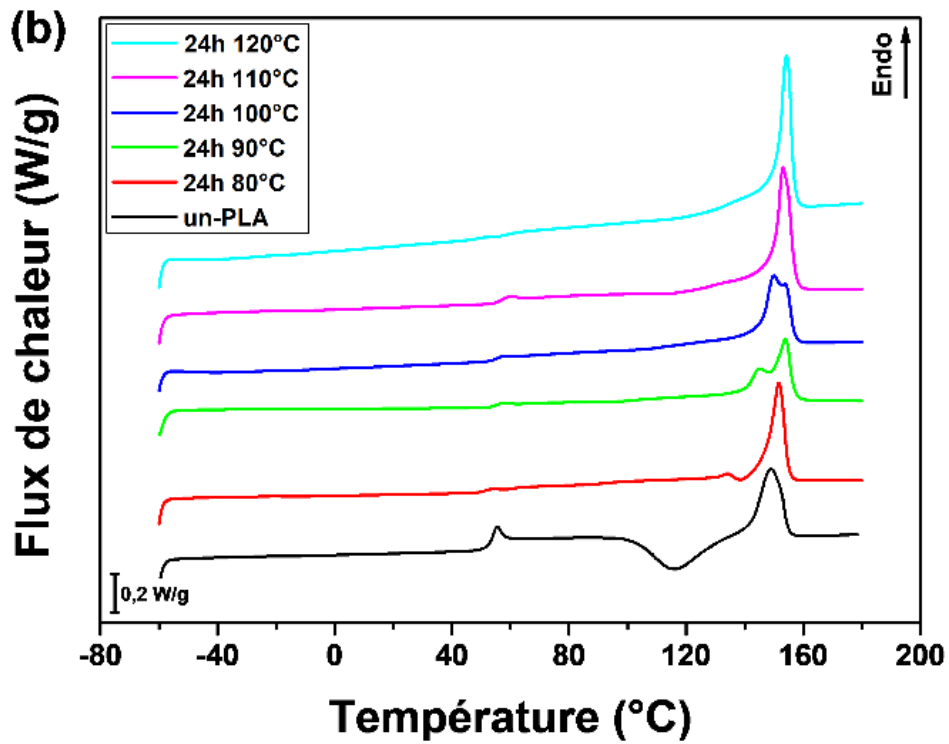
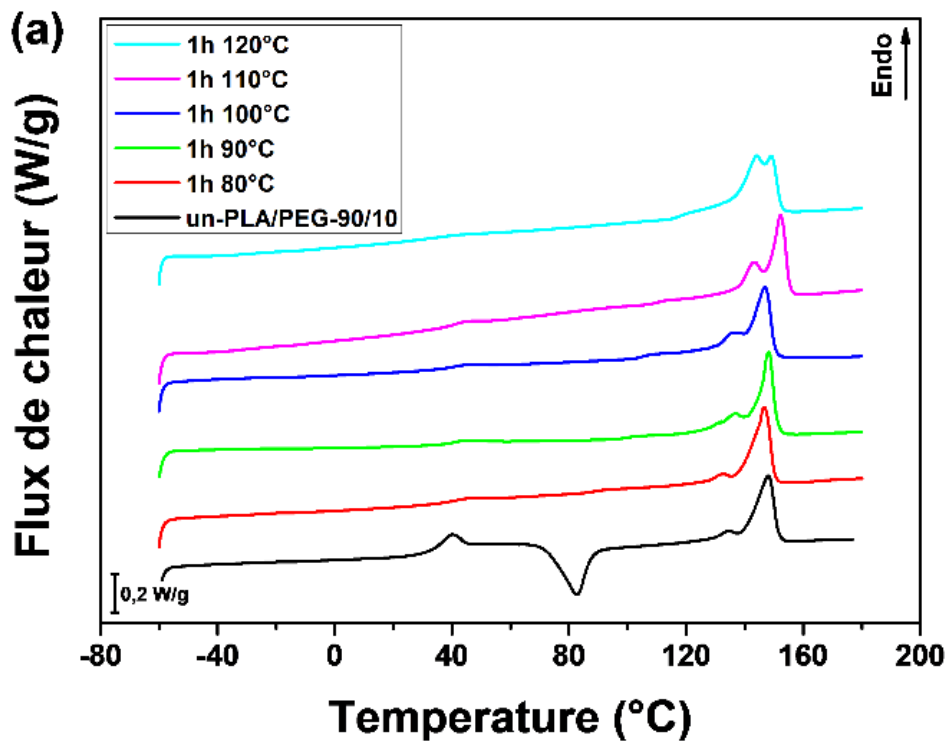


Figure III.14 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.



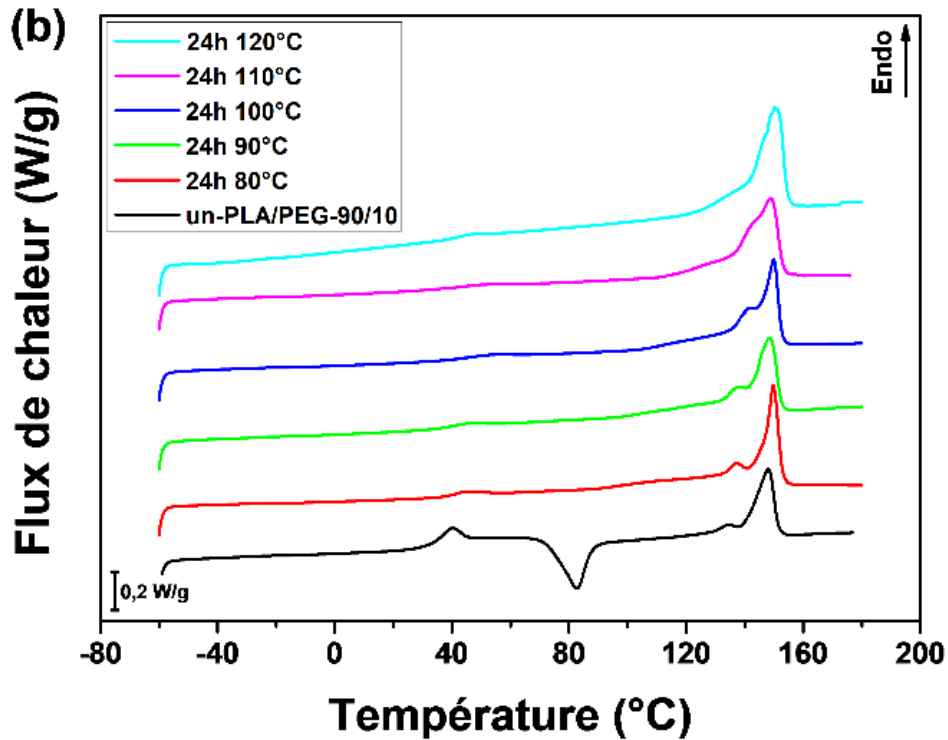


Figure III.15 : Thermogrammes DSC des échantillons de PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.

Tableau III.6 : Propriétés thermiques des échantillons de PLA recuits.

t_a (h)	T_a (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{exo} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X'_c (%)
-	-	54,2	116,6	16,47	—	149,1	—	17,64	1,3
1	80	52,0	102,9	11,43	135,9	—	152,4	18,78	7,9
1	90	53,4	—	—	—	141,9	152,5	21,36	22,9
1	100	59,6	—	—	—	146,7	153,2	22,97	24,7
1	110	52,4	—	—	—	150,6	—	23,35	25,1
1	120	56,4	—	—	—	150,8	—	24,74	26,6
24	80	51,6	—	—	138,4	—	151,7	17,39	18,7
24	90	55,4	—	—	—	144,8	153,9	22,25	23,9
24	100	56,0	—	—	—	150,0	153,9	24,21	26,0
24	110	57,0	—	—	—	153,1	—	29,39	31,6
24	120	57,5	—	—	—	154,2	—	30,59	32,9

Tableau III.7 : Propriétés thermiques des échantillons de PLA/PEG-90/10 recuits.

t_a (h)	T_a (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{exo} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X'_c (%)
-	-	37,4	82,7	14,89	—	134,2	148,1	17,13	2,7
1	80	40,8	—	—	—	132,2	146,7	22,17	26,5
1	90	40,7	—	—	—	136,1	148,3	23,77	28,4
1	100	41,3	—	—	—	135,3	146,9	25,13	30,0
1	110	40,9	—	—	—	143,0	152,2	24,03	28,7
1	120	36,6	—	—	—	144,1	149,1	25,40	30,3
24	80	41,9	—	—	—	137,3	149,7	28,36	33,8
24	90	41,2	—	—	—	137,2	148,5	28,45	34,0
24	100	48,1	—	—	—	141,7	149,9	29,44	35,1
24	110	43,7	—	—	—	142,3	149,0	32,44	38,7
24	120	43,1	—	—	—	150,1	—	34,45	41,1

Les échantillons de référence trempés depuis l'état fondu (non recuits) présentent des pics de cristallisation à froid à environ 117 °C et 83 °C, respectivement, pour le un-PLA et le un-PLA/PEG-90/10, en raison de leur état amorphe avant analyse. Pour les échantillons recuits, le pic de cristallisation à froid disparaît, sauf pour le a-PLA ($T_a = 80$ °C ; $t_a = 1$ h) qui présente un pic de cristallisation à froid à environ 103 °C. Cela indique que la cristallisation de cet échantillon était incomplète lors du recuit ($X'_c = 7,9$ %).

Le comportement à la fusion du PLA est important car il donne un aperçu de la structure cristalline développée lors du recuit. La forme des pics de fusion, et donc la structure cristalline du PLA (teneur en cristaux α et α'), ont été affectées par le temps et la température de recuit, ainsi que par l'ajout de PEG.

Les échantillons de PLA recuits à 80 °C pendant 1 h et 24 h présentent un petit pic exothermique, juste avant le pic de fusion, lié à la transition de phase $\alpha'-\alpha$ (ordre-désordre) à l'état solide. Ceci suggère que seule la forme cristalline désordonnée α' s'est développée au cours du recuit, comme cela a été rapporté par différents auteurs [39–41]. En augmentant la température de recuit, le pic exothermique précédant la fusion disparaît. Cependant, un double pic de fusion est observé pour les échantillons a-PLA ($T_a = 90-110$ °C ; $t_a = 1$ h) et a-PLA ($T_a = 90-100$ °C ; $t_a = 24$ h). Selon la littérature [39,91,98,120], le double pic de fusion indique que les deux formes cristallines α' (désordonnée) et α (ordonnée) se sont développées pendant le recuit. Le pic endothermique de basse température est associé à la fusion des cristaux

α formés lors du recuit et à la transformation de la phase α' en phase α via un mécanisme de recristallisation à l'état fondu, tandis que le pic endothermique de haute température est associé à la fusion des cristaux α résultant de la transition α' - α . On peut également remarquer qu'en augmentant T_a ou t_a , l'aire du premier pic de fusion augmente par rapport à l'aire du deuxième pic de fusion, indiquant une augmentation de la teneur en phase α et une diminution de la teneur en phase α' . Les échantillons de PLA recuits à des températures plus élevées ($(T_a = 120 \text{ °C} ; t_a = 1 \text{ h})$ et $(T_a = 110 \text{ et } 120 \text{ °C} ; t_a = 24 \text{ h})$) présentent un seul pic de fusion de haute intensité, indiquant que seule la forme ordonnée α s'est développée durant le recuit.

Dans cette étude, le PLA pur développe un mélange de cristaux α' et α dans la plage de température de recuit de 90 à 110 °C, comme l'indique le double pic de fusion. Ce résultat est cohérent avec celui de Zennaki et al. [96]. Zhang et al. [39] ont trouvé que le PLA ayant une masse moléculaire $M_w = 150\,000 \text{ g/mol}$, cristallisé en mode isotherme à partir de l'état fondu, forme un mélange de phases α' et α lorsque la température est comprise entre 100 et 120 °C. Tábi et al. [91] ont étudié la structure cristalline du PLA recuit en fonction de la température de recuit. Ils ont constaté que les échantillons développent entièrement la forme α' , un mélange de formes α' et α , ou entièrement la forme α lorsqu'ils sont recuits, respectivement, à 100 °C ou moins, entre 110 et 130 °C, ou à 140 °C ou plus.

Pour les échantillons a-PLA/PEG-90/10, le petit pic exothermique précédant le pic de fusion n'est pas observé, quelle que soit la température ou le temps de recuit. Cependant, le double pic de fusion est observé pour tous les échantillons, à l'exception du a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 120 \text{ °C} ; t_a = 24 \text{ h}$), qui présente un seul pic de fusion. L'ajout de PEG au PLA a favorisé la formation d'un mélange de cristaux α' et α . On note également que le rapport de la teneur en cristaux α à la teneur en cristaux α' augmente avec l'augmentation de T_a ou de t_a .

Afin de déterminer la température de fusion thermodynamique T_m^0 de la forme α pour le PLA pur et le PLA/PEG-90/10, nous avons utilisé la méthode de Hoffman-Weeks [121]. L'équation de Hoffman-Weeks peut être exprimée comme suit :

$$T_{m1} = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{r}\right) + \frac{T_a}{r} \quad (\text{III.12})$$

où r est le rapport d'épaissement lamellaire.

L'équation indique une relation linéaire entre la température de fusion T_{m1} et la température de recuit T_a . En traçant T_{m1} en fonction de T_a (Figure III.16), la température de fusion thermodynamique correspond à l'abscisse du point d'intersection de la diagonale ($T_{m1} = T_a$) et

l'extrapolation linéaire des températures de fusion. Le Tableau III.7 donne les valeurs de T_m^0 et r obtenues pour le PLA pur et le PLA/PEG-90/10 pour des recuits de 1 h et 24 h.

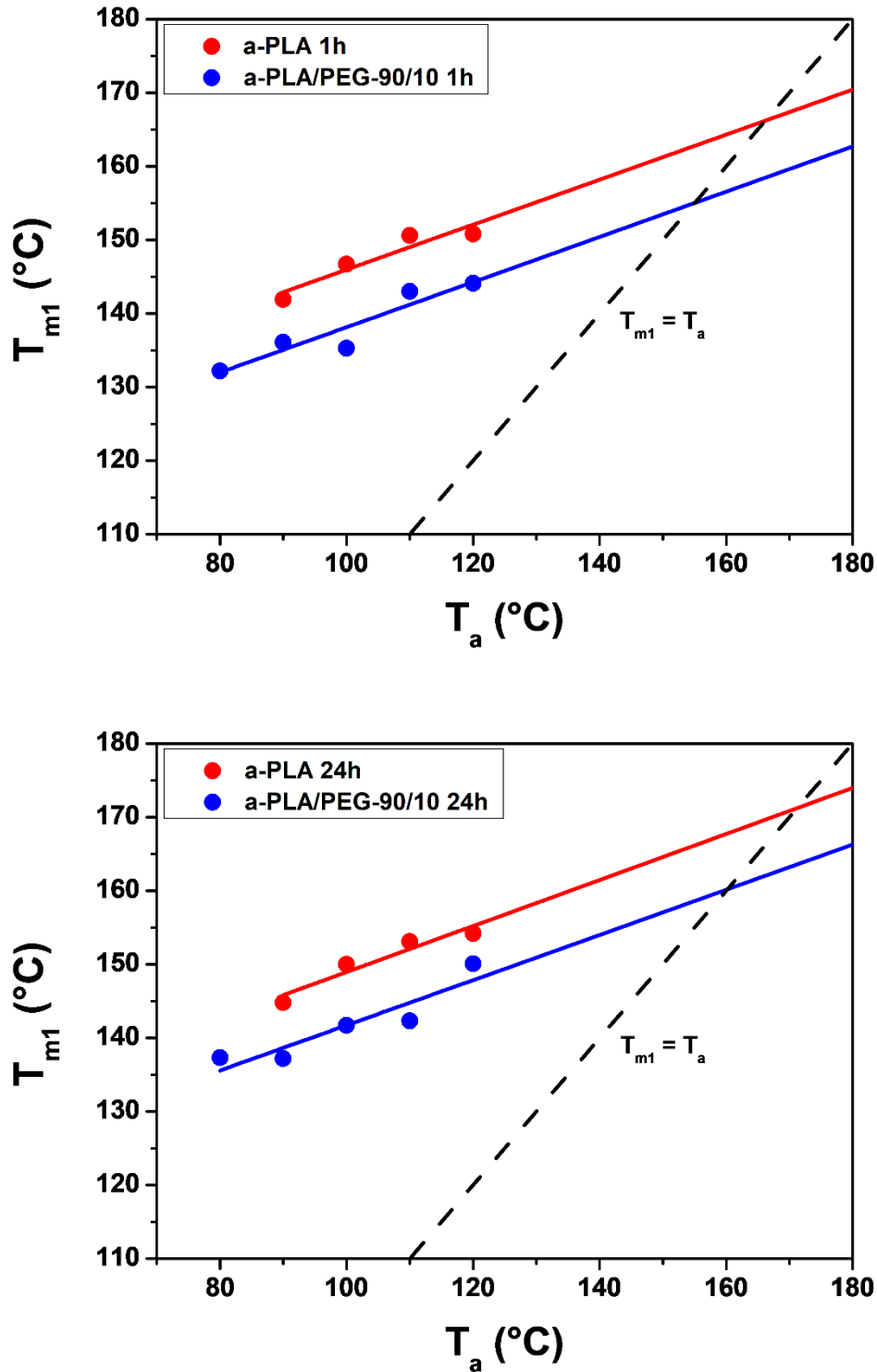


Figure III.16 : Détermination de la température de fusion thermodynamique du PLA pur et du PLA/PEG-90/10 par la méthode de Hoffman-Weeks pour des recuits de (a) 1 h et (b) 24 h.

Tableau III.8 : Température de fusion thermodynamique (T_m^0) et rapport d'épaississement lamellaire (r) du PLA pur et du PLA/PEG-90/10 pour des recuits de 1 h et 24 h.

Echantillon	T_m^0 (°C)	r	R^2
a-PLA 1h	166,24	3,268	0,8376
a-PLA/PEG-90/10 1h	155,04	3,257	0,8449
a-PLA 24h	171,27	3,195	0,8814
a-PLA/PEG-90/10 24h	160,20	3,257	0,8036

Les valeurs de T_m^0 obtenues pour le PLA pur dans ce travail sont proches de la valeur rapportée par Refaa et al. [34] (167,7 °C), mais une valeur plus élevée a été rapportée par Safandowska et al. [122] (191,1 °C). Le PLA/PEG-90/10 montre des valeurs de T_m^0 inférieures à celles du PLA pur. L'incorporation du PEG a conduit à une diminution de T_m^0 . En utilisant le phosphate de triphényle (TPP) comme plastifiant pour le PLA, Xiao et al. [123] ont montré que T_m^0 diminue avec l'augmentation de la concentration du TPP dans la matrice PLA.

La Figure III.17 montre que la cristallinité du PLA est affectée par le temps et la température de recuit, ainsi que par la présence du PEG. La cristallinité augmente avec l'augmentation de T_a ou de t_a pour les échantillons a-PLA, de même que pour les échantillons a-PLA/PEG-90/10. Dans les mêmes conditions de recuit (c'est-à-dire mêmes T_a et t_a), les échantillons a-PLA/PEG-90/10 présentent une cristallinité plus élevée que celle des échantillons a-PLA, et la différence de cristallinité est d'autant plus importante pour $T_a \leq 100$ °C. Bien qu'un recuit de 1 h à 80 °C n'a pas été suffisant pour compléter la cristallisation du PLA pur (présence d'un pic de cristallisation à froid), le a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 80$ °C ; $t_a = 1$ h) a entièrement cristallisé avec une cristallinité plus de trois fois supérieure à celle du a-PLA ($T_a = 80$ °C ; $t_a = 1$ h). De plus, pour des températures de recuit comprises entre 80 et 100 °C, les échantillons a-PLA/PEG-90/10 recuits pendant 1 h présentent une cristallinité plus élevée que celle des échantillons a-PLA recuits pendant 24 h. Cela peut être attribué à l'amélioration de la mobilité moléculaire du PLA avec l'incorporation du PEG, ce qui a entraîné une cristallisation plus rapide pour le PLA plastifié lors du recuit et donc une cristallinité plus élevée [79].

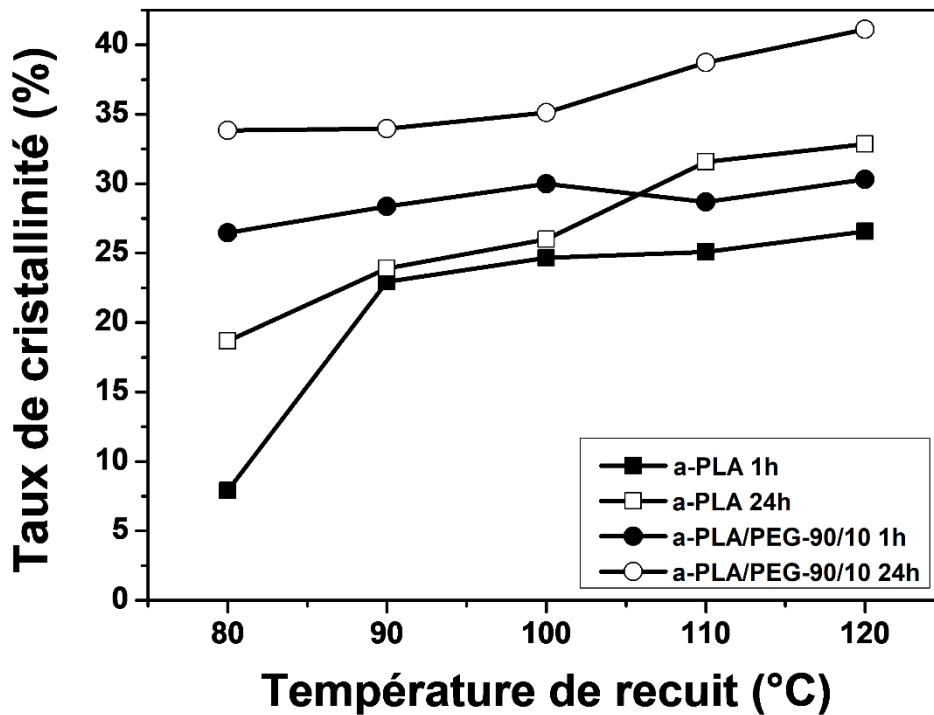


Figure III.17 : Taux de cristallinité en fonction de la température de recuit pour les échantillons a-PLA et a-PLA/PEG-90/10.

III.2.2 Comportement mécanique dynamique

Les Figures III.18 et 19 montrent la dépendance en température du module de conservation (E') pour les échantillons a-PLA et a-PLA/PEG-90/10. Les échantillons non recuits montrent une diminution importante de E' dans la région de la transition vitreuse (de 60 à 105 °C et de 40 à 77 °C, respectivement, pour le un-PLA et le un-PLA/PEG-90/10), en raison de leur état amorphe avant analyse. Cette diminution est suivie d'une augmentation brusque due à la cristallisation à froid. Le a-PLA ($T_a = 80$ °C ; $t_a = 1$ h) montre aussi une diminution de E' suivie d'une augmentation (transition vitreuse suivie d'une cristallisation à froid). Cependant, cet effet n'est pas aussi prononcé que dans le un-PLA en raison sa cristallisation incomplète lors du recuit ($X'_c = 7,9$ %). Pour les autres échantillons recuits, c'est-à-dire a-PLA ($T_a = 90-120$ °C ; $t_a = 1$ h), a-PLA ($T_a = 80-120$ °C ; $t_a = 24$ h) et a-PLA/PEG -90/10 ($T_a = 80-120$ °C ; $t_a = 1$ et 24 h), la diminution de E' dans la région de la transition vitreuse est fortement réduite, sans augmentation ultérieure (pas de cristallisation à froid), prouvant ainsi la cristallisation complète de ces échantillons pendant le recuit [74], ce qui est confirmé par leur taux de cristallinité élevé (Tableaux III.5 et 6). Les régions cristallines formées lors du recuit ont provoqué une restriction des mouvements moléculaires, ce qui a permis d'éviter la chute drastique de E' dans la région de la transition vitreuse. Cela indique qu'un recuit efficace peut bien améliorer la résistance à la chaleur du PLA. Vers les hautes températures, E' chute lorsque les matériaux commencent à

s'écouler en raison de la fusion des cristaux. Pour le a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 120\text{ °C}$; $t_a = 24\text{ h}$), le test n'a pas pu être réalisé en raison de la fragilité de l'échantillon qui s'est cassé une fois monté entre les mors. Ceci indique que le recuit du PLA plastifié à haute température pendant une longue période favorise sa dégradation thermique.

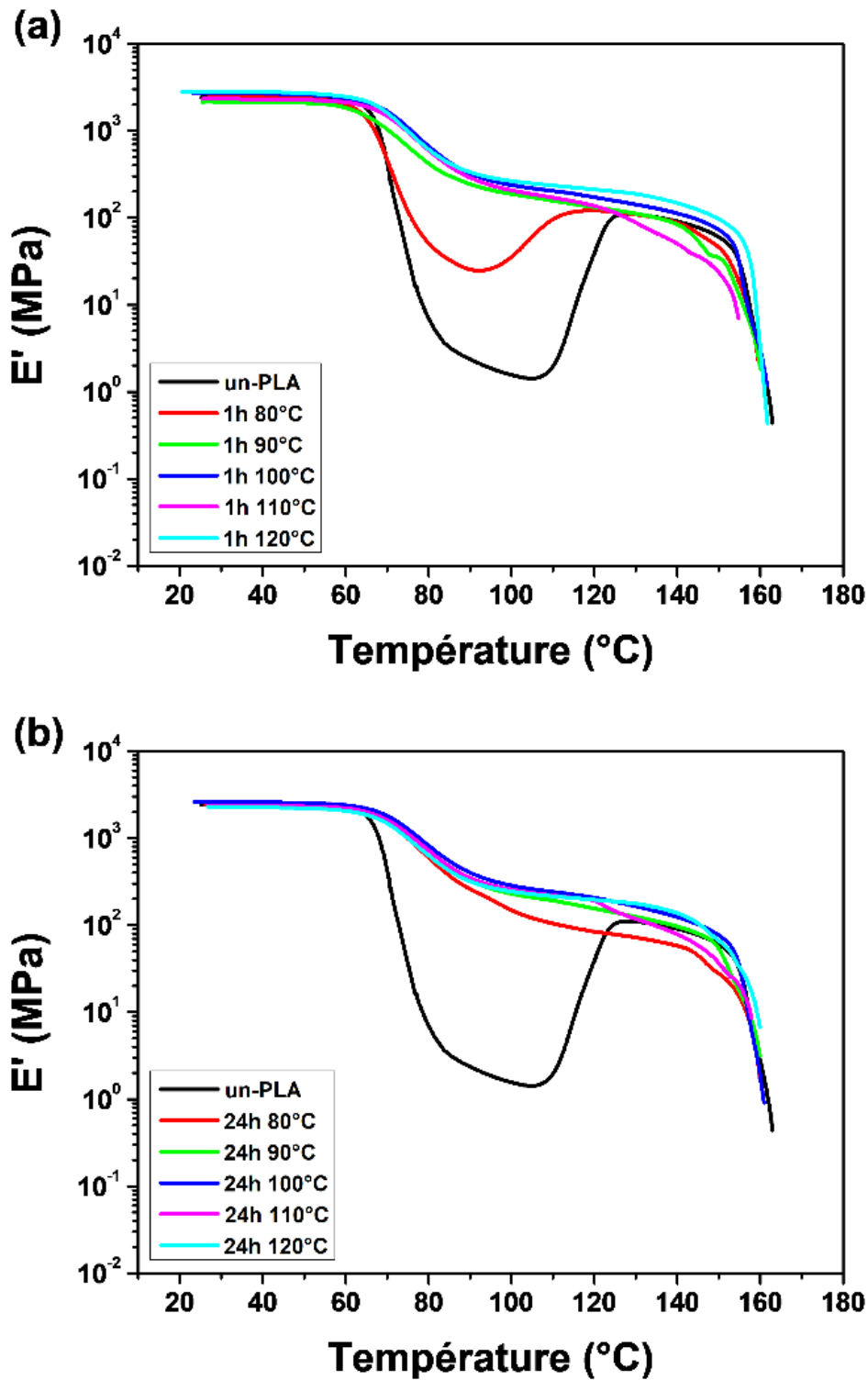


Figure III.18 : Module de conservation des échantillons de PLA recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.

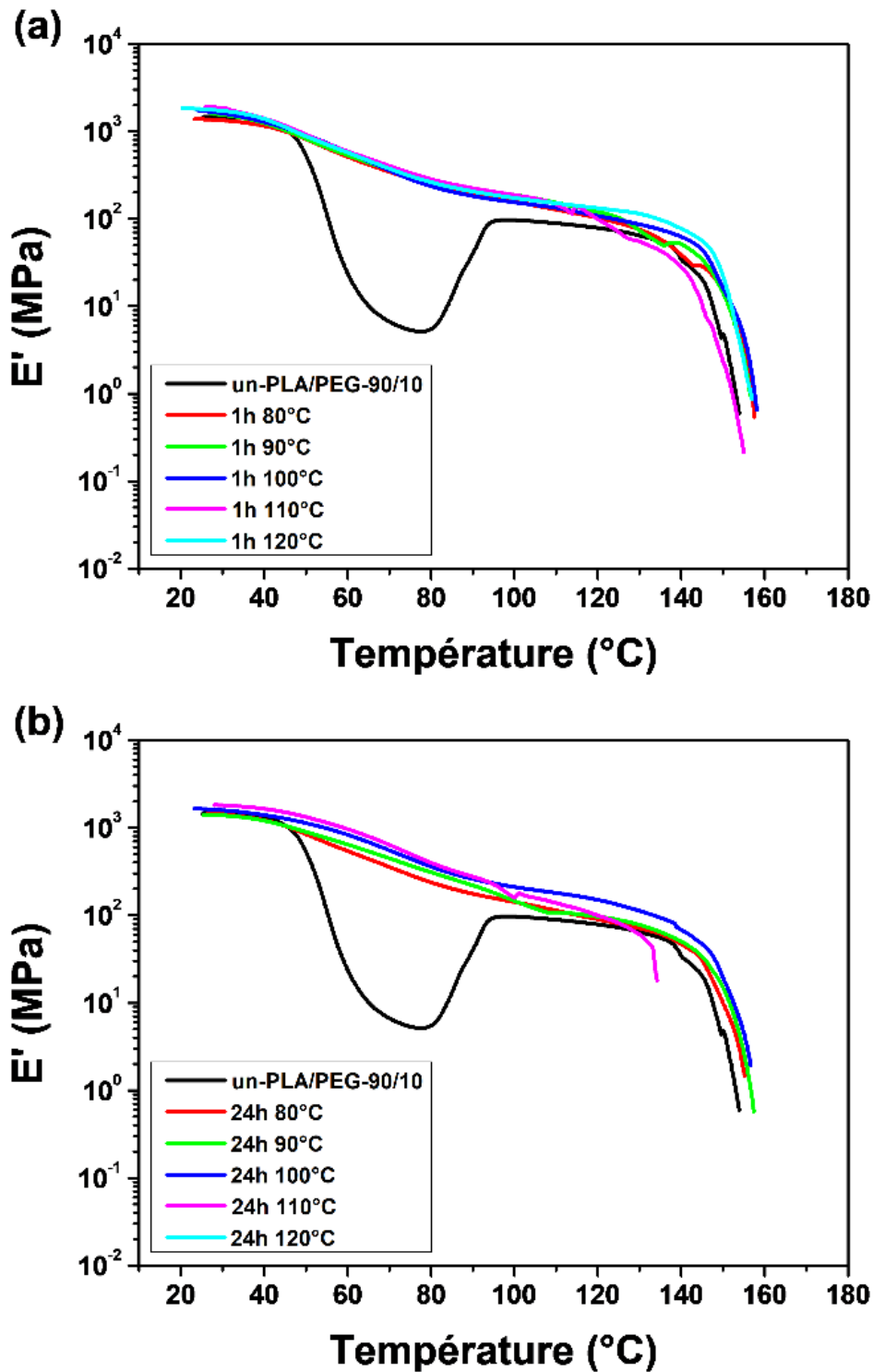
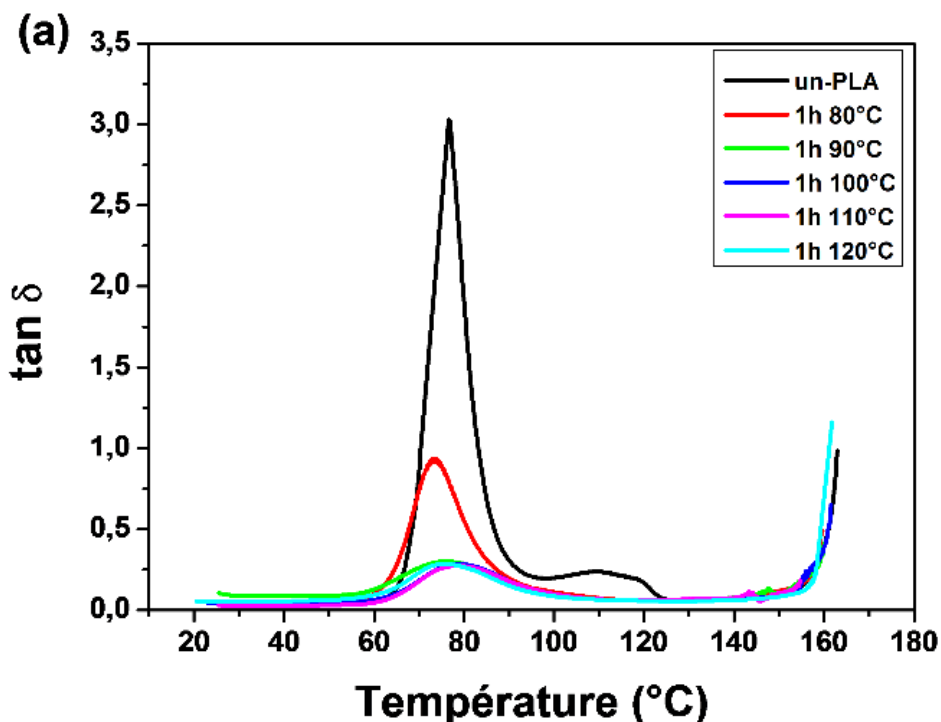


Figure III.19 : Module de conservation des échantillons PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.

Les Figures III.20 et 21 montrent, respectivement, le comportement du facteur de perte ($\tan \delta$) pour les échantillons a-PLA et a-PLA/PEG-90/10. Le processus de relaxation est associé à la transition vitreuse. Les échantillons non recuits (un-PLA et un-PLA/PEG-90/10) présentent des pics de $\tan \delta$ nets et intenses, avec des valeurs maximales, respectivement, de 3 et 1,6. En

effet, dans les polymères amorphes, il n'y a aucune restriction sur le mouvement des chaînes macromoléculaires. Cependant, dans les polymères semi-cristallins, les régions cristallines dispersées entravent la mobilité des chaînes dans les régions amorphes, ce qui se manifeste par une réduction de la hauteur du pic de $\tan \delta$ et son élargissement. Une réduction significative de l'amplitude du pic de $\tan \delta$ est observée pour le a-PLA ($T_a = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1 \text{ h}$), avec une valeur maximale de 0,9, en raison de sa faible cristallinité ($X'_c = 7,9 \%$) et sa cristallisation incomplète pendant le recuit. Les échantillons a-PLA ($T_a = 90\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1 \text{ h}$), a-PLA ($T_a = 80\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 24 \text{ h}$) et a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 80\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1 \text{ et } 24 \text{ h}$), présentent des pics de $\tan \delta$ larges et de très faible amplitude en raison de leur état semi-cristallin (X'_c comprise entre 23 et 40 %). Un comportement similaire a été rapporté par Tábi et al. [92] pour le PLA et les mélanges de PLA avec un copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA). Ils ont constaté une diminution significative de la hauteur du pic de $\tan \delta$ pour les échantillons recuits par rapport aux échantillons non recuits. Orus et al. [124] ont étudié l'effet du recuit sur les propriétés thermomécaniques du PLA pur, des composites PLA/fibres de sisal et des systèmes PLA/huile époxydée/fibres de sisal. Ils ont observé une réduction considérable de la hauteur du pic de $\tan \delta$ après le recuit pour tous les échantillons à cause de la cristallisation du PLA.



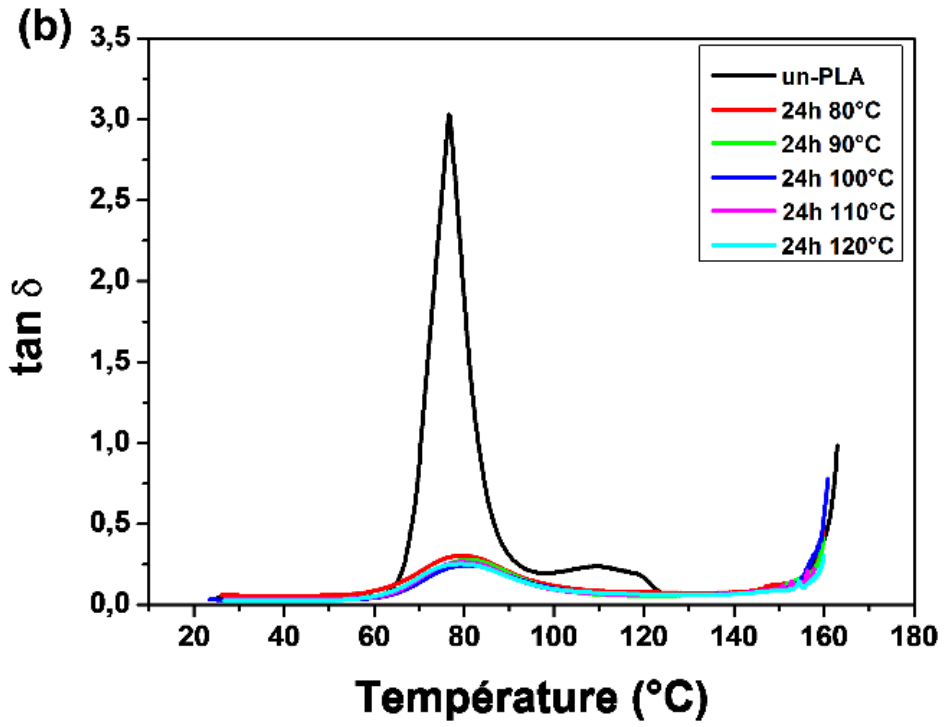
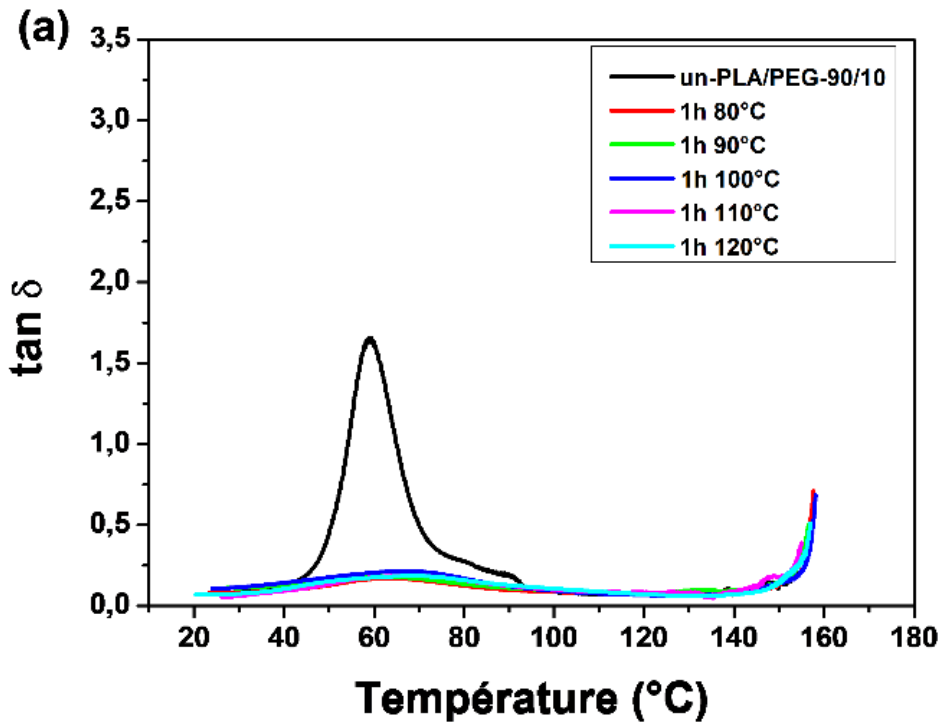


Figure III.20 : Facteur de perte des échantillons de PLA recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.



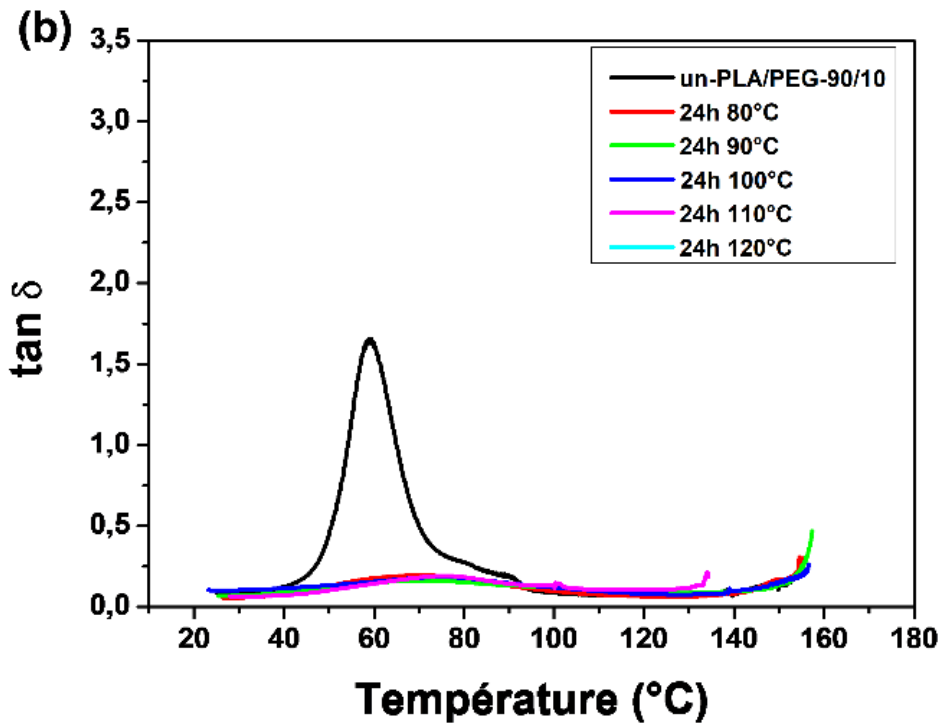


Figure III.21 : Facteur de perte des échantillons PLA/PEG-90/10 recuits à différentes températures pendant (a) 1 h et (b) 24 h.

Les thermogrammes DMA (Figures III.18-21) peuvent être corrélés avec les thermogrammes DSC (Figures III.14 et 15), du point de vue de la cristallinité. Les pics de cristallisation à froid observés sur les thermogrammes DSC pour les échantillons un-PLA, un-PLA/PEG-90/10 et a-PLA ($T_a = 80\text{ °C}$; $t_a = 1\text{ h}$), sont en bon accord avec l'augmentation de E' après la transition vitreuse (Figures III.18 et 19) pour les mêmes échantillons. Cela indique l'état amorphe des échantillons non recuits (un-PLA et un-PLA/PEG-90/10) et la cristallisation incomplète du a-PLA ($T_a = 80\text{ °C}$; $t_a = 1\text{ h}$) pendant le recuit. L'augmentation de X'_c et l'absence de pics de cristallisation à froid pour les échantillons a-PLA ($T_a = 90\text{-}120\text{ °C}$; $t_a = 1\text{ h}$), a-PLA ($T_a = 80\text{-}120\text{ °C}$; $t_a = 24\text{ h}$) et a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 80\text{-}120\text{ °C}$; $t_a = 1\text{ et }24\text{ h}$) sont cohérents avec la réduction de la baisse de E' dans la région de la transition vitreuse, sans augmentation ultérieure. Cette réduction se traduit par une forte atténuation du pic de $\tan \delta$ (Figures III.20 et 21).

Conclusion générale et perspectives

Le poly(acidelactique) (PLA) est un polymère biosourcé et biodégradable qui suscite un intérêt grandissant tant au niveau académique qu'industriel dans le cadre de la substitution des plastiques conventionnels par d'autres plastiques plus respectueux envers l'environnement. Cependant, le PLA présente quelques propriétés indésirables qui limitent son utilisation à grande échelle, notamment une fragilité élevée, une faible résistance à la chaleur et une cinétique de cristallisation lente. Ainsi, l'objectif de cette thèse consistait à apporter des améliorations aux propriétés du PLA par plastification et recuit thermique.

Dans un premier temps, l'effet de la plastification sur les propriétés du PLA a été étudié, avec comme plastifiant le polyéthylène glycol (PEG) de faible masse molaire ($M_n = 400$ g/mol). Des films à base de PLA contenant du PEG à des taux différents (0-30 % en masse) ont été élaborés par la méthode d'évaporation de solvant. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la rhéométrie dynamique.

La miscibilité des mélanges PLA/PEG contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG a été révélée par DSC et confirmée par l'équation de Fox. Cependant, une séparation de phases a eu lieu dans le mélange contenant 30 % en masse de PEG, ce qui a été indiqué par la présence de deux pics de fusion distincts sur le thermogramme DSC correspondant, associés respectivement au PLA et au PEG.

Les résultats ont montré l'efficacité du PEG-400 comme plastifiant pour le PLA. L'incorporation du PEG au PLA a induit une amélioration de la mobilité moléculaire du polymère qui a provoqué une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de cristallisation à froid (T_{cc}) et une augmentation du taux de cristallinité et de la vitesse de cristallisation.

L'ajout de PEG a affecté la structure cristalline et le comportement à la fusion du PLA. Un double pic de fusion a été observé sur les thermogrammes DSC lorsque 1-15 % en masse de PEG a été ajouté au PLA, indiquant la formation d'un mélange de cristaux α' et α lors de la cristallisation non isotherme.

Les résultats de la DMA ont montré une réduction de la rigidité du PLA avec l'ajout de PEG dans la zone vitreuse. De plus, l'état élastique caoutchoutique a été atteint à des températures plus basses en augmentant la teneur en plastifiant impliquant ainsi une extension du plateau caoutchoutique.

Les mesures rhéologiques en mode dynamique ont montré que les mélanges PLA/PEG contenant jusqu'à 20 % en masse de PEG présentent un plateau newtonien vers les faibles fréquences angulaires, suivi d'un comportement rhéofluidifiant. La viscosité complexe de ces mélanges a été bien décrite en utilisant le modèle de Carreau-Yasuda avec contrainte seuil. Une diminution importante de la viscosité complexe a été observée avec l'augmentation de la teneur en PEG.

Dans la deuxième et dernière partie de l'étude, l'effet combiné de la plastification et du recuit a été mis en évidence. Des films amorphes de PLA pur et de PLA plastifié avec 10 % en masse de PEG ont été recuits à différentes températures $T_a = 80-120$ °C pendant des temps $t_a = 1$ et 24 h, puis caractérisés par DSC et DMA.

Les résultats de la DSC ont indiqué que le recuit du PLA pur a entraîné le développement de la forme cristalline α' pour ($T_a = 80$ °C ; $t_a = 1$ et 24 h), des deux formes α' et α pour ($T_a = 90-110$ °C ; $t_a = 1$ h) et ($T_a = 90-100$ °C ; $t_a = 24$ h), et de la forme α pour ($T_a = 120$ °C ; $t_a = 1$ h) et ($T_a = 110$ et 120 °C ; $t_a = 24$ h). La présence du PEG a modifié la structure cristalline du PLA (teneur en phases α' et α), impliquant la formation d'un mélange de cristaux α' et α pour tous les temps et les températures de recuit considérés dans cette étude, sauf pour le temps et la température de recuit maximaux ($T_a = 120$ °C ; $t_a = 24$ h) où seuls des cristaux α se sont formés. L'augmentation de T_a ou de t_a a provoqué une augmentation du rapport de la teneur en cristaux α à la teneur en cristaux α' pour le PLA pur et le PLA plastifié. Le processus de recuit a permis d'améliorer la cristallinité du PLA ; le degré de cristallinité a augmenté avec le temps et la température de recuit pour le PLA pur et le PLA plastifiés mais les échantillons plastifiés ont développé une cristallinité plus importante grâce à l'amélioration de la mobilité moléculaire du PLA en présence du PEG. Les résultats de la DMA ont montré que le recuit permet d'améliorer la résistance à la chaleur du PLA.

Comme perspectives, il serait important de compléter ces résultats par des essais mécaniques (traction et résistance au choc) et des observations microscopiques. Il serait aussi intéressant d'étudier l'effet de la masse molaire du PEG sur la miscibilité et la stabilité morphologique des mélanges PLA/PEG. Enfin, comme la biodégradabilité est la caractéristique essentielle qui distingue le PLA des polymères conventionnels, il convient d'étudier l'effet de la plastification et du recuit sur la biodégradation du PLA.

Références bibliographiques

1. Taib, N.A.A.B.; Rahman, M.R.; Huda, D.; Kuok, K.K.; Hamdan, S.; Bakri, M.K. Bin; Julaihi, M.R.M. Bin; Khan, A. A Review on Poly Lactic Acid (PLA) as a Biodegradable Polymer. *Polym. Bull.* **2023**, *80*, 1179–1213, doi:10.1007/s00289-022-04160-y.
2. Berthé, V. Développement de Mélanges à Base de Polylactide à Durée de Vie Contrôlée. Etude Des Relations Microstructure/Propriétés/Mise En Œuvre, Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010.
3. Stefaniak, K.; Masek, A. Green Copolymers Based on Poly(Lactic Acid)—Short Review. *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 5254, doi:10.3390/ma14185254.
4. Lim, L.T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852, doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
5. Farah, S.; Anderson, D.G.; Langer, R. Physical and Mechanical Properties of PLA, and Their Functions in Widespread Applications — A Comprehensive Review. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 367–392, doi:10.1016/j.addr.2016.06.012.
6. Zhao, X.; Hu, H.; Wang, X.; Yu, X.; Zhou, W.; Peng, S. Super Tough Poly(Lactic Acid) Blends: A Comprehensive Review. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 13316–13368, doi:10.1039/d0ra01801e.
7. Athanasoulia, I.G.I.; Christoforidis, M.N.; Korres, D.M.; Tarantili, P.A. The Effect of Poly(Ethylene Glycol) Mixed with Poly(L-Lactic Acid) on the Crystallization Characteristics and Properties of Their Blends. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 788–804, doi:10.1002/pi.5769.
8. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366, doi:10.1016/j.addr.2016.03.010.
9. Augé, M.O.; Roncucci, D.; Bourbigot, S.; Bonnet, F.; Gaan, S.; Fontaine, G. Recent Advances on Reactive Extrusion of Poly(Lactic Acid). *Eur. Polym. J.* **2023**, *184*, doi:10.1016/j.eurpolymj.2022.111727.
10. Niaounakis, M. Introduction to Biopolymers. In *Biopolymers Reuse, Recycling, and Disposal*; William Andrew Publishing, 2013; pp. 1–75.

11. Shen, L.; Haufe, J.; Of, M.P.- Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-Based Plastics PRO-BIP 2009. *Rep. Eur. Polysacch. Netw. Excell. Eur. bioplastics* **2009**, *243*, 1–245.
12. Gérard, T. Elaboration et Caractérisation de Matériaux Multiphasiques à Base de Polylactide (PLA) et de Polyhydroxyalcanoates (PHA), Thèse de doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
13. Rutot, D.; Dubois, P. Les (Bio) Polymères Biodegradables: L'enjeu de Demain? *Chim. Nouv.* **2004**, *86*, 66–74.
14. Lucas, N.; Bienaime, C.; Belloy, C.; Queneudec, M.; Silvestre, F.; Nava-Saucedo, J.-E. Polymer Biodegradation: Mechanisms and Estimation Techniques – A Review. *Chemosphere* **2008**, *73*, 429–442, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.06.064.
15. Ramone, A. Evolutions Moléculaires Au Cours de La Dégradation Biotique et Abiotique de Polymères Bio-Sourcés (PLA et PBS) et Fossiles à l'aide de La Viscoélasticité à l'état Fondu, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016.
16. Sambha'A, L. 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, 2011.
17. Avérous, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review. *J. Macromol. Sci. - Polym. Rev.* **2004**, *44*, 231–274, doi:10.1081/MC-200029326.
18. DiGregorio, B.E. Biobased Performance Bioplastic: Mirel, *Chem Biol*, 2009, Vol. 16.
19. European Bioplastics. Available online: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics-market-development-update-2023-2/>
20. Song, J.H.; Murphy, R.J.; Narayan, R.; Davies, G.B.H. Biodegradable and Compostable Alternatives to Conventional Plastics. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* **2009**, *364*, 2127–2139, doi:10.1098/RSTB.2008.0289.
21. Julien, J.M. Développement de Polymères et Composites Alvéolaires Bio-Sourcés à Base de Poly (Acide Lactique), Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 2011.
22. Mani, H.H. Etude de La Mise En Oeuvre de l'acide Poly (Lactique) Par Le Procédé d'extrusion Film: Relation Structure-Procédé, Thèse de doctorat, Université de Lyon, Université de Sfax, 2016.
23. Mehta, R.; Kumar, V.; Bhunia, H.; Upadhyay, S.N. Synthesis of Poly(Lactic Acid): A Review. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2005**, *45*, 325–349, doi:10.1080/15321790500304148.
24. Bilal, M.-B. Etude Des Corrélations Structure-Propriétés Tinctoriales Des Fibres d'acide Polylactique (PLA), Thèse de doctorat, Université de Haute-Alsace, 2010.

25. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63–84, doi:<https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
26. Groot, W.J.; Borén, T. Life Cycle Assessment of the Manufacture of Lactide and PLA Biopolymers from Sugarcane in Thailand. *Int. J. Life Cycle Assess.* **2010**, *15*, 970–984, doi:[10.1007/s11367-010-0225-y](https://doi.org/10.1007/s11367-010-0225-y).
27. Sin, L.T.; Tueen, B.S. Chemical Properties of Poly(Lactic Acid). In *Poly(lactic Acid)*; Elsevier, 2019; pp. 135–166.
28. Gupta, A.P.; Kumar, V. New Emerging Trends in Synthetic Biodegradable Polymers – Polylactide: A Critique. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4053–4074, doi:[10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.06.045](https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2007.06.045).
29. Vink, E.T.H.; Rábago, K.R.; Glassner, D.A.; Gruber, P.R. Applications of Life Cycle Assessment to NatureWorks™ Polylactide (PLA) Production. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80*, 403–419, doi:[10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5).
30. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864, doi:[10.1002/mabi.200400043](https://doi.org/10.1002/mabi.200400043).
31. Pan, P.; Inoue, Y. Polymorphism and Isomorphism in Biodegradable Polyesters. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 605–640, doi:[10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2009.01.003](https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2009.01.003).
32. Saeidlou, S.; Huneault, M.A.; Li, H.; Park, C.B. Poly(Lactic Acid) Crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1657–1677, doi:[10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2012.07.005](https://doi.org/10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2012.07.005).
33. Aressy, M. Etude et Modélisation de La Cristallisation Du Polylactide (PLA) En Vue de l’optimisation Du Procédé de Rotomoulage, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d’arts et métiers - ENSAM, 2013.
34. Refaa, Z.; Boutaous, M.; Xin, S.; Siginer, D.A. Thermophysical Analysis and Modeling of the Crystallization and Melting Behavior of PLA with Talc : Kinetics and Crystalline Structures Thermophysical Analysis and Modeling of the Crystallization and Melting Behavior of PLA with Talc. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, doi:[10.1007/s10973-016-5961-1](https://doi.org/10.1007/s10973-016-5961-1).
35. Li, H.; Huneault, M.A. Effect of Nucleation and Plasticization on the Crystallization of Poly(Lactic Acid). *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 6855–6866, doi:[10.1016/j.polymer.2007.09.020](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.09.020).
36. Di Lorenzo, M.L.; Androsch, R. Crystallization of Poly(Lactic Acid). In *Biodegradable Polyesters*; Fakirov, S., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp. 109–130.
37. Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y. Crystal

- Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-Lactic Acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8012–8021, doi:10.1021/ma051232r.
38. Zhang, J.; Tashiro, K.; Domb, A.J.; Tsuji, H. Confirmation of Disorder α Form of Poly(L-Lactic Acid) by the X-Ray Fiber Pattern and Polarized IR/Raman Spectra Measured for Uniaxially-Oriented Samples. *Macromol. Symp.* **2006**, *242*, 274–278, doi:10.1002/MASY.200651038.
39. Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A.J. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-Lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1352–1357, doi:10.1021/ma0706071.
40. Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly (L-Lactic Acid). *Macromolecules* **2007**, *40*, 9463–9469, doi:10.1021/ma070082c.
41. Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y. Polymorphic Transition in Disordered Poly(L-Lactide) Crystals Induced by Annealing at Elevated Temperatures. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4296–4304, doi:10.1021/ma800343g.
42. Tábi, T.; Ageyeva, T.; Kovács, J.G. Improving the Ductility and Heat Deflection Temperature of Injection Molded Poly(Lactic Acid) Products: A Comprehensive Review. *Polym. Test.* **2021**, *101*, doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107282.
43. Dorgan, J.R.; Janzen, J.; Clayton, M.P.; Hait, S.B.; Knauss, D.M. Melt Rheology of Variable L-Content Poly (Lactic Acid). *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **2005**, *49*, 607–619, doi:10.1122/1.1896957.
44. Notta-cuvier, D.; Bouzouita, A.; Odent, J.; Delille, R.; Murariu, M.; Lauro, F.; Raquez, J.; Dubois, P. L'acide Polylactique (PLA) Pour Des Applications Automobiles. *Tech. l'ingénieur* **2018**, 1–14.
45. Perego, G.; Cella, G.D.; Bastioli, C. Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(Lactic Acid) Mechanical Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 37–43, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19960103)59:1<37::aid-app6>3.0.co;2-n.
46. Auras, R.A.; Lim, L.T.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, Applications, and End of Life*; 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2022.
47. Anderson, K.S.; Schreck, K.M.; Hillmyer, M.A. Toughening Polylactide. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 85–108, doi:10.1080/15583720701834216.
48. Rabetafika, H.-N.; Paquot, M.; Dubois, P. Les Polymeres Issus Du Vegetal: Materiaux a

- Propriétés Spécifiques Pour Des Applications Ciblées En Industrie Plastique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* **2006**, *10*, 185–196.
49. Farrington, D.W.; Lunt, J.; Davies, S.; Blackburn, R.S. Poly (Lactic Acid) Fibers. In *Biodegradable and Sustainable Fibres*; Blackburn, R., Ed.; Woodhead Publishing, 2005; pp. 191–219.
50. Mekonnen, T.; Mussone, P.; Khalil, H.; Bressler, D. Progress in Bio-Based Plastics and Plasticizing Modifications. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13379–13398, doi:10.1039/c3ta12555f.
51. Aslam, H.M.U.; Qadir, A.; Ahmad, A.; Aslam, M.; Mumtaz, M.; Ahmad, S.R. Impacts of Plasticizers on Riverine Ecological Integrity in Context to Sustainability Challenges. In *Microplastic Pollution: Environmental Occurrence and Treatment Technologies*; Springer, Cham, 2022; pp. 323–346.
52. Muobom, S.S.; Umar, A.M.S.; Soongseok, Y.; Brodin, A.P. Title: A Review on Plasticizers and Eco-Friendly Bioplasticizers: Biomass Sources and Market. *Int. J. Eng. Res. Technol.* **2020**, *9*, 1138–1144, doi:10.17577/ijertv9is050788.
53. Maiza, M. Formulation et Caractérisation Des Matériaux Biodégradables à Base de l'acide Polylactique-Plastifiants, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, 2016.
54. Ren, Z.; Dong, L.; Yang, Y. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Plasticized Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 1583–1590, doi:10.1002/app.23549.
55. Sheth, M.; Kumar, R.A.; Davé, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. Biodegradable Polymer Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly(Ethylene Glycol). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1495–1505, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1495::AID-APP10>3.0.CO;2-3.
56. Jacobsen, S.; Fritz, H.G. Plasticizing Polylactide—the Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1303–1310, doi:10.1002/pen.11517.
57. Guo, J.; Liu, X.; Liu, M.; Han, M.; Liu, Y.; Ji, S. Effect of Molecular Weight of Poly(Ethylene Glycol) on Plasticization of Poly(L-Lactic Acid). *Polymer (Guildf)*. **2021**, *223*, 123720, doi:10.1016/J.POLYMER.2021.123720.
58. Shin, H.; Thanakkasaranee, S.; Sadeghi, K.; Seo, J. Preparation and Characterization of Ductile PLA/PEG Blend Films for Eco-Friendly Flexible Packaging Application. *Food Packag. Shelf Life* **2022**, *34*, 100966, doi:10.1016/j.fpsl.2022.100966.
59. Hu, Y.; Rogunova, M.; Topolkaev, V.; Hiltner, A.; Baer, E. Aging of

- Poly(Lactide)/Poly(Ethylene Glycol) Blends. Part 1. Poly(Lactide) with Low Stereoregularity. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 5701–5710, doi:10.1016/S0032-3861(03)00614-1.
60. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Rimelen, M.; Lips, D.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1731–1738, doi:10.1002/APP.12549.
 61. Lai, W.C.; Liao, W. Bin; Lin, T.T. The Effect of End Groups of PEG on the Crystallization Behaviors of Binary Crystalline Polymer Blends PEG/PLLA. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 3073–3080, doi:10.1016/j.polymer.2004.03.003.
 62. Kulinski, Z.; Piorkowska, E. Crystallization, Structure and Properties of Plasticized Poly(L-Lactide). *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 10290–10300, doi:10.1016/j.polymer.2005.07.101.
 63. Pillin, I.; Montrelay, N.; Grohens, Y. Thermo-Mechanical Characterization of Plasticized PLA: Is the Miscibility the Only Significant Factor? *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 4676–4682, doi:10.1016/j.polymer.2006.04.013.
 64. Li, F.J.; Zhang, S.D.; Liang, J.Z.; Wang, J.Z. Effect of Polyethylene Glycol on the Crystallization and Impact Properties of Polylactide-Based Blends. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26*, 465–475, doi:10.1002/pat.3475.
 65. Septevani, A.A.; Bhakri, S. Plasticization of Poly(Lactic Acid) Using Different Molecular Weight of Poly(Ethylene Glycol). In Proceedings of the AIP Conference Proceedings, 2017.
 66. Wang, B.; Hina, K.; Zou, H.; Zuo, D.; Yi, C. Thermal, Crystallization, Mechanical and Decomposition Properties of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Poly(Ethylene Glycol). *J. Vinyl Addit. Technol.* **2018**, *24*, E154–E163, doi:10.1002/VNL.21619.
 67. Kulinski, Z.; Piorkowska, E.; Gadzinowska, K.; Stasiak, M. Plasticization of Poly(L-Lactide) with Poly(Propylene Glycol). *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2128–2135, doi:10.1021/bm060089m.
 68. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R. Plasticization of Semicrystalline Poly(L-Lactide) with Poly(Propylene Glycol). *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, doi:10.1016/j.polymer.2006.03.115.
 69. Xie, D.; Zhao, Y.; Li, Y.; LaChance, A.M.; Lai, J.; Sun, L.; Chen, J. Rheological, Thermal, and Degradation Properties of PLA/PPG Blends. *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 3519, doi:10.3390/ma12213519.
 70. Martin, O.; Avérous, L. Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of

- Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 6209–6219, doi:10.1016/S0032-3861(01)00086-6.
71. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A. Characterization and Ageing Study of Poly(Lactic Acid) Films Plasticized with Oligomeric Lactic Acid. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 651–658, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2012.11.009.
72. Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L.; Garcia-Garcia, D.; Melendez-Rodriguez, B.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Tailoring the Properties of Thermo-Compressed Polylactide Films for Food Packaging Applications by Individual and Combined Additions of Lactic Acid Oligomer and Halloysite Nanotubes. *Molecules* **2020**, *25*, 1–23, doi:10.3390/molecules25081976.
73. Labrecque, L. V.; Kumar, R.A.; Davé, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1507–1513, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19971121)66:8<1507::AID-APP11>3.0.CO;2-0.
74. Ljungberg, N.; Wesslén, B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1227–1234, doi:10.1002/app.11077.
75. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Massardier-Nageotte, V. Plasticizing Effects of Citrate Esters on Properties of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Eng.* **2016**, *36*, 371–380, doi:10.1515/polyeng-2015-0140.
76. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. *Molecules* **2014**, *19*, 16024–16038, doi:10.3390/molecules191016024.
77. Bhasney, S.M.; Patwa, R.; Kumar, A.; Katiyar, V. Plasticizing Effect of Coconut Oil on Morphological, Mechanical, Thermal, Rheological, Barrier, and Optical Properties of Poly(Lactic Acid): A Promising Candidate for Food Packaging. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, doi:10.1002/app.45390.
78. Kang, H.; Li, Y.; Gong, M.; Guo, Y.; Guo, Z.; Fang, Q.; Li, X. An Environmentally Sustainable Plasticizer Toughened Polylactide. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 11643–11651, doi:10.1039/c7ra13448g.
79. Greco, A.; Ferrari, F. Thermal Behavior of PLA Plasticized by Commercial and Cardanol-Derived Plasticizers and the Effect on the Mechanical Properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, *146*, 131–141, doi:10.1007/s10973-020-10403-9.
80. Buyuksoy-Fekraoui, K. Développement d’alliages à Base d’acide Poly lactique Pour La Fabrication Additive Dans Le Domaine Du Biomédical, Thèse de doctorat, IMT -

- MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2023.
81. Liu, H.; Zhang, J. Research Progress in Toughening Modification of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, *49*, 1051–1083, doi:10.1002/POLB.22283.
 82. Ljungberg, N.; Wesslén, B. Tributyl Citrate Oligomers as Plasticizers for Poly (Lactic Acid): Thermo-Mechanical Film Properties and Aging. *Polymer (Guildf)*. **2003**, *44*, 7679–7688, doi:10.1016/j.polymer.2003.09.055.
 83. Ljungberg, N.; Wesslén, B. Preparation and Properties of Plasticized Poly(Lactic Acid) Films. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1789–1796, doi:10.1021/bm050098f.
 84. Sangeetha, V.H.; Deka, H.; Varghese, T.O.; Nayak, S.K. State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 81–101, doi:10.1002/pc.23906.
 85. Wang, L.; Ma, W.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. Reactive Compatibilization of Biodegradable Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly(ϵ -Caprolactone). *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 161–168, doi:10.1016/S0141-3910(97)00196-1.
 86. Jiang, L.; Wolcott, M.P.; Zhang, J. Study of Biodegradable Poly(lactide/Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) Blends. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 199–207, doi:10.1021/BM050581Q/ASSET/IMAGES/MEDIUM/BM050581QN00001.GIF.
 87. Dong, W.; Zou, B.; Ma, P.; Liu, W.; Zhou, X.; Shi, D.; Ni, Z.; Chen, M. Influence of Phthalic Anhydride and Bioxazoline on the Mechanical and Morphological Properties of Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Poly[(Butylene Adipate)-Co-Terephthalate] Blends. *Polym. Int.* **2013**, *62*, 1783–1790, doi:10.1002/PI.4568.
 88. Shakoor, A.; Thomas, N.L. Talc as a Nucleating Agent and Reinforcing Filler in Poly (Lactic Acid) Composites. **2014**, doi:10.1002/pen.
 89. Bax, B.; Müssig, J. Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/Flax Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68*, 1601–1607, doi:10.1016/J.COMPSCITECH.2008.01.004.
 90. Tábi, T.; Sajó, I.E.; Szabó, F.; Luyt, A.S.; Kovács, J.G. Crystalline Structure of Annealed Polylactic Acid and Its Relation to Processing. *Express Polym. Lett.* **2010**, *4*, 659–668, doi:10.3144/expresspolymlett.2010.80.
 91. Tábi, T.; Hajba, S.; Kovács, J.G. Effect of Crystalline Forms (α' and α) of Poly(Lactic Acid) on Its Mechanical, Thermo-Mechanical, Heat Deflection Temperature and Creep Properties. *Eur. Polym. J.* **2016**, *82*, 232–243, doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.07.024.
 92. Tábi, T. The Application of the Synergistic Effect between the Crystal Structure of Poly(Lactic Acid) (PLA) and the Presence of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA)

- to Produce Highly Ductile PLA/EVA Blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *138*, 1287–1297, doi:10.1007/s10973-019-08184-x.
93. Deng, L.; Xu, C.; Wang, X.; Wang, Z. Supertoughened Polylactide Binary Blend with High Heat Deflection Temperature Achieved by Thermal Annealing above the Glass Transition Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 480–490, doi:10.1021/ACSSUSCHEMENG.7B02751/ASSET/IMAGES/LARGE/SC-2017-02751V_0011.JPEG.
94. Chen, J.; Deng, C.; Hong, R.; Fu, Q.; Zhang, J. Effect of Thermal Annealing on Crystal Structure and Properties of PLLA/PCL Blend. *J. Polym. Res.* **2020**, *27*, 1–11, doi:10.1007/S10965-020-02206-1/METRICS.
95. Simmons, H.; Tiwary, P.; Colwell, J.E.; Kontopoulou, M. Improvements in the Crystallinity and Mechanical Properties of PLA by Nucleation and Annealing. *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *166*, 248–257, doi:10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2019.06.001.
96. Zennaki, A.; Zair, L.; Arabeche, K.; Benkraled, L.; Maschke, U.; Berrayah, A. Effect of Annealing on Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, e53095, doi:10.1002/APP.53095.
97. Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **1973**, *251*, 980–990, doi:10.1007/BF01498927.
98. Jalali, A.; Huneault, M.A.; Elkoun, S. Effect of Thermal History on Nucleation and Crystallization of Poly(Lactic Acid). *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 7768–7779, doi:10.1007/s10853-016-0059-5.
99. Mele, G.; Bloise, E.; Cosentino, F.; Lomonaco, D.; Avelino, F.; Marcianò, T.; Massaro, C.; Mazzetto, S.E.; Tammara, L.; Scalone, A.G.; et al. Influence of Cardanol Oil on the Properties of Poly(Lactic Acid) Films Produced by Melt Extrusion. *ACS Omega* **2019**, *4*, 718–726, doi:10.1021/acsomega.8b02880.
100. Fox, T.G. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
101. Oh, H.J.; Freeman, B.D.; McGrath, J.E.; Lee, C.H.; Paul, D.R. Thermal Analysis of Disulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Plasticized with Poly(Ethylene Glycol) for Membrane Formation. *Polymer (Guildf).* **2014**, *55*, 235–247, doi:10.1016/J.POLYMER.2013.11.041.
102. Vieira, M.G.A.; Da Silva, M.A.; Dos Santos, L.O.; Beppu, M.M. Natural-Based

- Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 254–263, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2010.12.011.
103. Mancilla-Rico, A.; de Gyves, J.; Rodríguez de San Miguel, E. Structural Characterization of the Plasticizers' Role in Polymer Inclusion Membranes Used for Indium (III) Transport Containing IONQUEST® 801 as Carrier. *Membranes (Basel)*. **2021**, *11*, doi:10.3390/membranes11060401.
104. Papadopoulou, K.; Tarani, E.; Chrissafis, K.; Mašek, O.; Bikiaris, D.N. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PBSu/Biochar Composites Studied by Isoconversional and Model Fitting Methods. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, 1603, doi:10.3390/polym15071603.
105. Supaphol, P.; Dangseeyun, N.; Srimoan, P. Non-Isothermal Melt Crystallization Kinetics for Poly(Trimethylene Terephthalate)/Poly(Butylene Terephthalate) Blends. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 175–185, doi:10.1016/S0142-9418(03)00078-3.
106. Gumus, S.; Ozkoc, G.; Aytac, A. Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short- and Long-term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 2837–2848, doi:10.1002/app.34841.
107. Kodal, M.; Sirin, H.; Ozkoc, G. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PEG Plasticized PLA/G-POSS Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2017**, *38*, 1378–1389, doi:10.1002/PC.23704.
108. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 1103–1112, doi:10.1063/1.1750380.
109. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224, doi:10.1063/1.1750631.
110. Saad, G.R.; Elsayy, M.A.; Aziz, M.S.A. Nonisothermal Crystallization Behavior and Molecular Dynamics of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Jojoba Oil. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 211–223, doi:10.1007/s10973-016-5910-z.
111. Jeziorny, A. Parameters Characterizing the Kinetics of the Non-Isothermal Crystallization of Poly (Ethylene Terephthalate) Determined by DSC. *Polymer (Guildf)*. **1978**, *19*, 1142–1144, doi:10.1016/0032-3861(78)90060-5.
112. Faraj, J. Analyse Thermocinétique de La Cristallisation En Milieu Confiné d'un Composite à Base d'une Résine Thermoplastique (Polyamide 66), Thèse de doctorat, Université Nantes Angers Le Mans, 2016.
113. Li, D.; Luo, C.; Zhou, J.; Dong, L.; Chen, Y.; Liu, G.; Qiao, S. The Role of the Interface of PLA with Thermoplastic Starch in the Nonisothermal Crystallization Behavior of PLA

- in PLA/Thermoplastic Starch/SiO₂ Composites. *Polymers (Basel)*. **2023**, *15*, doi:10.3390/polym15061579.
114. Tobin, M.C. Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. I. Homogeneous Nucleation. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1974**, *12*, 399–406, doi:10.1002/POL.1974.180120212.
115. Tobin, M.C. The Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. II. Heterogeneous Nucleation. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14*, 2253–2257, doi:10.1002/POL.1976.180141210.
116. Tobin, M.C. Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. III. Mixed Heterogeneous–Homogeneous Nucleation and Nonintegral Exponents of the Time. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1977**, *15*, 2269–2270, doi:10.1002/POL.1977.180151217.
117. Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. Properties of Thermoplastic Blends: Starch-Polycaprolactone. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 4157–4167, doi:10.1016/S0032-3861(99)00636-9.
118. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B. Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 3462–3471, doi:10.1016/j.polymer.2005.02.018.
119. Berzin, F.; Vergnes, B.; Delamare, L. Rheological Behavior of Controlled-Rheology Polypropylenes Obtained by Peroxide-Promoted Degradation during Extrusion: Comparison between Homopolymer and Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1243–1252, doi:10.1002/app.1210.
120. Song, P.; Chen, G.; Wei, Z.; Zhang, W.; Liang, J. Calorimetric Analysis of the Multiple Melting Behavior of Melt-Crystallized Poly(L-Lactic Acid) with a Low Optical Purity. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *111*, 1507–1514, doi:10.1007/S10973-012-2502-4/METRICAL.
121. Hoffman, J.D.; Weeks, J.J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* **1962**, *66A*, 13, doi:10.6028/JRES.066A.003.
122. Safandowska, M.; Rozanski, A. Ring-Banded Spherulites in Polylactide and Its Blends. *Polym. Test.* **2021**, *100*, 107230, doi:10.1016/j.polymertesting.2021.107230.
123. Xiao, H.; Liu, F.; Jiang, T.; Yeh, J.T. Kinetics and Crystal Structure of Isothermal Crystallization of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Triphenyl Phosphate. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 2980–2992, doi:10.1002/APP.32225.

124. Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. The Effect of Sisal Fiber Surface Treatments, Plasticizer Addition and Annealing Process on the Crystallization and the Thermo-Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid) Composites. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *118*, 321–333, doi:10.1016/j.indcrop.2018.03.068.

Résumé

Le poly(acide lactique) (PLA) est un polymère biosourcé et biodégradable qui suscite un intérêt grandissant auprès des mondes académique et industriel dans le cadre de la substitution des plastiques conventionnels par des plastiques plus respectueux de l'environnement. Cependant, l'utilisation à grande échelle du PLA est limitée principalement par sa fragilité, sa faible stabilité thermique et sa lente cinétique de cristallisation. L'objectif de cette thèse et d'apporter des améliorations aux propriétés du PLA par plastification et recuit thermique. Dans une première partie, l'effet de la plastification sur les propriétés du PLA a été étudié, en utilisant le polyéthylène glycol (PEG) de faible masse molaire comme plastifiant. Des films constitués de mélanges PLA/PEG de différentes compositions ont été élaborés par la méthode d'évaporation de solvant. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la rhéométrie dynamique ont été utilisées pour la caractérisation des films. L'incorporation du PEG au PLA a permis d'une part de diminuer sa température de transition vitreuse, sa température de cristallisation à froid, et sa viscosité complexe à l'état fondu, et d'autre part d'améliorer son aptitude à la cristallisation. Dans une deuxième partie, l'effet combiné de la plastification et du recuit sur les propriétés du PLA a été mis en évidence. Des films amorphes de PLA pur et de PLA plastifié avec 10 % en masse de PEG ont été recuits à différentes températures $T_a = 80-120$ °C pendant des temps $t_a = 1$ et 24 h, puis caractérisés par DSC et DMA. Les résultats de la DSC ont montré que la structure cristalline du PLA (teneur en phases α' et α) développée durant le recuit dépend non seulement de T_a ou de t_a , mais elle est aussi influencée par l'ajout de PEG. De plus, une meilleure cristallinité a été obtenue pour les films plastifiés durant le recuit. Les résultats de la DMA ont montré que le recuit permet d'améliorer la résistance à la chaleur du PLA.

Mots clés : poly(acide lactique), polyéthylène glycol, plastification, recuit, cristallinité.

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) is a bio-based and biodegradable polymer that is attracting growing interest in academia and industry for the substitution of conventional plastics with more environmentally friendly plastics. However, the large-scale use of PLA is limited mainly by its brittleness, low thermal stability and slow crystallization kinetics. The aim of this thesis is to improve PLA properties by plasticization and thermal annealing. In a first part, the effect of plasticization on PLA properties was studied, using low molecular weight polyethylene glycol (PEG) as a plasticizer. Films made of PLA/PEG blends of different compositions were prepared by solvent casting method. Differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA) and dynamic rheometry were used for the characterization of the films. The incorporation of PEG into PLA allowed to decrease its glass transition temperature, cold crystallization temperature, and complex viscosity in the molten state, and also to improve its crystallization ability. In a second part, the combined effect of plasticization and annealing on the properties of PLA was studied. Amorphous films of pure PLA and PLA plasticized with 10 wt% of PEG were annealed at different temperatures $T_a = 80-120$ °C for times $t_a = 1$ and 24 h, then characterized by DSC and DMA. The DSC results showed that the crystalline structure of PLA (content of α' and α phases) developed during annealing depends not only on T_a or t_a , but is also influenced by the addition of PEG. Furthermore, a better crystallinity was achieved for the plasticized films during annealing. DMA results showed that annealing improves the heat resistance of PLA.

Keywords: poly(lactic acid), poly(ethylene glycol), plasticization, annealing, crystallinity.





ملخص

متعد حمض اللاكتيك (PLA) عبارة عن بوليمر من مصدر حيوي وقابل للتحلل الحيوي والذي يثير اهتمامًا متزايدًا لدى العالمين الأكاديمي والصناعي في سياق استبدال المواد البلاستيكية التقليدية بمواد بلاستيكية أكثر صداقة للبيئة، إلا أن استخدامه على نطاق واسع محدود بشكل رئيسي بسبب هشاشته، واستقراره الحراري المنخفض وحركية تبلوره البطيئة. الهدف من هذه الأطروحة هو إجراء تحسينات على خصائص PLA عن طريق التلدين والمعالجة الحرارية. في الجزء الأول، تمت دراسة تأثير التلدين على خواص PLA، باستخدام متعدد جلايكول الإيثيلين (PEG) منخفض الكتلة المولية كملدن. تم إعداد أغشية تتكون من خلنط PLA/PEG ذات تركيبات مختلفة بطريقة التبخير بالمذيبات. تم استخدام التحليل الحراري التفاضلي (DSC)، والتحليل الميكانيكي الديناميكي (DMA) والتحليل الريولوجي الديناميكي لتوصيف الأغشية. أدى دمج PEG في PLA إلى تقليل درجة حرارة التحول الزجاجي ودرجة حرارة التبلور البارد واللزوجة المركبة في الحالة المنصهرة وإلى تحسين قدرته على التبلور. في الجزء الثاني، تم تسليط الضوء على التأثير المشترك للتلدين والمعالجة الحرارية على خصائص PLA. تم معالجة الأغشية غير المتبلورة من PLA و PLA المملدن بنسبة 10% بالوزن من PEG عند درجات حرارة مختلفة $T_a = 80-120$ درجة مئوية لمدة $t_a = 1$ و 24 ساعة، ثم تم توصيفها بواسطة DSC و DMA. أظهرت نتائج DSC أن التركيب البلوري لـ PLA (محتوى الأطوار α' و α) الذي نشأ أثناء لمعالجة الحرارية لا يعتمد فقط على T_a أو t_a ، بل يتأثر أيضًا بإضافة PEG. بالإضافة إلى ذلك، تم تحقيق بلورة أفضل للأغشية المملدنة أثناء المعالجة الحرارية. أظهرت نتائج DMA أن المعالجة الحرارية تحسن مقاومة الحرارة لـ PLA.

الكلمات المفتاحية: متعد حمض اللاكتيك، متعد جلايكول الإيثيلين، التلدين، المعالجة الحرارية، التبلور.

Article

Effect of Plasticization/Annealing on Thermal, Dynamic Mechanical, and Rheological Properties of Poly(Lactic Acid)

Lina Benkraled ¹, Assia Zennaki ¹, Latifa Zair ¹, Khadidja Arabeche ¹, Abdelkader Berrayah ¹, Ana Barrera ², Zohra Bouberka ³ and Ulrich Maschke ^{2,*}

¹ Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou Bekr Belkaïd, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria

² Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207, Université de Lille, CNRS, INRAE, Centrale Lille, 59000 Lille, France

³ Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement (LPCMCE), Université des Sciences et de la Technologie Mohammed Boudiaf d'Oran (USTO-MB), Oran 31000, Algeria

* Correspondence: ulrich.maschke@univ-lille.fr; Tel.: +33-3-20-33-63-81

Abstract: This study investigates the use of low molecular weight poly(ethylene glycol) (PEG) as a plasticizer for poly(lactic acid) (PLA). PLA/PEG blend films were prepared using the solvent casting method with varying mixing ratios. The films were analyzed using differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and dynamic rheological analysis. The results indicate that the addition of PEG as a plasticizer affects the thermal and mechanical properties of the PLA/PEG blend films. The study found that the glass transition and cold crystallization temperatures decreased with increasing PEG content up to 20 wt%, while the crystallinity and crystallization rate increased. The blends with up to 20 wt% PEG were miscible, but phase separation occurred when the plasticizer content was increased to 30 wt%. Subsequently, amorphous samples of neat PLA and PLA plasticized with 10 wt% of PEG underwent annealing at various temperatures ($T_a = 80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$) for durations t_a of 1 and 24 h. The samples were then analyzed using DSC and DMA. The addition of PEG to PLA altered the content of α' and α crystalline forms compared to neat PLA at a given (T_a ; t_a) and favored the formation of a mixture of α' and α crystals. The crystallinity achieved upon annealing increased with increasing T_a or t_a and with the incorporation of PEG.

Keywords: poly(lactic acid); poly(ethylene glycol); plasticization; annealing; crystallinity



Citation: Benkraled, L.; Zennaki, A.; Zair, L.; Arabeche, K.; Berrayah, A.; Barrera, A.; Bouberka, Z.; Maschke, U. Effect of Plasticization/Annealing on Thermal, Dynamic Mechanical, and Rheological Properties of Poly(Lactic Acid). *Polymers* **2024**, *16*, 974. <https://doi.org/10.3390/polym16070974>

Academic Editor: Artur Rozanski

Received: 15 February 2024

Revised: 14 March 2024

Accepted: 23 March 2024

Published: 3 April 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Recently, there has been an increasing interest in poly(lactic acid) (PLA) as a bio-based and biodegradable substitute for petroleum-based plastics [1,2]. PLA is derived from lactic acid through microbial fermentation of renewable resources, and it offers superior mechanical strength, transparency, and durability compared to other biodegradable plastics [3–7]. It shares properties with petroleum-based polymers and can be easily processed using common techniques [8–10]. Furthermore, PLA is approved for food contact and is compostable, bioresorbable, and biocompatible. This has led to its use in biomedicine, food packaging, and textiles [11–13].

Although PLA has desirable properties, it faces limitations such as brittleness, poor thermal stability, and slow crystallization kinetics, which hinder its industrial use [14–16]. Several strategies have been explored to address the limitations of PLA, including stereocomplexation, plasticization, filler incorporation, and polymer blending [1,13,17,18]. Plasticization is a cost-effective method for enhancing the flexibility of PLA by increasing free volume, reducing intermolecular forces, and improving molecular mobility [19–21]. Various plasticizers, including poly(ethylene glycol) (PEG) [22–31], poly(propylene glycol) (PPG) [32,33], oligomeric lactic acid (OLA) [6,34,35], citrate esters [36–38], and vegetable oils [39–42], have been utilized to blend with PLA. This blending process reduces PLA's

glass transition temperature and enhances its elongation at break and impact resistance. These findings offer valuable insights into expanding the industrial applications of PLA.

The impact of PEG as a plasticizer on the properties of PLA/PEG blends has been extensively studied [30,43]. PEG is highly miscible with PLA due to the close solubility parameters of the two materials and the reaction between the hydroxyl groups in PEG molecules and the carboxyl groups in PLA molecules. The miscibility of PEG with PLA is affected by its molecular weight and content [25,28,30]. Baiardo et al. [25] demonstrated that low molecular weight PEG offers the best performance in terms of miscibility and plasticizing efficiency. Li et al. [28] investigated the effects of PEG molecular weight and quantity on the thermal and mechanical properties of PLA/PEG blends. Their findings suggest that PEG-10,000 ($M_w = 10,000$ g/mol) significantly enhances the crystallization capacity and impact toughness of PLA. However, excessive PEG-10,000 content can result in phase separation due to crystallization.

Additionally, the process of plasticization has an impact on the crystallization behavior of PLA. Various plasticizers have been found to decrease the nucleation density, increase the rate of spherulitic growth, and affect the crystallinity and crystallization rate of PLA [32,40,42,44,45]. Greco et al. [42] found that the addition of PEG resulted in a significantly faster crystallization rate and a higher degree of crystallinity in PLA. The study emphasizes the significance of taking into account the molecular weight and quantity of PEG in plasticizing PLA and its effect on the properties of PLA/PEG blends.

In numerous applications, enhancing the crystallinity of polylactic acid (PLA) is desirable to improve its mechanical properties and heat resistance. However, the slow crystallization of PLA poses challenges in achieving significant crystallinity using common melt processing technologies. However, heating the material within a specific temperature range through annealing can significantly increase its crystallinity. Research has shown that annealing PLA at elevated temperatures for a certain duration results in a significant increase in crystallinity, leading to a notable improvement in heat deflection temperature [15,46].

PLA can crystallize into three forms: α , β , and γ , depending on the crystallization conditions. The research findings indicate that PLA can crystallize into both α and α' forms, and the development of these forms is influenced by the crystallization temperature, time, and the molecular weight of PLA [46–53].

Furthermore, it was discovered that the melting behavior of PLA is affected by the crystallization temperature, specifically the α' and α content. On the DSC thermograms, a minor exothermic peak was observed just before the melting peak when PLA was crystallized below 100 °C. This peak was associated with the α' - α (disorder-order) solid-state phase transition, without the melting of the α' phase. However, the exotherm disappeared when PLA was crystallized between 100 °C and 120 °C, but the melting process became bimodal. The height of the first endotherm increased in relation to the second one as the crystallization temperature increased. Both endotherms were associated with the melting of the α phase. The first peak was attributed to the synchronous melting of the original α crystals and the α' - α phase transition, which occurred through a melt recrystallization mechanism. The second peak was attributed to the melting of the α crystals resulting from the α' - α transition. When the crystallization temperature exceeded 120 °C, only one melting peak was observed, which was related to the melting of the α phase. According to Tábi et al. [46], the content of the crystalline forms α' and α significantly influenced the heat deflection temperature, mechanical properties, and creep resistance of PLA. These properties improved as the α to α' ratio increased. Zennaki et al. [54] investigated the impact of annealing temperature (80–140 °C) and time (3–30 h) on the crystalline structure of PLA.

This study investigates the impact of using low molecular weight PEG ($M_n = 400$ g/mol) as a plasticizer for PLA. The study examines the effect of plasticization on the crystallization behavior, thermal, dynamic mechanical, and rheological properties of PLA. The miscibility of the PLA/PEG mixture is important in various applications. Its limits are defined and

analyzed experimentally using DSC, DMA, and dynamic rheometry, as well as theoretically. Particular attention is also paid to correlating the crystalline forms α' and α with crystallinity improvement. Additionally, the combined effect of PEG addition and annealing is assessed, with particular attention given to the crystallinity and crystalline structure of PLA.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

The study utilized Ingeo 4043D PLA from NatureWorks (NatureWorks LLC, Minnetonka, MN, USA), a semi-crystalline film grade resin in pellet form containing approximately 4.5 mol% of D-isomer units. Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France) provided liquid PEG-400, the plasticizer, while Honeywell (Honeywell, Seelze, Germany) supplied chloroform, the solvent.

2.2. Sample Preparation

PLA-based films with different PEG contents (1, 2, 5, 10, 15, 20, and 30 wt%) were prepared using the solvent casting method. To prevent hydrolytic degradation during processing, the highly hygroscopic PLA pellets were dried in a vacuum oven at 50 °C for 24 h before blending. PEG was used as received. PLA and PEG were dissolved separately in chloroform using an orbital shaker operating at 300–400 rpm under ambient conditions. The solutions were then mixed and stirred for approximately 3 h to form homogeneous solutions. The resulting solutions were poured into glass Petri dishes and allowed to evaporate at ambient temperature over a period of 3 days. Subsequently, the samples were dried under vacuum at 40 °C for 24 h to remove any residual traces of solvent. In order to obtain a reference material, neat PLA was also processed in the same manner. The resulting films were approximately 0.2 mm thick.

For the dynamic mechanical analysis, films were prepared with a thickness of approximately 0.25 mm from the solvent-casted samples. This was achieved by hot pressing at 190 °C, followed by immediate quenching into ice water (~2 °C) to erase the solvent history.

Annealing was performed on melt-quenched samples of neat PLA and PLA plasticized with 10% PEG (PLA/PEG-90/10). The samples underwent annealing in a vacuum oven at temperatures ranging from $T_a = 80$ –120 °C for time intervals of $t_a = 1$ and 24 h. The annealed samples will be referred to as a-PLA ($T_a; t_a$) and a-PLA/PEG-90/10 ($T_a; t_a$) for PLA and PLA/PEG-90/10, respectively. The unannealed reference samples will be referred to as un-PLA and un-PLA/PEG-90/10. All materials were stored in a desiccator at ambient temperature until analysis.

2.3. Characterization

2.3.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC measurements were conducted using a TA Instruments Q2000 differential scanning calorimeter (TA Instruments, New Castle, DE, USA) that was equipped with a refrigerated cooling system (RCS90). The temperature and heat flow scales of the calorimeter were calibrated using high purity indium standards. The scans were performed on 10–12 mg samples that were hermetically sealed into aluminum Tzero pans (TA Instruments, New Castle, DE, USA), under a nitrogen gas flow of 50 mL/min. The solvent-casted samples were heated to 180 °C for 3 min to erase the solvent history. They were then cooled to –60 °C and held for 2 min before being reheated to 180 °C. The heating and cooling rates were 10 and 20 °C/min, respectively. The annealed samples were heated from –60 to 180 °C at a rate of 10 °C/min.

2.3.2. Dynamic Mechanical Analysis (DMA)

DMA measurements were performed using a TA Instruments Q800 dynamic mechanical analyzer (TA Instruments, New Castle, DE, USA) in tension mode. The oscillation amplitude and preload force were set to 15 μ m and 0.01 N, respectively. The experiments

were conducted from room temperature to 180 °C at a heating rate of 3 °C/min and a frequency of 1 Hz. The samples were rectangular with dimensions of approximately 25 × 5 × 0.25 mm³, and the span length was approximately 8 mm.

2.3.3. Dynamic Rheological Measurements

Dynamic rheometry involves applying a sinusoidal shear solicitation to a material and measuring the resultant response. Controlled-strain rheometers induce a sinusoidal strain $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ of low amplitude γ_0 (low enough to remain within the linear viscoelastic region of the material) and angular frequency ω , and measure the resulting sinusoidal stress $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$ of amplitude σ_0 , with the same angular frequency ω but out of phase by a phase angle δ ($0 < \delta < \pi/2$ for a viscoelastic material). Using complex notation for the strain $\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$ and the stress $\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$, the complex modulus is then defined as:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{1}$$

with:

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ and } G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

The storage (elastic) modulus $G'(\omega)$ characterize the energy stored by the material, and the loss (viscous) modulus $G''(\omega)$ characterize the energy dissipated by the material.

The complex viscosity $\eta^*(\omega)$ is defined as:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0 i \omega} e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \frac{\sin \delta - i \cos \delta}{\omega} = \frac{G''(\omega)}{\omega} - i \frac{G'(\omega)}{\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \tag{2}$$

with:

$$|\eta^*(\omega)| = \sqrt{\eta'^2(\omega) + \eta''^2(\omega)} = \frac{1}{\omega} \sqrt{G''^2(\omega) + G'^2(\omega)}$$

To broaden the empirical Cole-Cole model spectrum, which was initially introduced in the context of dielectric relaxation, to $\eta^*(\omega)$, Havriliak and Negami [55] proposed a generalization of the Cole–Cole equation as follows:

$$\eta^*(\omega) = \eta^*_0 [1 + (i\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \tag{3}$$

The original phenomenological Carreau–Yasuda model which was developed for steady-state viscosity (i.e., $\eta(\dot{\gamma})$), is given by:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 [1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{\frac{n-1}{a}} \tag{4}$$

where η_0 is the zero-shear viscosity, λ represents the relaxation time which corresponds to the frequency of the onset of the shear thinning behavior, a stands for the Yasuda parameter which indicates the width of the transition region between the Newtonian and shear-thinning behavior and n corresponds to the power law index.

Within the linear viscoelastic regime, the applicability of the Cox–Merz rule ($\eta(\dot{\gamma}) = \eta(\omega)$) for ($\dot{\gamma} = \omega$) to linear polymers [56,57], allows to use the Carreau–Yasuda model for complex viscosity:

$$|\eta^*(\omega)| = \eta^*_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \tag{5}$$

Lertwimolnun et al. [58] and Berzin et al. [59] extended the Carreau–Yasuda model for materials presenting an increase in viscosity at low frequency, adding the term σ_e/ω , as follows:

$$|\eta^*(\omega)| = \frac{\sigma_e}{\omega} + \eta^*_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \tag{6}$$

where σ_e is the yield stress. The term σ_e/ω is analogous to $\sigma_e/\dot{\gamma}$ according to the Cox–Merz rule, where a strong increase in viscosity is observed towards low shear rates describing the elastic character of liquids, and often represented by Bingham behavior.

The rheological properties of the solvent-casted samples were measured using a TA Instruments Discovery Hybrid Rheometer (DHR-2) (TA Instruments, New Castle, DE, USA) with a 25 mm parallel plate geometry. The experiments were performed at 180 °C, and the samples were allowed to equilibrate for 1 min before measurements. The gap between the parallel plates was set to 0.2 mm for all tests. The linear viscoelastic region was determined by running strain sweep tests from 0.1 to 100% at an angular frequency of 10 rad/s. Frequency sweep tests were conducted subsequently at the selected strain of 5% over an angular frequency range of 600–0.1 rad/s.

3. Results and Discussion

3.1. Plasticization

3.1.1. Thermal Behavior and Miscibility

The thermal properties of neat PLA, neat PEG, and their blends were analyzed using DSC. Figure 1a,b show the DSC thermograms recorded during cooling and second heating, respectively. The values of the glass transition temperature (T_g), the cold crystallization temperature (T_{cc}), the melting temperatures (T_{m1} and T_{m2}) as well as the cold crystallization enthalpy (ΔH_{cc}) and the melting enthalpy (ΔH_m), were determined from the second heating scan. Table 1 displays the corresponding results, including the calculated crystallinity degree (X_c) using Equation (7).

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_m}{w_{\text{PLA}} \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \quad (7)$$

where w_{PLA} is the weight fraction of PLA in the blend and ΔH_m^0 represents the enthalpy of fusion of fully crystalline PLA, which was reported by Fischer et al. [60] to be 93.1 J/g.

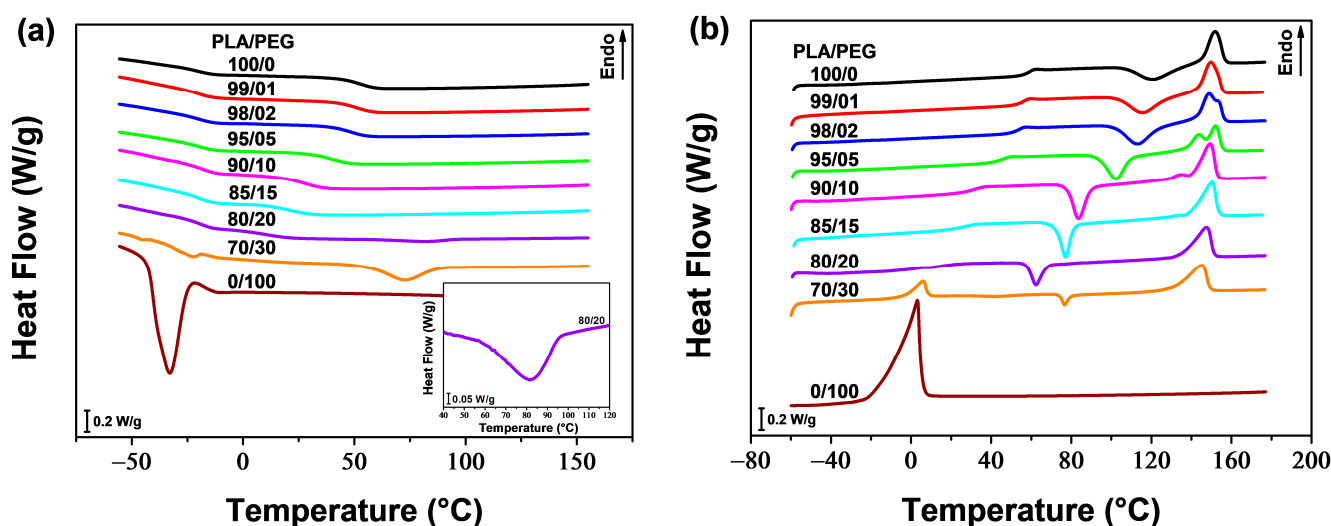


Figure 1. DSC thermograms of PLA/PEG blends during (a) cooling and (b) second heating.

Table 1. Thermal characteristics of PLA in PLA/PEG blends, determined from the second heating scan.

PLA/PEG (wt/wt)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
100/0	59.3	121.5	151.9	—	13.19	13.80	14.8
99/01	56.5	116.0	149.8	153.8	14.07	15.16	16.5

Table 1. Cont.

PLA/PEG (wt/wt)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
98/02	54.2	113.3	148.9	154.0	14.18	16.21	17.8
95/05	45.9	102.3	148.4	152.0	14.78	17.00	19.2
90/10	32.5	83.7	134.3	149.3	15.52	18.52	22.1
85/15	27.0	77.2	132.9	150.5	13.01	17.58	22.2
80/20	16.5	62.3	147.5	—	9.42	17.59	23.6
70/30	—	76.7	145.0	—	2.31	17.02	26.1

Figure 1a shows that neat PLA and PLA plasticized with 1, 2, 5, 10, and 15 wt% of PEG did not exhibit any crystallization peak during cooling from the melt (at a cooling rate of 20 °C/min). However, a weak and broad crystallization peak of the PLA phase was observed for PLA/PEG-80/20 near 82 °C (see insert in Figure 1a), and a clear and well-defined peak for PLA/PEG-70/30 at around 73 °C. Upon cooling, neat PEG demonstrated a strong ability to crystallize, with a distinct peak at approximately −33 °C. In addition to the PLA phase's crystallization peak, a small peak was detected at around −22 °C for the blend containing 30 wt% of PEG, indicating phase separation at this concentration. Li et al. [28] found similar behavior when plasticizing PLA with PEG-10,000. They observed crystallization peaks of the PEG phase in the DSC cooling thermograms when the plasticizer content exceeded 10 wt%. This suggests a phase separation, which was further confirmed by means of transmission electron microscopy.

The thermograms of the second heating scan for neat PLA and PLA plasticized with up to 20 wt% of PEG (Figure 1b) show the cold crystallization of the PLA phase above the glass transition, followed by the melting of PLA crystals at higher temperatures (130–160 °C). PLA plasticized with 1, 2, 5, 10, and 15 wt% of PEG exhibit a double melting peak, with the lower temperature peak gradually fading away as the plasticizer content increases and the higher temperature peak becomes dominant. The first peak corresponds to the melting of the original α -form crystals that developed during non-isothermal cold crystallization. The second peak is associated with the melting of the disordered α' -form, which transformed to the ordered α -form through a melt-recrystallization process [46,53,61]. It is noteworthy that increasing the plasticizer content from 1 to 15 wt% leads to a decrease in the α to α' ratio. However, when the PEG content reached 20 wt% and beyond, only one melting peak was observed, indicating the formation of α -form crystals. This double melting behavior of PLA when a plasticizer is added has been reported by several authors [6,14,26,62].

Figure 1b and Table 1 demonstrate that PLA samples containing up to 20 wt% of PEG exhibit a single T_g . This T_g decreases with increasing plasticizer content, from 59.3 °C for neat PLA to 16.5 °C for PLA/PEG-80/20 (i.e., a decrease of 43 °C), indicating the miscibility of the blends. Similarly, T_{cc} decreases with increasing PEG content up to 20 wt%. The cold crystallization peak of neat PLA is centered at 121.5 °C, while those of plasticized samples become sharper and shift to lower temperatures. The gradual decrease in T_{cc} as PEG concentration increases, reaching 62.3 °C for PLA/PEG-80/20 (i.e., a decrease of 58 °C), indicates miscibility of the PLA/PEG systems up to 20 wt% of PEG content. The melting temperatures, however, did not significantly change with plasticizer content, but all blends exhibited a lower T_{m1} value compared to neat PLA.

A small crystallization peak was observed during the second heating scan for the blend containing 30 wt% of PEG. This is because the majority of crystallization occurred during the cooling process from the melt. The T_{cc} of this blend did not follow the same trend as the ones of PLA/PEG blends with lower PEG content, and increased to 76.7 °C. The DSC heating thermogram showed two distinct endothermic peaks for this sample. These peaks correspond to the melting peaks of the PEG phase and the PLA phase, respectively, confirming the phase separation of the blend. The T_g , however, was not clearly defined due to the overlap of the PLA glass transition with the PEG melting peak.

The Fox formula [63] was used to confirm the miscibility of mixtures containing up to 20 wt% of PEG.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (8)$$

where T_g is the glass transition temperature of the blends, T_{g1} and T_{g2} are those of the blends' components, and w_1 and w_2 are their weight fractions (with $w_1 + w_2 = 1$). Subscripts 1 and 2 refer to PLA and PEG, respectively. The T_{g2} of PEG could not be determined within the range of our DSC experiments; however, a value of -78 °C was reported for PEG-400 in the literature [64]. Figure 2a shows the application of the Fox equation to the T_g s measured by DSC for PLA/PEG blends. The Fox equation was constructed using the measured T_g of PLA ($T_{g1} = 59.3$ °C) and the T_g reported in the literature for PEG 400 ($T_{g2} = -78$ °C). The measured T_g s conform well to the Fox equation, indicating that the PLA/PEG blends in this study are miscible up to at least 20 wt% of PEG content.

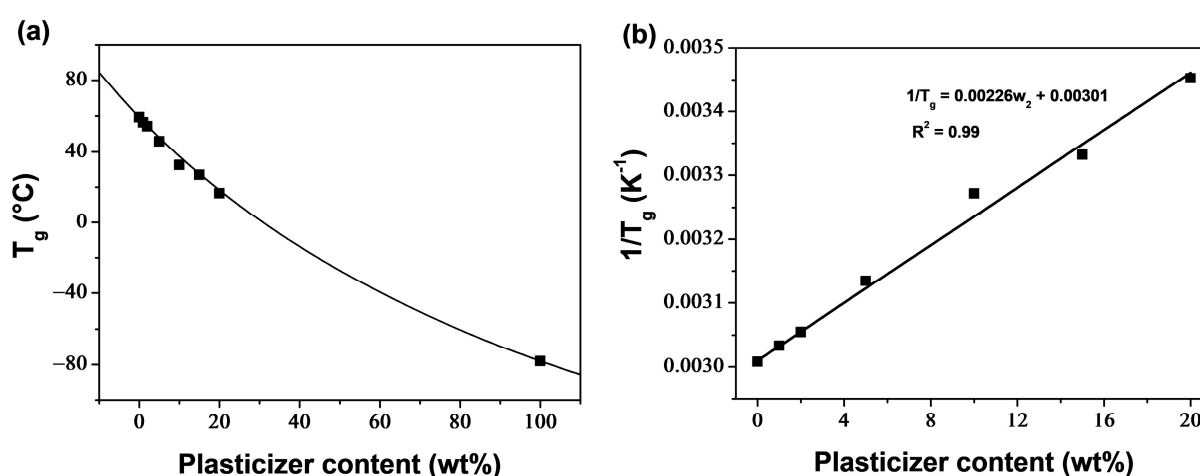


Figure 2. (a) Glass transition temperature of PLA/PEG blends: experimental data (symbols) and Fox equation (solid line). (b) Reciprocal of the glass transition temperature of PLA/PEG blends; the solid line represents the linear regression curve.

Additionally, miscibility can be examined without the need for the T_g of PEG. In fact, Equation (8) can be rewritten as:

$$\frac{1}{T_g} = \left(\frac{1}{T_{g2}} - \frac{1}{T_{g1}} \right) w_2 + \frac{1}{T_{g1}} \quad (9)$$

Equation (9) shows that $1/T_g$ has a linear relationship with w_2 , indicating miscibility when the reciprocals of the measured T_g s vary linearly with the plasticizer content. Figure 2b demonstrates good linearity between the reciprocals of T_g s and the change in PEG content ($R^2 = 0.99$), confirming miscibility within the plasticizer concentration range of 0–20 wt%. Furthermore, the T_g of PEG can be estimated from the slope of the linear regression curve, and was found to be -83.4 °C, slightly lower than the experimental value reported in the literature (-78 °C).

The degree of crystallinity (X_c), calculated using Equation (7), increased with higher PEG content, as shown in Figure 3. The plasticizer enhanced the crystallization ability of PLA by increasing polymer chain mobility. In the concentration range of 1–15 wt% of plasticizer, there was a significant increase in X_c , from 14.8 wt% for neat PLA to 22.2 wt% for PLA/PEG-90/15. An inflection point was noticed at 15 wt% of PEG content, and for high PEG content, X_c continued to increase. The increase in crystallinity in the plasticizer content range of 1–15 wt% was accompanied by a decrease in the α to α' ratio, but outside this range, only the α crystals developed. PLA/PEG-70/30 reached the highest value of X_c , which was of 26.1%, indicating evidence of phase separation.

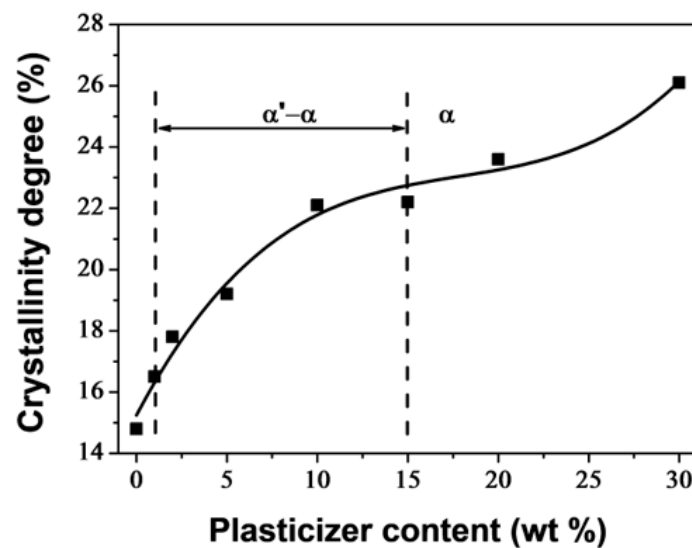


Figure 3. Crystallinity degree of PLA/PEG blends as function of PEG content.

The decrease of T_g and T_{cc} , along with the increase in X_c as the plasticizer level increased, were attributed to the improved molecular chain mobility of PLA resulting from the lubricating effect of PEG. The molecules of PEG diffused into the PLA matrix, penetrating between the polymer chains. This increased the free volume and decreased the intermolecular polymer chain interactions, resulting in improved chain mobility at lower temperatures [20,21].

3.1.2. Non-Isothermal Cold Crystallization Kinetics

Crystallization is a first order phase transition in which a material undergoes a transition from an amorphous state to a crystalline phase. The crystallization enthalpy can be determined by measuring the area under the exothermic peak during the crystallization process. The equation for expressing the relative crystallinity (X_T) as a function of temperature is as follows [65]:

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_{cc}}{dt} \right) dt}{\Delta H_{cc}} \quad (10)$$

where T_0 is the temperature at the crystallization onset, T represents a temperature during the crystallization process, dH_{cc} corresponds to the enthalpy of crystallization released during an infinitesimal temperature range dt , and ΔH_{cc} stands for the overall heat released during the crystallization process.

Assuming minimal thermal lag between the sample and the DSC furnace, the relationship between crystallization time t and sample temperature T can be formulated as follows [66]:

$$t = \frac{T - T_0}{\phi} \quad (11)$$

where ϕ represents the heating rate.

Figure 4 shows the change in relative crystallinity over time for PLA/PEG blends that were non-isothermally cold crystallized at a heating rate of 10 °C/min, with plasticizer content ranging from 0–15 wt%. All curves have a sigmoidal shape. The plateau of the curves in the early stage of crystallization reflects the induction period during which nuclei were formed. Subsequently, the crystals grew, as evidenced by the ascending part of the curves. During the final stage of crystallization, the upward curvature of the plots is attributed to secondary crystallization resulting from the impingement of spherulites. The crystallization rate decreased in this stage, but the crystallinity continued to increase slowly until the completion of the crystallization process [67,68].

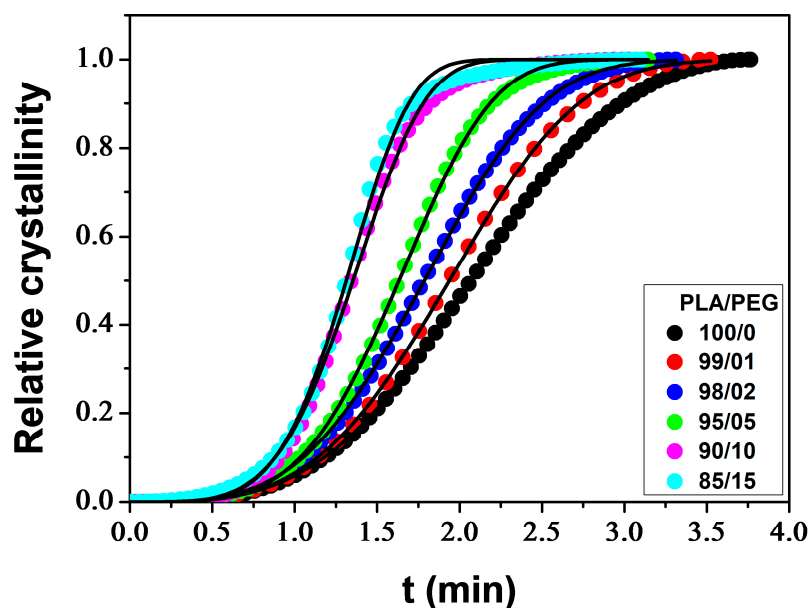


Figure 4. Relative crystallinity as function of time for PLA/PEG blends at a heating rate of 10 °C/min: experimental data (symbols) and Avrami model (solid line).

Several models have been proposed in the literature for the quantitative description of crystallization kinetics, the most common approach being that of Avrami [69]:

$$X_t = 1 - \exp(-kt^n) \quad (12)$$

where X_t stands for the relative crystallinity depending on time t , k is the crystallization rate constant depending on the nucleation and growth rate, and n represents the Avrami exponent depending on the nucleation type and the growth geometry of the crystals. The Avrami equation was proposed for isothermal crystallization. For non-isothermal processes, the parameter k should be appropriately corrected because the temperature constantly changes during the measurements, affecting the rates of both nuclei formation and spherulite growth, which are temperature-dependent [45]. Assuming a constant heating rate (ϕ), Jeziorny [70] proposed a correction for the crystallization rate constant as follows:

$$\log k = \log\left(\frac{k_c}{\phi}\right) \quad (13)$$

where k_c is the corrected crystallization rate constant. The study utilized the Avrami equation to conduct an analysis by fitting the experimental X_t data to Equation (12), as illustrated in Figure 4. Table 2 lists the values of the kinetic parameters (n , k and k_c) along with the R^2 parameter. The Avrami method offers a suitable description of the non-isothermal crystallization for the samples under study. However, minor deviations were observed at high X_t (>90%) due to the neglect of the significant role of the secondary crystallization process [45]. Table 2 shows that n values increase with higher plasticizer content, indicating that the addition of PEG affects the mechanisms of nucleation and growth of PLA crystals. The n parameter ranges from 3.34 to 4.73, suggesting three-dimensional spherulitic growth with sporadic or simultaneous nucleation types [71]. The k_c parameter increases with increasing plasticizer content, indicating that the crystallization process of PLA was accelerated by the addition of PEG. This phenomenon was also observed in PLA plasticized with jojoba oil [45] and PLA plasticized with thermoplastic starch [72]. The plasticizer enhances the chain mobility of PLA, which in turn enhances the crystallization rate by reducing the energy required for the chain folding process during crystallization.

Table 2. Kinetic parameters for non-isothermal cold crystallization of PLA/PEG blends.

PLA/PEG (wt/wt)	$t_{1/2}$ (min)	n	k	k_c	R^2
100/0	2.071	3.34	0.061	0.756	0.9999
99/01	1.938	3.54	0.067	0.763	0.9999
98/02	1.786	3.55	0.088	0.784	0.9999
95/05	1.633	4.12	0.092	0.788	0.9997
90/10	1.354	4.40	0.183	0.844	0.9987
85/15	1.312	4.73	0.192	0.848	0.9983

An important kinetic parameter, the crystallization half-time ($t_{1/2}$), defined as the time required to reach half crystallinity ($X_t = 0.5$), can be calculated from the Avrami parameters as follows:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n} \quad (14)$$

The values of $t_{1/2}$ obtained, as shown in Table 2, decrease with increasing plasticizer level. This demonstrates that the crystallization rate increased as the plasticizer content increased.

3.1.3. Dynamic Mechanical Behavior

Figures 5 and 6 illustrate the temperature dependence of the storage modulus (E') and loss factor ($\tan \delta$) for the melt-quenched PLA/PEG blends. At low temperatures, E' displayed a glassy plateau (E_g), characterizing the glassy rigid state. As the temperature increased, E' decreased as the samples entered the glass transition region. The decrease of E' was observed at lower temperatures as the PEG content increased. Both neat PLA and PLA plasticized with up to 20 wt% of PEG showed a significant decrease in E' (two-three orders of magnitude) to a minimum value of E'_{\min} , followed by a sharp increase due to cold crystallization. After the glass transition, PLA chains became mobile enough to form crystalline regions, which was facilitated by a slow heating rate (3 °C/min) and sinusoidal solicitation. The temperature at which E' starts to increase is considered the temperature of the onset of crystallization (T_{cc}). The significant decrease of E' in the glass transition region, followed by the sharp increase resulting from the cold crystallization for the compositions containing up to 20 wt% of PEG, indicates the amorphous state of these materials before analysis. The blend containing 30 wt% of PEG exhibited a reduced decline of E' in the glass transition region, followed by a slight increase. This suggests that most of the crystallization had already occurred before analysis and the sample was not amorphous. The crystallization caused a stiffening of the macromolecular chains, resulting in an increase of E' up to a rubbery plateau (E_N), which characterizes the rubbery elastic state. The value and length of the rubbery plateau depend on the PEG content. At higher temperatures, E' decreased as the materials began to flow due to the melting of crystals.

One notable observation from E' versus temperature curves is that the rubbery plateau expands as the PEG level increases. This means that the rubbery elastic state is reached more quickly with higher plasticizer content. Another significant effect is the reduction in the size of the hollow formed in the glass transition and cold crystallization regions (due to the decrease and increase of E'), as the PEG content increases. Additionally, the hollow shifts towards lower temperatures with a decrease in T_{cc} , which is attributed to the improvement of PLA chain mobility. Kang et al. [41] reported similar behavior for PLA plasticized with cardanol (CD). They observed that as the CD content increased up to 15 wt%, E' gradually decreased at the glassy state and the temperature at which E' began to rise shifted to a lower temperature. This indicates that the introduction of CD enhanced the cold crystallization ability of PLA.

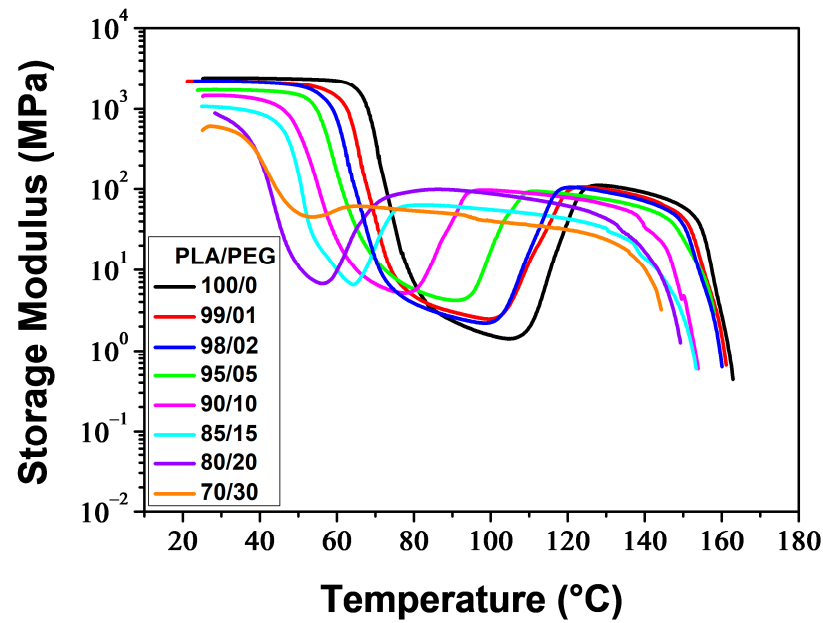


Figure 5. Storage modulus of neat and plasticized PLA.

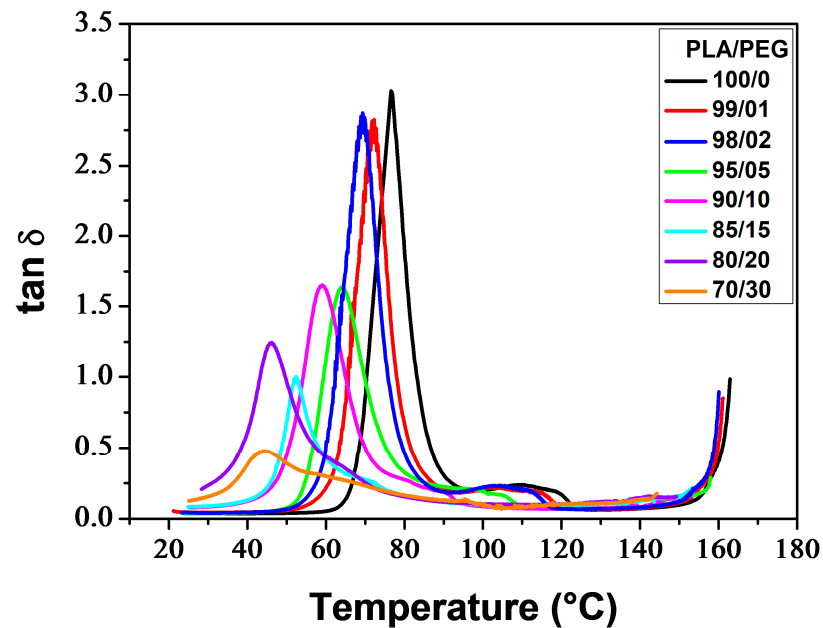


Figure 6. $\tan \delta$ of neat and plasticized PLA.

Figure 6 thermograms illustrate the α -relaxation process, which is associated with the glass transition, for neat and plasticized PLA. The glass transition temperature (T_{α}), determined at the maximum of the $\tan \delta$ peak, decreased with increasing plasticizer level. Additionally, the incorporation of PEG resulted in lower peaks. PLA/PEG-70/30 exhibited a broad and low-intensity peak, which was observed due to crystallization before analysis. The $\tan \delta$ curves also displayed bumps after the glass transition peaks (for low PEG content) or shoulders on the downward side of the peaks (for high PEG content), which were associated with the cold-crystallization process [73,74].

Table 3 reports the main thermo-mechanical properties resulting from the DMA thermograms shown in Figures 5 and 6. These properties include the glassy plateau modulus (E_g), the rubbery plateau modulus (E_N), the glass transition temperature (T_{α}), the temperature of the onset of crystallization (T_{cc}), and the extent in temperature of the rubbery plateau (ΔT_N).

Table 3. Thermo-mechanical properties of neat and plasticized PLA.

PLA/PEG (wt/wt)	E_g (MPa)	E'_{min} (MPa)	E_N (MPa)	ΔT_N ($^{\circ}\text{C}$)	T_{α} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{cc'}$ ($^{\circ}\text{C}$)
100/0	2428	1.4	107	22.2	76.8	105.0
99/01	2230	2.5	103	25.8	71.8	99.6
98/02	2239	2.2	101	27.0	69.4	98.9
95/05	1727	4.2	92	32.8	64.2	91.2
90/10	1470	5.1	90	41.2	59.1	77.7
85/15	1074	6.5	76	49.8	52.4	64.3
80/20	890	6.7	87	54.5	45.9	56.5
70/30	611	45.3	58	68.2	44.3	53.5

Figure 7 illustrates the impact of PEG content on E_g , E_N and ΔT_N . As the PEG content increased, the E_g of PLA/PEG blends decreased from 2428 MPa for neat PLA to 611 MPa for PLA/PEG-70/30, indicating a reduction in rigidity. The E_N values were relatively low and decreased slightly from 107 MPa for neat PLA to 58 MPa for PLA/PEG-70/30 with the addition of PEG. The rigidity of the materials in the rubbery plateau region came from the crystallites, which behaved like crosslinking nodes. Meanwhile, the ΔT_N significantly increased from 22.2 $^{\circ}\text{C}$ for neat PLA to 68.2 $^{\circ}\text{C}$ for PLA/PEG-70/30 due to the shift of $T_{cc'}$ towards lower temperatures with increasing PEG content.

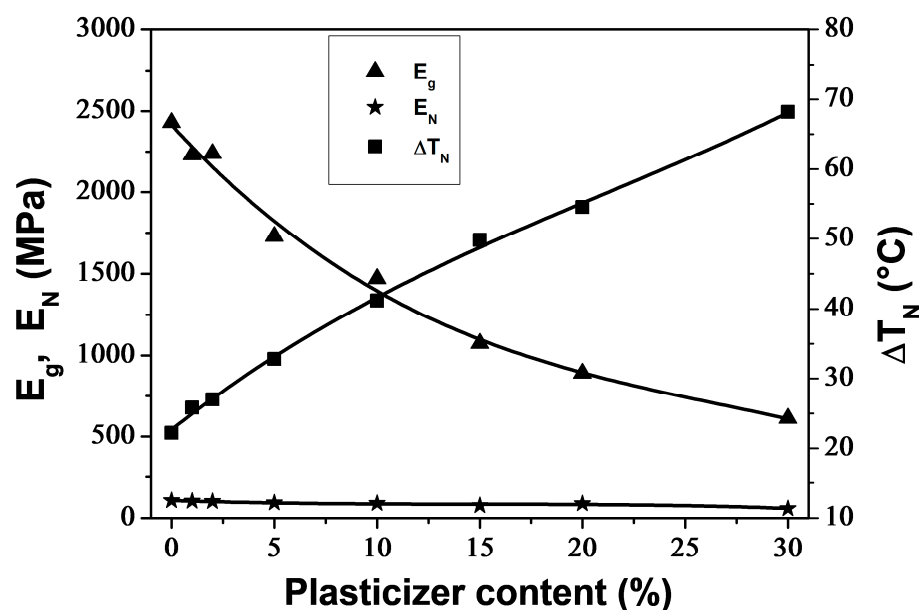
**Figure 7.** Glassy plateau modulus (E_g), rubbery plateau modulus (E_N) and extent in temperature of the rubbery plateau (ΔT_N) for neat and plasticized PLA.

Figure 8 shows that increasing the plasticizer concentration decreased T_{α} and $T_{cc'}$ in a monotonous manner until reaching a plateau value at around 20 wt% PEG content. This indicates phase separation in the blend containing 30 wt% PEG, as demonstrated by the presence of two melting peaks in the respective DSC thermogram. T_{α} and $T_{cc'}$ exhibited similar trends to T_g and T_{cc} as determined by DSC technique (Table 1), but with T_{α} values approximately 15 $^{\circ}\text{C}$ higher than T_g values. Averous et al. [75] attribute the difference between the temperatures corresponding to the transitions observed by DMA and DSC to the frequency of the analysis method.

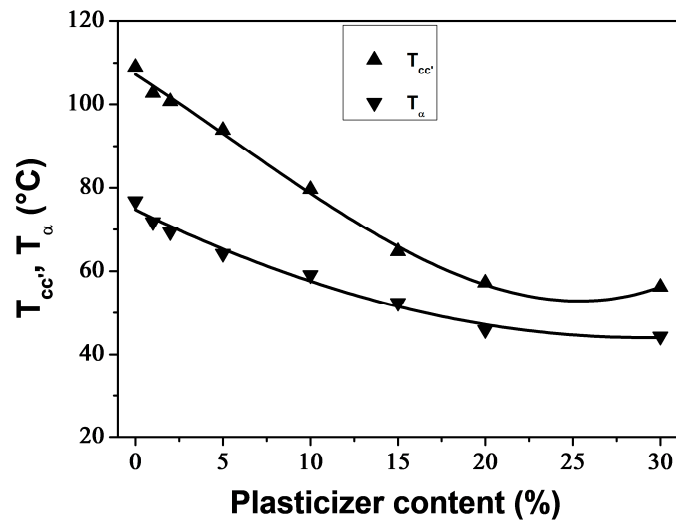


Figure 8. Glass transition temperature (T_{α}) and temperature of the onset of crystallization (T_{cc}) for neat and plasticized PLA, obtained from DMA thermograms.

3.1.4. Rheological Properties

The melt viscosity of polymers is highly sensitive to changes in the structure of macromolecular chains and the addition of plasticizers. Plasticizers, by definition, increase the free volume of the polymer and the mobility of the chains. Therefore, rheological measurements are both of practical and fundamental interest in this study. The study measured the storage modulus (G'), loss modulus (G''), and complex viscosity (η^*) of PLA/PEG blends at a temperature of 180 °C and a strain of 5% over an angular frequency range of $\omega = 600\text{--}0.1$ rad/s.

Figure 9 shows the plots of G' versus angular frequency for PLA/PEG blends. For all compositions, G' increased as the angular frequency increased, but decreased with increasing PEG content. The decrease in G' with increasing PEG content was due to a decrease in molecular entanglements. PLA samples plasticized with up to 20 wt% of PEG showed parallel log G' versus log ω slopes beyond $\omega \approx 2$ rad/s. Below $\omega \approx 2$ rad/s, a decrease in the slopes was observed due to the re-entanglement of the molecular chains, resulting in excess elasticity. For PLA/PEG-70/30, a significant change in the slope occurred around $\omega \approx 30$ rad/s, due to a high rate of re-entanglement, which can be attributed to the phase separation of this mixture, as described in previous sections.

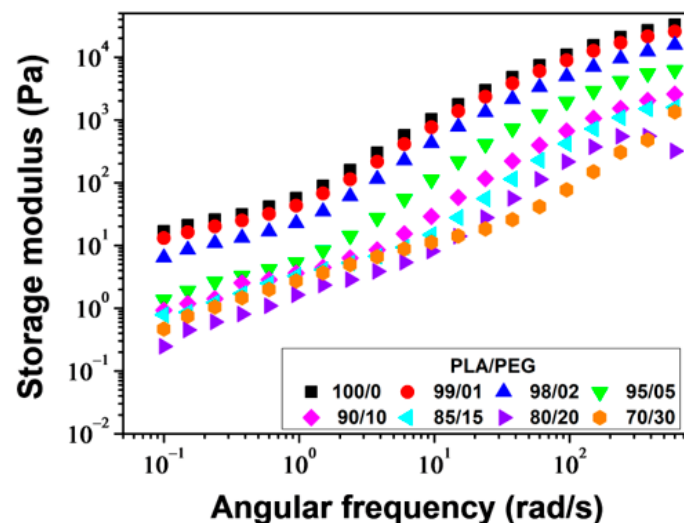


Figure 9. Storage modulus versus angular frequency for PLA/PEG blends at 180 °C.

Figure 10 displays the plots of G'' versus angular frequency. G'' increased linearly with increasing angular frequency for all samples but decreased with increasing PEG content. The decrease of G'' with increasing PEG concentration indicates a positive plasticization effect.

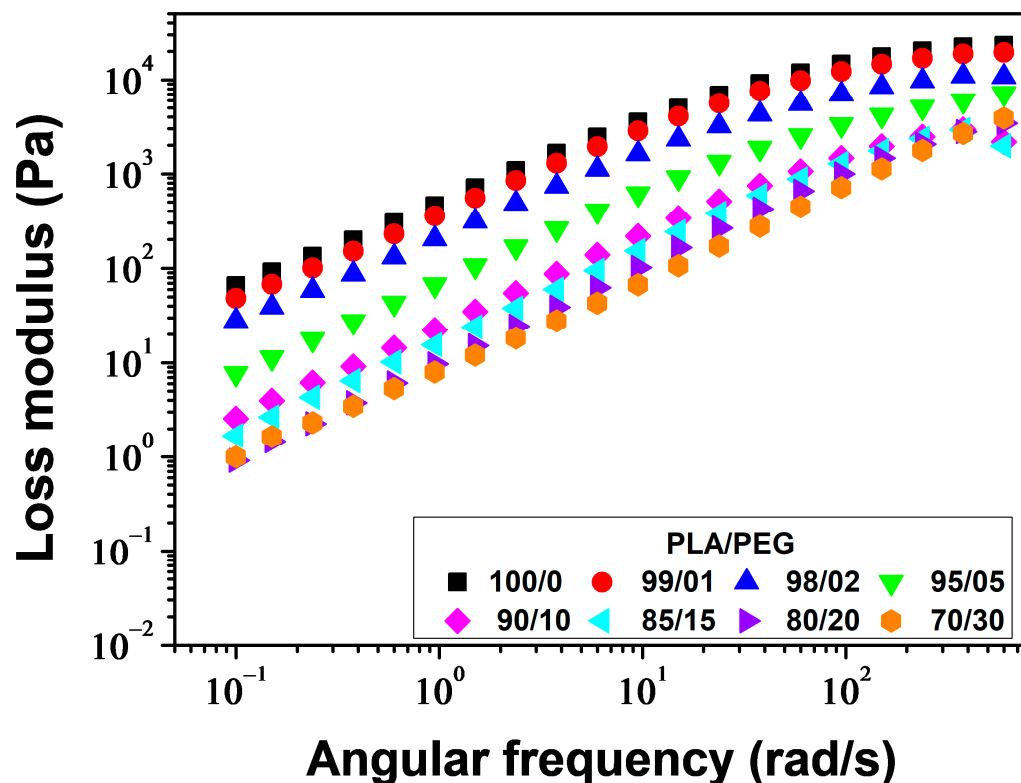


Figure 10. Loss modulus versus angular frequency for PLA/PEG blends at 180 °C.

Figure 11 shows the angular frequency dependence of complex viscosity (η^*) for various samples. The samples containing 0–20 wt% of PEG exhibit a Newtonian plateau, followed by a shear thinning behavior above $\omega \approx 30$ rad/s. Neat PLA and PLA plasticized with 1 and 2 wt% of PEG exhibit an increase in viscosity with decreasing angular frequency below $\omega \approx 1$ rad/s. This behavior is described using the Carreau–Yasuda model with yield stress [58,59]:

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma_e}{\omega} + \eta^*_0 [1 + (\lambda\omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (15)$$

where σ_e is the yield stress, η^*_0 represents the zero-shear viscosity, λ stands for the relaxation time which corresponds to the frequency of the onset of the shear thinning behavior, a corresponds to the Yasuda parameter which indicates the width of the transition region between the Newtonian and shear-thinning behavior and n is the power law index. The values of these parameters, along with the R^2 parameter, are presented in Table 4. The model accurately fit the complex viscosities of PLA/PEG blends containing up to 20 wt% of PEG. The plasticizing effect of PEG was demonstrated by a significant decrease in η^*_0 from 490 to 10 Pa·s, σ_e from 19.5 to 0 Pa, and λ from 0.0251 to 0.0045 s. The curve of η^* versus ω confirms the phase separation of PLA/PEG-70/30, as already demonstrated by DSC. It shows two relaxation times: the first between $\omega \approx 0.1$ and $\omega \approx 9.5$ rad/s with a relaxation time $\lambda_1 \approx 2.6420$ s, and the second between $\omega \approx 9.5$ and $\omega \approx 230$ rad/s with a relaxation time $\lambda_2 \approx 0.0042$ s. This observation indicates the presence of two distinct relaxation processes in the material, confirming the phase separation effect of PLA/PEG-70/30 already demonstrated by DSC.

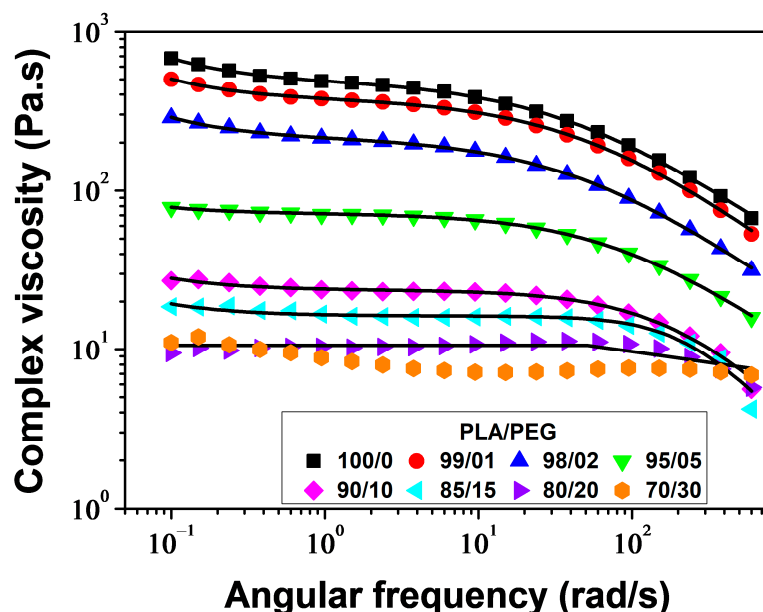


Figure 11. Complex viscosity versus angular frequency for PLA/PEG blends at 180 °C: experimental data (symbols) and the model of Carreau–Yasuda with yield stress (solid line).

Table 4. Parameters of the model of Carreau–Yasuda with yield stress.

PLA/PEG (wt/wt)	σ_e (Pa)	η^*_0 (Pa.s)	λ (s)	n	a	R^2
100/0	19.5	490	0.0251	0.31983	0.786	0.9995
99/01	12.5	379	0.0186	0.26112	0.798	0.9997
98/02	7.5	214	0.0233	0.32032	0.832	0.9995
95/05	0.7	71	0.0123	0.31301	0.919	0.9995
90/10	0.5	23	0.0046	3.1×10^{-14}	1.069	0.9909
85/15	0.3	16	0.0045	2.9×10^{-14}	1.763	0.9676
80/20	0	10	0.0054	5.0×10^{-1}	4.893	0.8649

3.2. Annealing

3.2.1. Thermal Properties and Crystalline Structure

The thermal properties and crystalline structure of PLA and PLA/PEG-90/10 samples were investigated by DSC after annealing at various temperatures ($T_a = 80$ – 120 °C) for different durations ($t_a = 1$ and 24 h). Figures 12 and 13 show the DSC thermograms obtained during the first heating for a-PLA and a-PLA/PEG-90/10 samples, respectively. The DSC thermograms provided the thermal characteristics, which are listed in Tables 5 and 6. The tables also list the degree of crystallinity (X'_c), which is calculated using the following equation:

$$X'_c (\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{w_{PLA} \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \quad (16)$$

The reference samples that were melt-quenched (unannealed) showed cold-crystallization peaks at approximately 117 °C and 83 °C for un-PLA and un-PLA/PEG-90/10, respectively, due to their amorphous nature. In the annealed samples, the cold-crystallization peak was absent, except for a-PLA ($T_a = 80$ °C; $t_a = 1$ h), which showed a cold-crystallization peak at 103 °C. This indicates that the crystallization of this sample was incomplete during annealing ($X'_c = 7.9\%$).

The melting behavior of PLA is significant as it provides insight into the crystalline structure formed during annealing. The shape of the melting peaks, and therefore the crystalline order of PLA (α and α' content), was affected by the annealing time and temperature, as well as the addition of PEG.

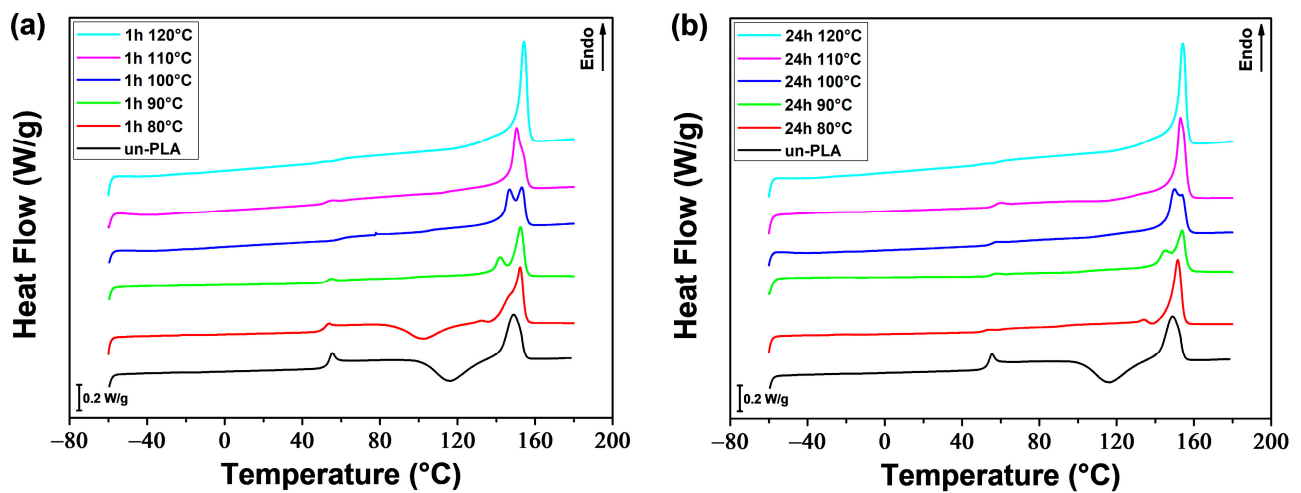


Figure 12. DSC thermograms of PLA samples annealed at various temperatures for (a) 1 h and (b) 24 h.

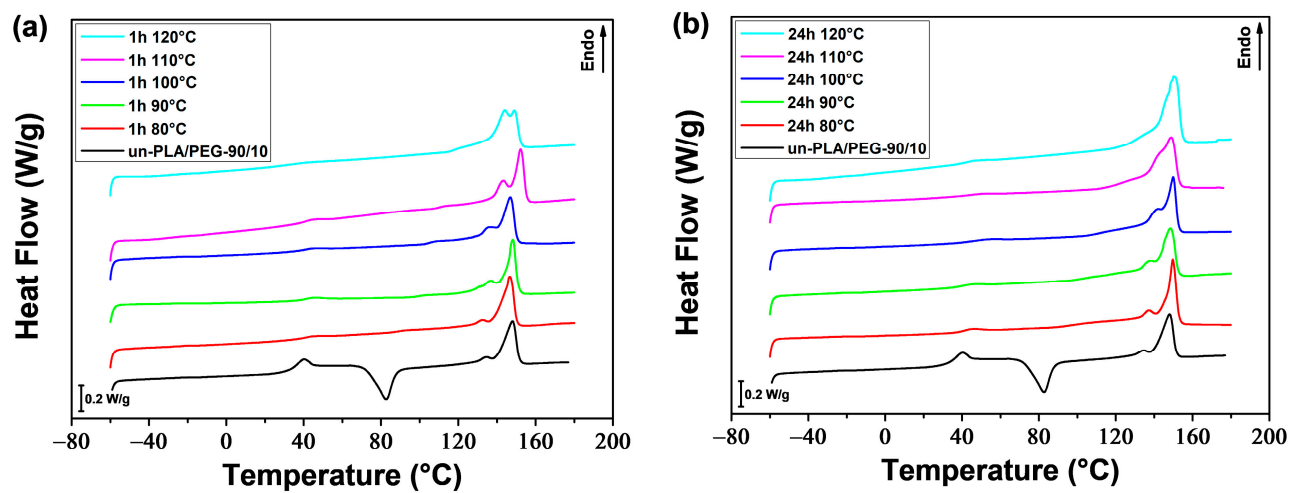


Figure 13. DSC thermograms of PLA/PEG-90/10 samples annealed at various temperatures for (a) 1 h and (b) 24 h.

Table 5. Thermal properties of annealed PLA samples.

t_a (h)	T_a (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{exo} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X'_c (%)
-	-	54.2	116.6	16.47	—	149.1	—	17.64	1.3
1	80	52.0	102.9	11.43	135.9	—	152.4	18.78	7.9
1	90	53.4	—	—	—	141.9	152.5	21.36	22.9
1	100	59.6	—	—	—	146.7	153.2	22.97	24.7
1	110	52.4	—	—	—	150.6	—	23.35	25.1
1	120	56.4	—	—	—	150.8	—	24.74	26.6
24	80	51.6	—	—	138.4	—	151.7	17.39	18.7
24	90	55.4	—	—	—	144.8	153.9	22.25	23.9
24	100	56.0	—	—	—	150.0	153.9	24.21	26.0
24	110	57.0	—	—	—	153.1	—	29.39	31.6
24	120	57.5	—	—	—	154.2	—	30.59	32.9

Table 6. Thermal properties of annealed PLA/PEG-90/10 samples.

t_a (h)	T_a (°C)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{exo} (°C)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	X'_c (%)
-	-	37.4	82.7	14.89	—	134.2	148.1	17.13	2.7
1	80	40.8	—	—	—	132.2	146.7	22.17	26.5
1	90	40.7	—	—	—	136.1	148.3	23.77	28.4
1	100	41.3	—	—	—	135.3	146.9	25.13	30.0
1	110	40.9	—	—	—	143.0	152.2	24.03	28.7
1	120	36.6	—	—	—	144.1	149.1	25.40	30.3
24	80	41.9	—	—	—	137.3	149.7	28.36	33.8
24	90	41.2	—	—	—	137.2	148.5	28.45	34.0
24	100	48.1	—	—	—	141.7	149.9	29.44	35.1
24	110	43.7	—	—	—	142.3	149.0	32.44	38.7
24	120	43.1	—	—	—	150.1	—	34.45	41.1

The PLA samples annealed at 80 °C for 1 h and 24 h exhibited a small exothermic peak just prior to the melting peak related to the α' - α solid-state phase transition. This suggests that only the disordered α' crystalline form developed during annealing, as previously reported and discussed by various authors [50,51,53]. By increasing the temperature (T_a), the exothermic peak before melting disappeared, but instead, a double melting peak was observed for a-PLA samples when T_a was set to ($T_a = 90$ – 110 °C) for 1 h or ($T_a = 90$ – 100 °C) for 24 h. According to the literature [46,53,61,76], the double melting peak indicates that both the disordered α' and ordered α crystals developed during annealing. The low-temperature endotherm is associated with the synchronous melting of the α crystals developed during annealing and the transformation of the α' phase to α phase through a melt-recrystallization mechanism. The high-temperature endotherm is associated with the melting of the α crystals resulting from the α' - α transition. It is evident that increasing T_a or t_a leads to an increase in the first melting peak area over the second melting peak area, indicating a rise in the α phase content and a decrease in α' phase content. The PLA samples annealed at higher temperatures ($T_a = 120$ °C; $t_a = 1$ h and $T_a = 110$ and 120 °C; $t_a = 24$ h), exhibited a single intense melting peak, indicating that only the ordered α form resulted from annealing.

The study found that neat PLA forms a mixture of α' and α phases during annealing within a temperature range of 90 °C to 110 °C, as indicated by the double melting behavior. This result is consistent with the findings of Zennaki et al. [54]. Additionally, Zhang et al. [53] demonstrated that PLA with a molecular weight of $M_w = 150,000$ g/mol crystallizes isothermally from the melt and forms a mixture of α' and α phases when the temperature is between 100 °C and 120 °C. Tábi et al. [46] investigated the crystalline structure of annealed PLA as a function of annealing temperature. They found that the specimens developed entirely α' , both α' and α , or entirely α crystal structure when annealed at or below 100 °C, between 110–130 °C, or at or above 140 °C, respectively.

For a-PLA/PEG-90/10 samples, the small exotherm preceding the melting peak was not observed at any annealing temperature or time. However, a double melting peak was found for all samples except a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 120$ °C; $t_a = 24$ h), which showed a single melting peak. The addition of PEG to PLA resulted in the formation of a mixture of α' and α crystals. The α to α' ratio increased with increasing T_a or t_a .

Figure 14 shows that the annealing time and temperature, as well as the addition of PEG, affected the crystallinity of PLA. The crystallinity increased with increasing T_a or t_a for both a-PLA and a-PLA/PEG-90/10 samples. Under the same annealing conditions (i.e., same T_a and t_a), a-PLA/PEG-90/10 samples had higher crystallinity than a-PLA samples, and the difference in crystallinity was greater for $T_a \leq 100$ °C. Although annealing for 1 h at 80 °C was not enough for a-PLA to complete crystallization, a-PLA/PEG-90/10 achieved full crystallization with over a three-fold increase in crystallinity. Additionally, for T_a temperatures ranging from 80–100 °C, the a-PLA/PEG-90/10 samples that were annealed for 1 h exhibited higher crystallinity compared to the a-PLA samples that were

annealed for 24 h. The faster crystallization of plasticized PLA and higher crystallinity can be attributed to the improved PLA chain mobility resulting from the incorporation of PEG [42].

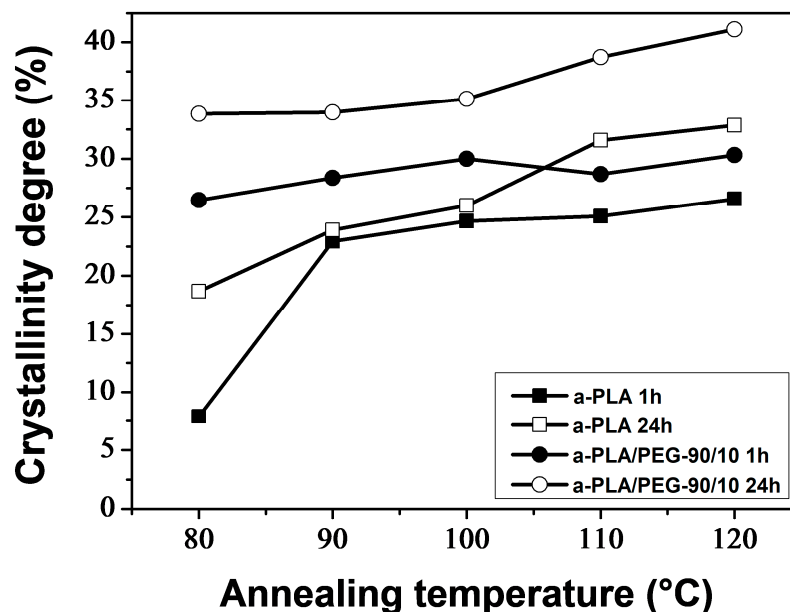


Figure 14. Crystallinity degree as function of annealing temperature for a-PLA and a-PLA/PEG-90/10 samples.

3.2.2. Dynamic Mechanical Behavior

Figures 15 and 16 display the temperature dependence of the storage modulus (E') for the a-PLA and a-PLA/PEG-90/10 samples, respectively. The unannealed samples, which are amorphous, showed a significant decrease in E' in the glass transition region (60–105 °C and 40–77 °C for un-PLA and un-PLA/PEG-90/10, respectively), followed by a sharp increase due to cold crystallization [37]. After the glass transition, the PLA chains became mobile enough to form crystalline regions. This process was facilitated by a slow heating rate of 3 °C/min and sinusoidal solicitation. The a-PLA ($T_a = 80$ °C; $t_a = 1$ h) showed a decrease followed by an increase in E' , indicating a glass transition followed by a cold crystallization. However, this effect was not as pronounced as in un-PLA due to incomplete crystallization during annealing ($X'_c = 7.9\%$). For the other annealed samples, i.e., a-PLA ($T_a = 90$ – 120 °C; $t_a = 1$ h), a-PLA ($T_a = 80$ – 120 °C; $t_a = 24$ h), and a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 80$ – 120 °C; $t_a = 1$ and 24 h), the decline of E' in the glass transition region was significantly reduced, with no further increase, proving that the crystallization was completed during annealing, resulting in semi-crystalline samples [37], which is confirmed by the high X'_c of these samples (Tables 5 and 6). Effective annealing can improve the heat resistance of PLA by restricting molecular motions and avoiding the drastic drop in E' during the glass transition. However, at high temperatures, E' dropped when the material started to flow due to crystal melting. The test for a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 120$ °C; $t_a = 24$ h) could not be conducted due to the fragility of the sample, which broke when mounted between the clamps. This sentence indicates that thermal degradation of plasticized PLA is favored by annealing at high temperatures for a long time.

Figures 17 and 18 show the behavior of $\tan \delta$ for a-PLA and a-PLA/PEG-90/10 samples, respectively. The major relaxation process is associated with the glass transition. Un-PLA and un-PLA/PEG-90/10 exhibited sharp and intense $\tan \delta$ peaks, with maximum values of 3 and 1.6, respectively. This is because in amorphous polymers, there are no restrictions on the motion of the polymer chains. In semi-crystalline polymers, dispersed crystalline regions hinder chain mobility in the amorphous regions, resulting in a reduction of the sharpness and height of the $\tan \delta$ peak [54]. The $\tan \delta$ peak was significantly reduced for

a-PLA ($T_a = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1\text{ h}$) with a maximum peak value of 0.9 due to its low crystallinity ($X'_c = 7.9\%$) and incomplete crystallization during annealing. The text describes the broad $\tan \delta$ peaks with very low amplitude exhibited by a-PLA ($T_a = 90\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1\text{ h}$), a-PLA ($T_a = 80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 24\text{ h}$), and a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1$ and 24 h) due to their semi-crystalline nature (X'_c between 23–40%). This behavior is similar to that observed by Tábi et al. [77] for annealed PLA and PLA blended with ethylene vinyl acetate copolymer (PLA/EVA blends). Orue et al. [15] reported a significant reduction in the height of the $\tan \delta$ peak for annealed samples compared to unannealed samples. They found that the $\tan \delta$ peak height of neat PLA, PLA/sisal fiber composites, and PLA/epoxidized oil/sisal fiber systems were considerably reduced after annealing due to the crystallization of PLA.

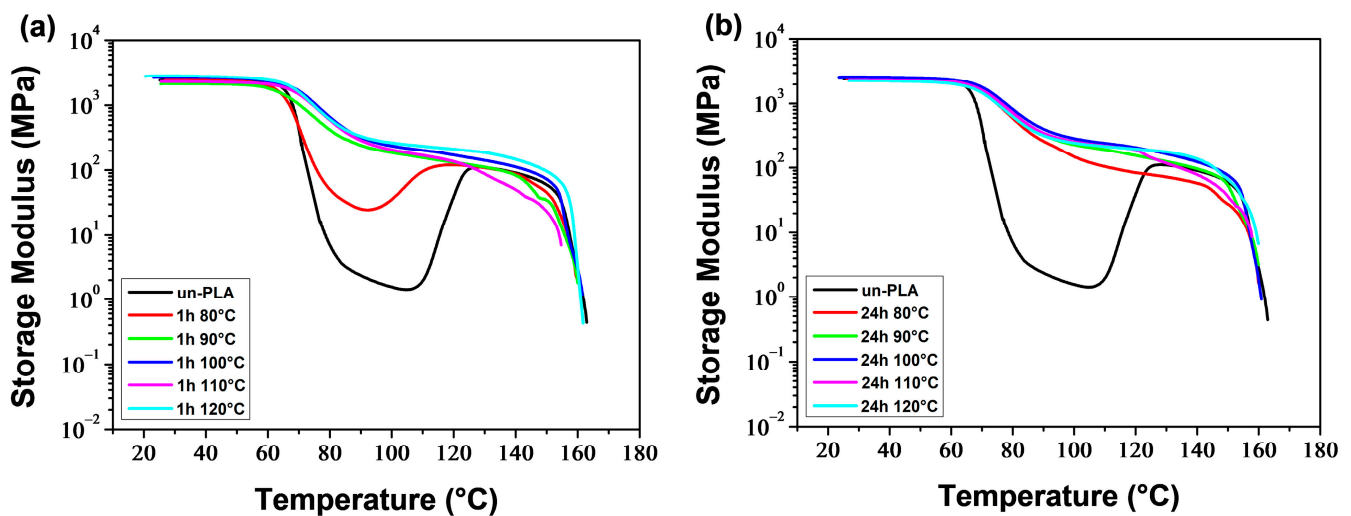


Figure 15. Storage modulus of PLA samples annealed at various temperatures for (a) 1 h and (b) 24 h.

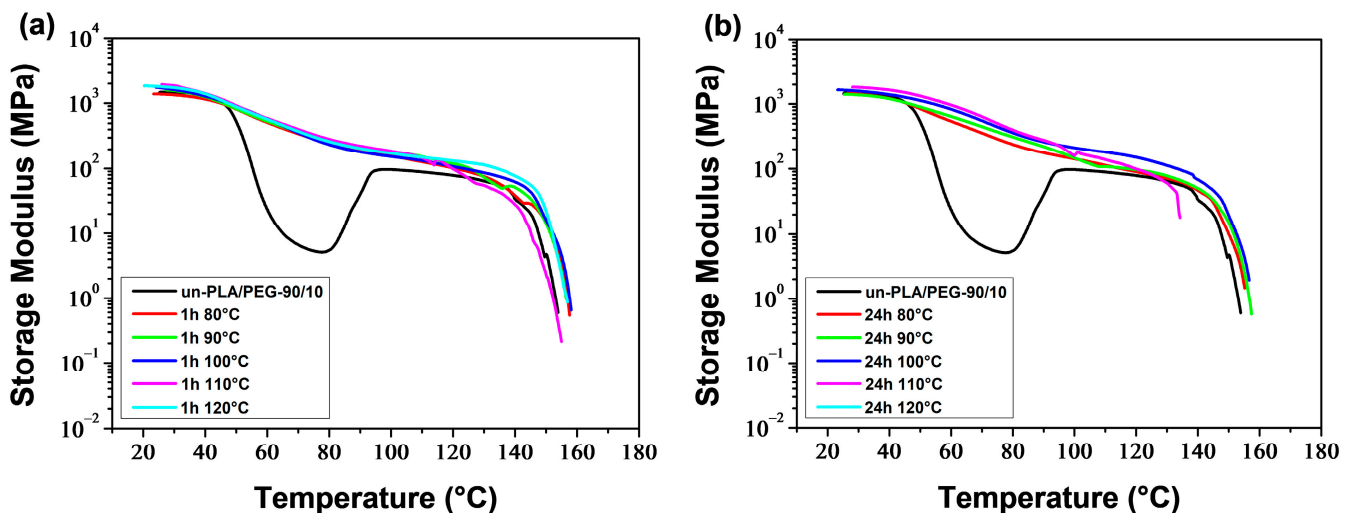


Figure 16. Storage modulus of PLA/PEG-90/10 samples annealed at various temperatures for (a) 1 h and (b) 24 h.

The DMA thermograms (Figures 15–18) can be correlated with the DSC thermograms of Figures 12 and 13, from the perspective of crystalline behavior. The cold crystallization peaks observed on the DSC thermograms for un-PLA, un-PLA/PEG-90/10 and a-PLA ($T_a = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1\text{ h}$), are well correlated with the increase in E' after the glass transition (Figures 15 and 16) for the same samples. This indicates the amorphous state of the unannealed samples (un-PLA and un-PLA/PEG-90/10) and the incomplete crystallization

of a-PLA ($T_a = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1\text{ h}$) during annealing. The increase of X'_c and the absence of cold crystallization peaks for a-PLA ($T_a = 90\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1\text{ h}$), a-PLA ($T_a = 80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 24\text{ h}$), and a-PLA/PEG-90/10 ($T_a = 80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$; $t_a = 1$ and 24 h) correlates with a reduction in the decline of E' around the glass transition, without any further increase. This reduction is manifested by a strong attenuation of the $\tan \delta$ peak (see Figures 17 and 18).

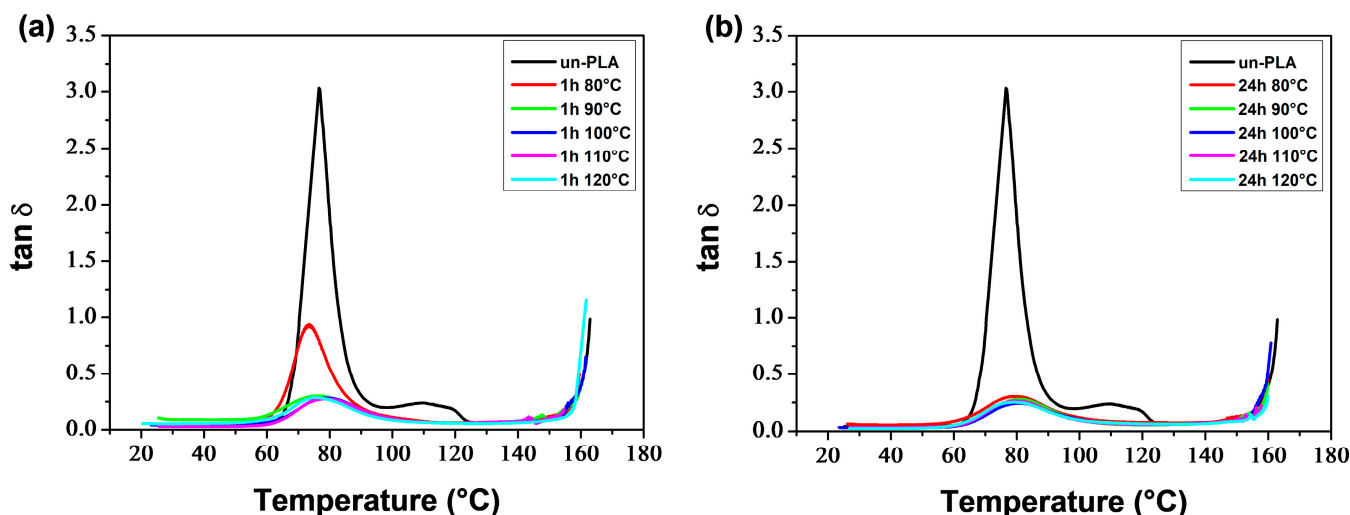


Figure 17. $\tan \delta$ of PLA samples annealed at various temperatures for (a) 1 h and (b) 24 h.

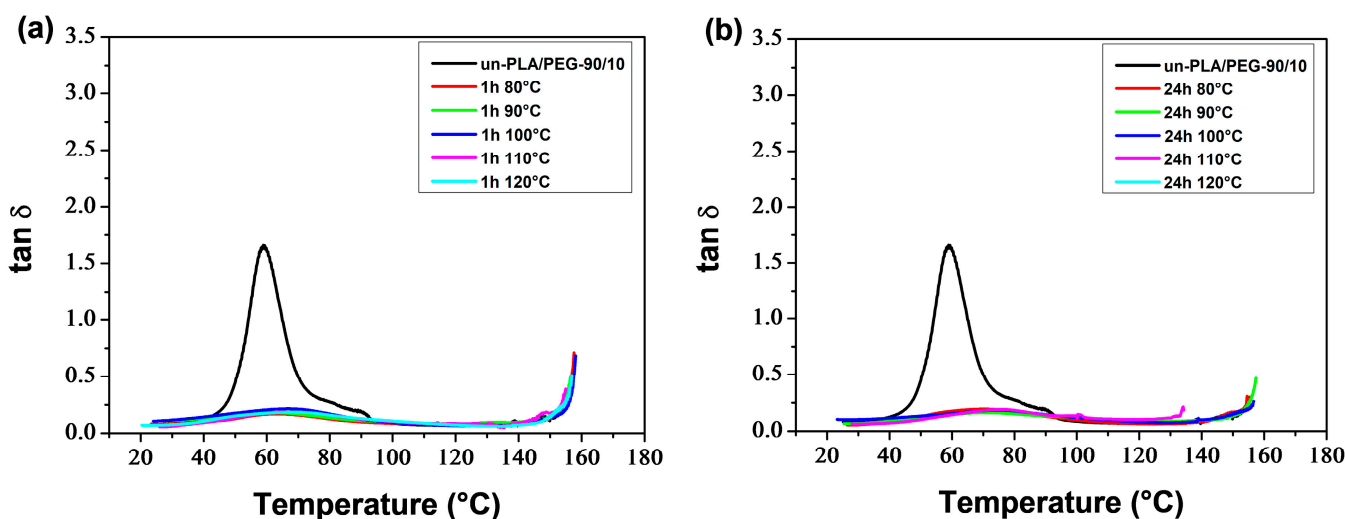


Figure 18. $\tan \delta$ of PLA/PEG-90/10 samples annealed at various temperatures for (a) 1 h and (b) 24 h.

4. Conclusions

This work investigates the effects of plasticization and annealing on PLA properties using DSC, DMA, and rheological measurements. The results show that low molecular weight PEG ($M_n = 400\text{ g/mol}$) is an efficient plasticizer for PLA. As the PEG content increased, T_g and T_{cc} decreased, while the crystallinity and crystallization rate increased. PLA/PEG blends were found to be miscible up to 20 wt% of PEG content, but a phase separation occurred when the PEG concentration was increased to 30 wt%. The study found that PLA/PEG blends with a maximum of 20 wt% of PEG exhibited a Newtonian plateau at low angular frequencies, followed by shear thinning behavior. The complex viscosity decreased as the plasticizer content increased. The addition of PEG affected both the crystal structure and melting behavior of PLA. The DSC thermograms indicated the formation of a mixture of α' and α crystals when 1–15 wt% of PEG was added to PLA, as evidenced by the double melting peaks.

Although there has been extensive research on PLA annealing, particularly on α' and α crystals, little attention has been given to plasticization, with authors often providing only brief descriptions of the double melting peaks [6,14,26,62]. In this study, we closely examine the melting peaks and the α' and α crystalline forms with varying PEG content and correlate them with the degree of crystallinity. In the concentration range of 1–15 wt% of PEG, the first melting peak decreased as the PEG content increased, while the second peak increased. This indicates a decrease in the α to α' ratio. Beyond 15 wt% of PEG, only one melting peak was observed, corresponding to the α form. The concentration range of PEG was between 1–15 wt%. This range was characterized by double melting peaks and a significant increase in crystallinity. An inflection point was observed at 15 wt%, after which the crystallinity increased again, but less sharply. Another effect observed in our DMA study is the significant extension of the rubbery plateau towards lower temperatures as a function of PEG content. This is due to crystallites that act as cross-linking nodes.

Neat PLA and PLA/PEG-90/10 samples were annealed at various temperatures ($T_a = 80$ – 120 °C) for durations t_a of 1 and 24 h. The DSC results indicate that the annealing of PLA samples resulted in the development of the α' crystalline form at ($T_a = 80$ °C; $t_a = 1$ and 24 h), both α' and α forms at ($T_a = 90$ – 110 °C; $t_a = 1$ h) and ($T_a = 90$ – 100 °C; $t_a = 24$ h), and only the α form at ($T_a = 120$ °C; $t_a = 1$ h) and ($T_a = 110$ and 120 °C; $t_a = 24$ h). The addition of PEG altered the crystalline structure of PLA, resulting in a combination of α' and α crystals, regardless of the annealing time and temperature, except in the case of ($T_a = 120$ °C; $t_a = 24$ h), where only α crystals were formed. In both the a-PLA and a-PLA/PEG-90/10 samples, the ratio of α to α' increased with increasing T_a or t_a . Another important finding is the improvement of crystallinity achieved upon annealing, not only with the increase of T_a or t_a but also with the incorporation of PEG. The results of the DMA tests showed that annealing improved the heat resistance of PLA. However, annealing at a high temperature ($T_a = 120$ °C) for a long time ($t_a = 24$ h) in the presence of PEG resulted in a brittle material, likely due to thermal degradation.

Author Contributions: Conceptualization, A.B. (Abdelkader Berrayah); methodology, A.B. (Abdelkader Berrayah), K.A., U.M. and L.Z.; investigation, L.B. and A.Z.; formal analysis, A.B. (Ana Barrera) and Z.B.; data curation, K.A., L.B., L.Z. and A.Z.; writing—original draft preparation, L.B. and A.B. (Abdelkader Berrayah); writing—review and editing, U.M.; visualization, A.B. (Ana Barrera) and Z.B.; supervision, A.B. (Abdelkader Berrayah) and U.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data set presented in this study is available in this article.

Acknowledgments: This work is the result of a close collaboration between the two laboratories LRM of the UABB and UMET of the University of Lille. Our thanks therefore go first of all to the various actors involved in the implementation of this collaboration. The authors are grateful for the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS), the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) of Algeria, the University of Tlemcen/Algeria, the CNRS, the MDPI and the University of Lille/France.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Zhao, X.; Hu, H.; Wang, X.; Yu, X.; Zhou, W.; Peng, S. Super Tough Poly(Lactic Acid) Blends: A Comprehensive Review. *RSC Adv.* **2020**, *10*, 13316–13368. [[CrossRef](#)]
2. Sangeetha, V.H.; Deka, H.; Varghese, T.O.; Nayak, S.K. State of the Art and Future Prospectives of Poly(Lactic Acid) Based Blends and Composites. *Polym. Compos.* **2018**, *39*, 81–101. [[CrossRef](#)]
3. Lunt, J. Large-Scale Production, Properties and Commercial Applications of Poly Lactic Acid Polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59*, 145–152. [[CrossRef](#)]

4. Garlotta, D. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 63–84. [[CrossRef](#)]
5. Rasal, R.M.; Janorkar, A.V.; Hirt, D.E. Poly (Lactic Acid) Modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 338–356. [[CrossRef](#)]
6. Martin, O.; Avérous, L. Poly(Lactic Acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems. *Polymer* **2001**, *42*, 6209–6219. [[CrossRef](#)]
7. Taib, N.A.A.B.; Rahman, M.R.; Huda, D.; Kuok, K.K.; Hamdan, S.; Bakri, M.K.B.; Julaihi, M.R.M.B.; Khan, A. A Review on Poly Lactic Acid (PLA) as a Biodegradable Polymer. *Polym. Bull.* **2023**, *80*, 1179–1213. [[CrossRef](#)]
8. Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 835–864. [[CrossRef](#)]
9. Lim, L.T.; Auras, R.; Rubino, M. Processing Technologies for Poly(Lactic Acid). *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 820–852. [[CrossRef](#)]
10. Arrieta, M.P.; Peponi, L.; López, D.; Fernández-García, M. Recovery of Yerba Mate (*Ilex paraguariensis*) Residue for the Development of PLA-Based Bionanocomposite Films. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *111*, 317–328. [[CrossRef](#)]
11. Castro-Aguirre, E.; Iñiguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(Lactic Acid)—Mass Production, Processing, Industrial Applications, and End of Life. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2016**, *107*, 333–366. [[CrossRef](#)]
12. Balla, E.; Daniilidis, V.; Karlioti, G.; Kalamas, T.; Stefanidou, M.; Bikiaris, N.D.; Vlachopoulos, A.; Koumentakou, I.; Bikiaris, D.N. 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* **2021**, *13*, 1822. [[CrossRef](#)]
13. Auras, R.A.; Lim, L.T.; Selke, S.E.M.; Tsuji, H. *Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, Applications, and End of Life*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2022; ISBN 978-1-119-76746-6.
14. Ren, Z.; Dong, L.; Yang, Y. Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Plasticized Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 1583–1590. [[CrossRef](#)]
15. Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. The Effect of Sisal Fiber Surface Treatments, Plasticizer Addition and Annealing Process on the Crystallization and the Thermo-Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid) Composites. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *118*, 321–333. [[CrossRef](#)]
16. Athanasoulia, I.G.I.; Christoforidis, M.N.; Korres, D.M.; Tarantili, P.A. The Effect of Poly(Ethylene Glycol) Mixed with Poly(L-Lactic Acid) on the Crystallization Characteristics and Properties of Their Blends. *Polym. Int.* **2019**, *68*, 788–804. [[CrossRef](#)]
17. Shi, X.; Qin, J.; Wang, L.; Ren, L.; Rong, F.; Li, D.; Wang, R.; Zhang, G. Introduction of Stereocomplex Crystallites of PLA for the Solid and Microcellular Poly(Lactide)/Poly(Butylene Adipate- Co -Terephthalate) Blends. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 11850–11861. [[CrossRef](#)]
18. Balakrishnan, H.; Hassan, A.; Imran, M.; Wahit, M.U. Toughening of Polylactic Acid Nanocomposites: A Short Review. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2012**, *51*, 175–192. [[CrossRef](#)]
19. Enumo, A.; Gross, I.P.; Saatkamp, R.H.; Pires, A.T.N.; Parize, A.L. Evaluation of Mechanical, Thermal and Morphological Properties of PLA Films Plasticized with Maleic Acid and Its Propyl Ester Derivatives. *Polym. Test.* **2020**, *88*, 106552. [[CrossRef](#)]
20. Gurgel, M.; Vieira, A.; Altenhofen, M.; Oliveira, L.; Beppu, M.M. Natural-Based Plasticizers and Biopolymer Films: A Review. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 254–263. [[CrossRef](#)]
21. Mancilla-Rico, A.; de Gyves, J.; Rodríguez de San Miguel, E. Structural Characterization of the Plasticizers' Role in Polymer Inclusion Membranes Used for Indium (III) Transport Containing IONQUEST® 801 as Carrier. *Membranes* **2021**, *11*, 401. [[CrossRef](#)]
22. Sheth, M.; Kumar, R.A.; Davé, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. Biodegradable Polymer Blends of Poly(Lactic Acid) and Poly(Ethylene Glycol). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1495–1505. [[CrossRef](#)]
23. Jacobsen, S.; Fritz, H.G. Plasticizing Polylactide—The Effect of Different Plasticizers on the Mechanical Properties. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1303–1310. [[CrossRef](#)]
24. Hu, Y.; Rogunova, M.; Topolkarav, V.; Hiltner, A.; Baer, E. Aging of Poly(Lactide)/Poly(Ethylene Glycol) Blends. Part 1. Poly(Lactide) with Low Stereoregularity. *Polymer* **2003**, *44*, 5701–5710. [[CrossRef](#)]
25. Baiardo, M.; Frisoni, G.; Scandola, M.; Rimelen, M.; Lips, D.; Ruffieux, K.; Wintermantel, E. Thermal and Mechanical Properties of Plasticized Poly(L-Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1731–1738. [[CrossRef](#)]
26. Kulinski, Z.; Piorkowska, E. Crystallization, Structure and Properties of Plasticized Poly(L-Lactide). *Polymer* **2005**, *46*, 10290–10300. [[CrossRef](#)]
27. Pillin, I.; Montrelay, N.; Grohens, Y. Thermo-Mechanical Characterization of Plasticized PLA: Is the Miscibility the Only Significant Factor? *Polymer* **2006**, *47*, 4676–4682. [[CrossRef](#)]
28. Li, F.J.; Zhang, S.D.; Liang, J.Z.; Wang, J.Z. Effect of Polyethylene Glycol on the Crystallization and Impact Properties of Polylactide-Based Blends. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26*, 465–475. [[CrossRef](#)]
29. Wang, B.; Hina, K.; Zou, H.; Zuo, D.; Yi, C. Thermal, Crystallization, Mechanical and Decomposition Properties of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Poly(Ethylene Glycol). *J. Vinyl Addit. Technol.* **2018**, *24*, E154–E163. [[CrossRef](#)]
30. Guo, J.; Liu, X.; Liu, M.; Han, M.; Liu, Y.; Ji, S. Effect of Molecular Weight of Poly(Ethylene Glycol) on Plasticization of Poly(L-Lactic Acid). *Polymer* **2021**, *223*, 123720. [[CrossRef](#)]
31. Shin, H.; Thanakkasaranee, S.; Sadeghi, K.; Seo, J. Preparation and Characterization of Ductile PLA/PEG Blend Films for Eco-Friendly Flexible Packaging Application. *Food Packag. Shelf Life* **2022**, *34*, 100966. [[CrossRef](#)]
32. Piorkowska, E.; Kulinski, Z.; Galeski, A.; Masirek, R. Plasticization of Semicrystalline Poly(L-Lactide) with Poly(Propylene Glycol). *Polymer* **2006**, *47*, 7178–7188. [[CrossRef](#)]
33. Kulinski, Z.; Piorkowska, E.; Gadzinowska, K.; Stasiak, M. Plasticization of Poly(L-Lactide) with Poly(Propylene Glycol). *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 2128–2135. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

34. Burgos, N.; Martino, V.P.; Jiménez, A. Characterization and Ageing Study of Poly(Lactic Acid) Films Plasticized with Oligomeric Lactic Acid. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 651–658. [[CrossRef](#)]
35. Rojas-Lema, S.; Quiles-Carrillo, L.; Garcia-Garcia, D.; Melendez-Rodriguez, B.; Balart, R.; Torres-Giner, S. Tailoring the Properties of Thermo-Compressed Polylactide Films for Food Packaging Applications by Individual and Combined Additions of Lactic Acid Oligomer and Halloysite Nanotubes. *Molecules* **2020**, *25*, 1976. [[CrossRef](#)]
36. Labrecque, L.V.; Kumar, R.A.; Davé, V.; Gross, R.A.; McCarthy, S.P. Citrate Esters as Plasticizers for Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1507–1513. [[CrossRef](#)]
37. Ljungberg, N.; Wesslén, B. The Effects of Plasticizers on the Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1227–1234. [[CrossRef](#)]
38. Maiza, M.; Benaniba, M.T.; Massardier-Nageotte, V. Plasticizing Effects of Citrate Esters on Properties of Poly(Lactic Acid). *J. Polym. Eng.* **2016**, *36*, 371–380. [[CrossRef](#)]
39. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y. Epoxidized Vegetable Oils Plasticized Poly(Lactic Acid) Biocomposites: Mechanical, Thermal and Morphology Properties. *Molecules* **2014**, *19*, 16024–16038. [[CrossRef](#)]
40. Bhasney, S.M.; Patwa, R.; Kumar, A.; Katiyar, V. Plasticizing Effect of Coconut Oil on Morphological, Mechanical, Thermal, Rheological, Barrier, and Optical Properties of Poly(Lactic Acid): A Promising Candidate for Food Packaging. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45390. [[CrossRef](#)]
41. Kang, H.; Li, Y.; Gong, M.; Guo, Y.; Guo, Z.; Fang, Q.; Li, X. An Environmentally Sustainable Plasticizer Toughened Polylactide. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 11643–11651. [[CrossRef](#)]
42. Greco, A.; Ferrari, F. Thermal Behavior of PLA Plasticized by Commercial and Cardanol-Derived Plasticizers and the Effect on the Mechanical Properties. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, *146*, 131–141. [[CrossRef](#)]
43. Vasile, C.; Tudorachi, N.; Zaharescu, T.; Darie-Nita, R.N.; Cheaburu-Yilmaz, C.N. Study on Thermal Behavior of Some Biocompatible and Biodegradable Materials Based on Plasticized PLA, Chitosan, and Rosemary Ethanolic Extract. *Int. J. Polym. Sci.* **2020**, *2020*, 4269792. [[CrossRef](#)]
44. Xiao, H.W.; Li, P.; Ren, X.; Jiang, T.; Yeh, J.T. Isothermal Crystallization Kinetics and Crystal Structure of Poly(Lactic Acid): Effect of Triphenyl Phosphate and Talc. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 3558–3569. [[CrossRef](#)]
45. Saad, G.R.; Elsayy, M.A.; Aziz, M.S.A. Nonisothermal Crystallization Behavior and Molecular Dynamics of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Jojoba Oil. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2017**, *128*, 211–223. [[CrossRef](#)]
46. Tábi, T.; Hajba, S.; Kovács, J.G. Effect of Crystalline Forms (α' and α) of Poly(Lactic Acid) on Its Mechanical, Thermo-Mechanical, Heat Deflection Temperature and Creep Properties. *Eur. Polym. J.* **2016**, *82*, 232–243. [[CrossRef](#)]
47. Di Lorenzo, M.L.; Androsch, R. Crystallization of Poly(Lactic Acid). In *Biodegradable Polyesters*; Fakirov, S., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp. 109–130. [[CrossRef](#)]
48. Zhang, J.; Duan, Y.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Yan, S.; Ozaki, Y. Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-Lactic Acid) Revealed by Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8012–8021. [[CrossRef](#)]
49. Zhang, J.; Tashiro, K.; Domb, A.J.; Tsuji, H. Confirmation of Disorder α Form of Poly(L-Lactic Acid) by the X-Ray Fiber Pattern and Polarized IR/Raman Spectra Measured for Uniaxially-Oriented Samples. *Macromol. Symp.* **2006**, *242*, 274–278. [[CrossRef](#)]
50. Pan, P.; Zhu, B.; Kai, W.; Dong, T.; Inoue, Y. Polymorphic Transition in Disordered Poly(L-Lactide) Crystals Induced by Annealing at Elevated Temperatures. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4296–4304. [[CrossRef](#)]
51. Kawai, T.; Rahman, N.; Matsuba, G.; Nishida, K.; Kanaya, T.; Nakano, M.; Okamoto, H.; Kawada, J.; Usuki, A.; Honma, N.; et al. Crystallization and Melting Behavior of Poly(L-Lactic Acid). *Macromolecules* **2007**, *40*, 9463–9469. [[CrossRef](#)]
52. Pan, P.; Kai, W.; Zhu, B.; Dong, T.; Inoue, Y. Polymorphous Crystallization and Multiple Melting Behavior of Poly(L-Lactide): Molecular Weight Dependence. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6898–6905. [[CrossRef](#)]
53. Zhang, J.; Tashiro, K.; Tsuji, H.; Domb, A.J. Disorder-to-Order Phase Transition and Multiple Melting Behavior of Poly(L-Lactide) Investigated by Simultaneous Measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1352–1357. [[CrossRef](#)]
54. Zennaki, A.; Zair, L.; Arabeche, K.; Benkraled, L.; Maschke, U.; Berrayah, A. Effect of Annealing on Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, e53095. [[CrossRef](#)]
55. Havriliak, S.; Negami, S. A Complex Plane Representation of Dielectric and Mechanical Relaxation Processes in Some Polymers. *Polymer* **1967**, *8*, 161–210. [[CrossRef](#)]
56. Lehermeier, H.J.; Dorgan, J.R. Melt Rheology of Poly(Lactic Acid): Consequences of Blending Chain Architectures. *Polym. Eng. Sci.* **2001**, *41*, 2172–2184. [[CrossRef](#)]
57. Stadler, F.J.; Münstedt, H. Terminal Viscous and Elastic Properties of Linear Ethene/ α -Olefin Copolymers. *J. Rheol.* **2008**, *52*, 697–712. [[CrossRef](#)]
58. Lertwimolnun, W.; Vergnes, B. Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on the Dispersion of Nanoclay in a Polypropylene Matrix. *Polymer* **2005**, *46*, 3462–3471. [[CrossRef](#)]
59. Berzin, F.; Vergnes, B.; Delamare, L. Rheological Behavior of Controlled-Rheology Polypropylenes Obtained by Peroxide-Promoted Degradation during Extrusion: Comparison between Homopolymer and Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 1243–1252. [[CrossRef](#)]
60. Fischer, E.W.; Sterzel, H.J.; Wegner, G. Investigation of the Structure of Solution Grown Crystals of Lactide Copolymers by Means of Chemical Reactions. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polym.* **1973**, *251*, 980–990. [[CrossRef](#)]

61. Jalali, A.; Huneault, M.A.; Elkoun, S. Effect of Thermal History on Nucleation and Crystallization of Poly(Lactic Acid). *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 7768–7779. [[CrossRef](#)]
62. Mele, G.; Bloise, E.; Cosentino, F.; Lomonaco, D.; Avelino, F.; Marciàno, T.; Massaro, C.; Mazzetto, S.E.; Tamaro, L.; Scalone, A.G.; et al. Influence of Cardanol Oil on the Properties of Poly(Lactic Acid) Films Produced by Melt Extrusion. *ACS Omega* **2019**, *4*, 718–726. [[CrossRef](#)]
63. Fox, T.G. Influence of Diluent and of Copolymer Composition on the Glass Temperature of a Polymer System. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
64. Oh, H.J.; Freeman, B.D.; McGrath, J.E.; Lee, C.H.; Paul, D.R. Thermal Analysis of Disulfonated Poly(Arylene Ether Sulfone) Plasticized with Poly(Ethylene Glycol) for Membrane Formation. *Polymer* **2014**, *55*, 235–247. [[CrossRef](#)]
65. Papadopoulou, K.; Tarani, E.; Chrissafis, K.; Mašek, O.; Bikiaris, D.N. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PBSu/Biochar Composites Studied by Isoconversional and Model Fitting Methods. *Polymers* **2023**, *15*, 1603. [[CrossRef](#)]
66. Supaphol, P.; Dangseeyun, N.; Srimoan, P. Non-Isothermal Melt Crystallization Kinetics for Poly(Trimethylene Terephthalate)/Poly(Butylene Terephthalate) Blends. *Polym. Test.* **2004**, *23*, 175–185. [[CrossRef](#)]
67. Gumus, S.; Ozkoc, G.; Aytac, A. Plasticized and Unplasticized PLA/Organoclay Nanocomposites: Short- and Long-term Thermal Properties, Morphology, and Nonisothermal Crystallization Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 2837–2848. [[CrossRef](#)]
68. Kodál, M.; Sirin, H.; Ozkoc, G. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of PEG Plasticized PLA/G-POSS Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2017**, *38*, 1378–1389. [[CrossRef](#)]
69. Avrami, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* **1940**, *8*, 212–224. [[CrossRef](#)]
70. Jeziorny, A. Parameters Characterizing the Kinetics of the Non-Isothermal Crystallization of Poly (Ethylene Terephthalate) Determined by DSC. *Polymer* **1978**, *19*, 1142–1144. [[CrossRef](#)]
71. Saeidlou, S.; Huneault, M.A.; Li, H.; Park, C.B. Poly(Lactic Acid) Crystallization. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1657–1677. [[CrossRef](#)]
72. Li, D.; Luo, C.; Zhou, J.; Dong, L.; Chen, Y.; Liu, G.; Qiao, S. The Role of the Interface of PLA with Thermoplastic Starch in the Nonisothermal Crystallization Behavior of PLA in PLA/Thermoplastic Starch/SiO₂ Composites. *Polymers* **2023**, *15*, 1579. [[CrossRef](#)]
73. Hassouna, F.; Raquez, J.M.; Addiego, F.; Dubois, P.; Toniazzi, V.; Ruch, D. New Approach on the Development of Plasticized Polylactide (PLA): Grafting of Poly(Ethylene Glycol) (PEG) via Reactive Extrusion. *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 2134–2144. [[CrossRef](#)]
74. Cristea, M.; Ionita, D.; Iftime, M.M. Dynamic Mechanical Analysis Investigations of PLA-Based Renewable Materials: How Are They Useful? *Materials* **2020**, *13*, 5302. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
75. Averous, L.; Moro, L.; Dole, P.; Fringant, C. Properties of Thermoplastic Blends: Starch-Polycaprolactone. *Polymer* **2000**, *41*, 4157–4167. [[CrossRef](#)]
76. Song, P.; Chen, G.; Wei, Z.; Zhang, W.; Liang, J. Calorimetric Analysis of the Multiple Melting Behavior of Melt-Crystallized Poly(L-Lactic Acid) with a Low Optical Purity. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *111*, 1507–1514. [[CrossRef](#)]
77. Tábi, T. The Application of the Synergistic Effect between the Crystal Structure of Poly(Lactic Acid) (PLA) and the Presence of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (EVA) to Produce Highly Ductile PLA/EVA Blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *138*, 1287–1297. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.