

Table des matières

Résumé	II
Abstract	III
Liste des abréviations	VI
Liste des Figures	VIII
Liste des Tableaux	IX
Introduction	1
Chapitre 1 – Étude bibliographique	4
1.1) Polymères biodégradables	5
1.1.1) Définition	5
1.1.2) Matériaux biodégradables	6
1.2) L'acide polylactique (PLA)	9
1.2.1) Production	9
1.2.2) Les caractéristiques du PLA	11
1.3) Le chitosane	13
1.3.1) Production du chitosane	13
1.3.2) Caractéristiques du chitosane	15
1.3.3) Propriétés	17
1.3.4) Applications du chitosane dans les emballages alimentaires	18
1.4- Mélanges de PLA et de chitosane	19
1.4.1) Immiscibilité PLA/CS	19
1.4.2) Compatibilisation	19
1.4.3) Méthodes de malaxage	20
1.5- Emballage	21
1.5.1) Emballage actif	21
1.5.2) L'emballage antimicrobien	22
1.6) Objectif du projet	23
Chapitre 2- Matériels et méthodes	25
2.1) Matériels et méthodes	26
2.1.1) Matériaux utilisés	26
2.1.2) Produits chimiques	26
2.2) Méthodes expérimentales	27
2.2.1) Synthèse du film composite CS/PLA par la technique de coulage (casting)	27

2.2.2) Méthodes de caractérisation	28
Chapitre 3- Résultats et discussion	33
3.1) Introduction	37
3.2) Materials and methods	40
3.2.1) Materials	40
3.2.2) Film preparation by casting technique	40
3.2.3) Thermal properties characterization	41
3.2.4) Oxygen permeability characterization	41
3.2.5) Mechanical properties characterization	43
3.3) Results and Discussion	43
3.3.1) Glass Transition Temperature	43
3.3.2) Melting behavior and crystallinity characterization	44
3.3.3) Oxygen permeability characterization	47
3.3.4) Mechanical properties of the developed films	49
3.4) Conclusion	55
Chapitre 4- Conclusion générale	56
4.1) Conclusion générale et recommandations	57
4.2) References	58

Liste des abréviations

AA	Acide acétique
CHL	Chloroforme
CS	Chitosane
DA	Degré d'acétylation
DD	Degré de déacétylation
DSC	Calorimétrie différentielle
HR	Humidité relative
PCL	Poly(ϵ -caprolactone)
PEG	Polyéthylène glycol
PET	Polyéthylène téréphtalate
PLA	Acide polylactique
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle

Symboles

φ	Fraction volumique
ε	Allongement à la rupture
σ	Contrainte à la rupture
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
X_c	Taux de cristallinité

Liste des Figures

Figure 1.1 Processus réactionnel pendant la biodégradation du polymère.	5
Figure 1.2 Les stéréoisomères de l'acide lactique.	9
Figure 1.3 Schéma de polymérisation directe.	10
Figure 1.4 Schéma de la polymérisation par ouverture de cycle.	11
Figure 1.5 Structure de la chitine-désacétylase.....	14
Figure 2.1 Schéma de mesure de la perméabilité à l'oxygène des films.	29
Figure 2.2 Un échantillon de polymère collé entre deux aluminium.....	30
Figure 3.1 Schéma de mesure de la perméabilité à l'oxygène des films.	42
Figure 3.2 Un échantillon de polymère collé entre deux aluminium.....	42
Figure 3.3 Courbes DSC du PLA, CS et des mélanges de PLA/CS/PCL/PEG à différentes compositions.	46
Figure 3.4 Perméabilité à l'oxygène, (A) (Tableau 2), (B) (Tableau 3).	49
Figure 3.5 Résistance en traction Chitosane pur, du PLA pur et des mélanges CS/PLA en fonction de la composition en CS avec ou sans PCL.....	51
Figure 3.6 Pourcentage d'élongation à la rupture du Chitosane pur, du PLA pur et des mélanges CS/PLA en fonction du contenu en CS avec et sans PCL.	52
Figure 3.7 Résistance en traction du Chitosane pur, PLA pur et mélanges CS/PLA en fonction du contenu en CS avec ajout de PEG.	53
Figure 3.8 Pourcentage d'élongation à la rupture pour le Chitosane pur, PLA pur et les mélanges CS/PLA en fonction du contenu en CS avec ajout de PEG.....	54

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 Classification des matériaux biodégradables.	7
Tableau 2.1 Compositions des films CS/PLA/PCL/PEG produits.	27
Tableau 3.1 Température de transition vitreuse, pic de fusion, enthalpie de fusion et degré de cristallinité du Chitosane pur, du PLA pur et des mélanges CS/PLA.	46
Tableau 3.2 Perméabilité à l'oxygène des films composites CS/PLA/PCL/PEG.	48
Tableau 3.3 Propriété de barrières de films composites de CS, PLA, PCL et PEG.	48
Tableau 3.4 Résistance en traction du Chitosane pur, du PLA pur et ses mélanges CS/PLA en fonction de la composition en CS avec ou sans PCL.	50
Tableau 3.5 Pourcentage d'élongation à la rupture du Chitosane pur, PLA pur et des mélanges CS/PLA en fonction du contenu en CS avec et sans PCL.	51
Tableau 3.6 Résistance en traction du Chitosane pur, du PLA pur et mélanges de CS/PLA en fonction du contenu en CS avec ajout de PEG.	52
Tableau 3.7 Pourcentage d'élongation à la rupture pour le Chitosane pur, le PLA pur et les mélanges CS/PLA en fonction du contenu en CS et ajout de PEG.	53

Introduction

Avec la croissance de la population au cours des dernières décennies, l'utilisation croissante des matières plastiques représente un facteur principal de la pollution de l'environnement. D'un autre côté, deux problèmes majeurs se manifestent par la présence de matériaux d'emballage en plastique dans les décharges. Premièrement, ces emballages se dégradent à peine dans les décharges (long temps de vie) et deuxièmement leur accumulation continue diminue l'espace dans les décharges [1].

Les emballages antimicrobiens sont divisés en deux catégories principales: les emballages biodégradables et les emballages non biodégradables. Des polymères non biodégradables ayant de bonnes propriétés telles que des propriétés barrières élevées, une résistance mécanique élevée, une faible densité et un coût faible sont reconnus comme des candidats pour les matériaux d'emballage alimentaire. Cependant, les polymères non biodégradables issus de la pétrochimie, tels que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène téréphtalate (PET), présentent un impact négatif sur l'environnement en raison de leur accumulation croissante dans les décharges. Plusieurs matériaux ont été traditionnellement appliqués pour les emballages alimentaires tels que le métal, le verre, le carton, le papier et les plastiques ou la combinaison de plusieurs matériaux comme les composites. La non-réutilisation et la non-biodégradabilité de ces matériaux d'emballage ont été les raisons principales pour développer des matériaux alternatifs à base de ressources renouvelables [2],[3].

Par conséquent, protéger l'environnement en développant des matériaux biodégradables est devenu un sujet principal pour de nouvelles investigations. Les polymères biodégradables ont démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques à l'avenir. Ces polymères sont divisés en trois grands groupes: i) les polymères biodégradables obtenus par synthèse chimique, ii) les polymères biodégradables produits par

fermentation de microorganismes et iii) les polymères biodégradables issus de produits naturels chimiquement modifiés [4],[5].

Parmi les autres applications des matériaux biodégradables, les emballages alimentaires sont reconnus comme une industrie importante. Ces matériaux, contrairement aux matériaux issus de ressources non renouvelables, ont un grand potentiel de réduction de la pollution de l'environnement en réduisant l'incinération. Par conséquent, de nombreux efforts ont été déployés en développant des matériaux d'emballage à partir de ressources naturelles qui répondent aux attentes des consommateurs (aliments plus sûrs et de meilleure qualité). Les emballages alimentaires ont deux objectifs principaux: i) préserver la qualité et la sécurité des aliments et ii) protéger les aliments contre les altérations chimiques, physiques et biologiques.

Au cours des dernières décennies, le mélange de polymères est devenu l'une des techniques les plus classiques pour produire de nouveaux matériaux polymères biodégradables ayant de bonnes propriétés mécaniques, chimiques, et particulièrement de bonnes propriétés barrières à l'oxygène. Il est donc considéré comme une technique prometteuse pour diminuer la destruction de l'environnement (déchets polymères) [6],[7].

Chapitre 1 – Étude bibliographique

1.1) Polymères biodégradables

1.1.1) Définition

Selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials), le mot «biodégradable» signifie «capable de subir une décomposition en biomasse, en dioxyde de carbone et en méthane». Le mécanisme prédominant entraîne une perte des propriétés physiques et mécaniques. Les matériaux biodégradables subissent généralement une dégradation sous l'action des micro-organismes naturels tels que les bactéries, les champignons et les algues qui sont des organismes importants de la biodégradation. La température a les effets les plus importants sur la croissance de ces micro-organismes [8],[9].

La biodégradation représente l'un des principaux mécanismes de libération dans l'environnement de la plupart des produits chimiques. Elle est définie comme une sorte de dégradation causée par l'activité biologique, principalement par les micro-organismes ou l'action enzymatique. Les produits finaux sont le CO₂, une nouvelle biomasse et de l'eau (en présence d'oxygène, c'est-à-dire des conditions aérobies) ou du méthane (en l'absence d'oxygène, c'est-à-dire des conditions anaérobies). Par conséquent, le processus de biodégradation peut être divisé en deux parties: (1) aérobie et (2) anaérobie (Figure 1.1).

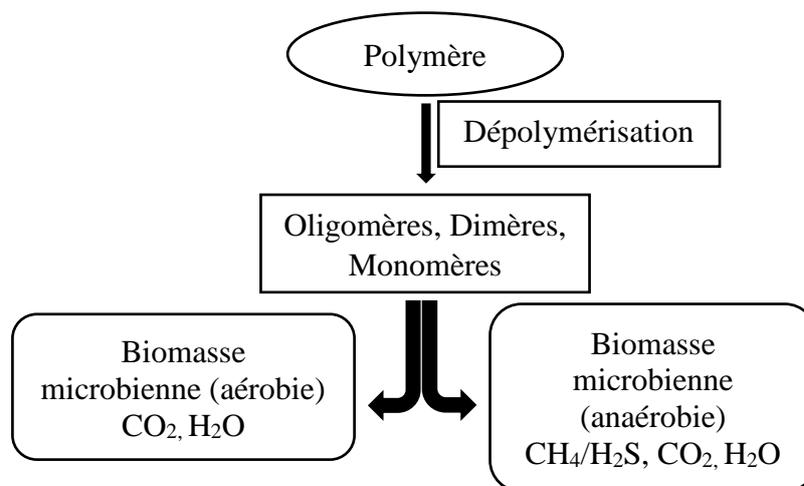
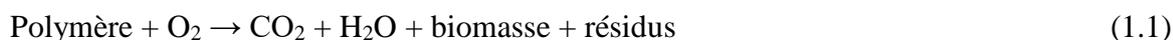
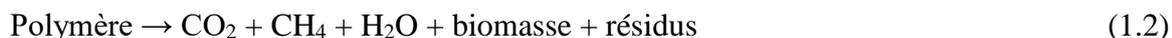


Figure 1.1 Processus réactionnel pendant la biodégradation du polymère.

Biodégradation aérobie:



Biodégradation anaérobie:



L'oxygène a été utilisé par de nombreux microorganismes comme accepteur d'électrons final.

La biodégradation aérobie se produit en présence d'oxygène et le dioxyde de carbone est produit, tandis que la dégradation anaérobie se produit sans l'utilisation de l'oxygène et le méthane est produit [10],[11].

Les matériaux biodégradables ont la capacité de se décomposer dans l'environnement le plus commun où le matériau est éliminé, dans un délai moins d'un an, par des processus biologiques naturels en un sol carbonaté non toxique, de l'eau ou du dioxyde de carbone. La structure chimique des polymères (responsable de la stabilité des groupes fonctionnels, de la réactivité, de l'hydrophilicité et du comportement au gonflement) est l'un des paramètres les plus importants pour leur biodégradabilité. D'autre part, leurs propriétés physiques et mécaniques, leur poids moléculaire, leur porosité, leur élasticité et leur morphologie (cristalline, amorphe) sont d'autres facteurs importants [12],[13],[14].

1.1.2) Matériaux biodégradables

La cellulose, la chitine, l'amidon, les polyhydroxyalcanoates, le polylactide, la polycaprolactone et le collagène sont connus comme des polymères biodégradables synthétisés dans un environnement naturel. La classification des différents polymères biodégradables est présentée dans le Tableau 1.1 [15].

Tableau 1.1 Classification des matériaux biodégradables [15].

Les polymères biodégradables				
Les agro-polymères		Les bio-polyesters		
Produits de la biomasse issus des agro-ressources		Issus des micro-organismes	Issus de la biotechnologie	Issus des produits pétrochimiques
Polysaccharides	Protéines, Lignins	Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Polylactides	Polycaprolactones (PCL)
Amidons: blé patates maïs, manioc	Protéines animales: Caséine Petit lait Collagène / gélatine	poly- β -hydroxybutyrate (PHB) poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalérate) (PHBV)	acide polylactique (PLA)	autres homo-polyesters
Produits de lignocellulose: bois pailles	Protéines végétales: Zein			co-polyesters aliphatiques
Autres: pectines chitosane / chitine	Soya Glutène			co-polyesters aromatiques

1.1.2.1) Polymère biodégradable dérivé de ressources renouvelables

Les préoccupations environnementales et la limitation des ressources pétrolières sont deux raisons majeures qui ont fait que les polymères biodégradables provenant de ressources renouvelables ont reçu beaucoup d'attention au cours des dernières décennies. Ce nouvel intérêt résulte de la sensibilisation mondiale au respect de l'environnement et du problème de

l'épuisement des ressources fossiles. Pour ces raisons, les progrès dans la compréhension et la production des biopolymères ont été les plus rapides depuis les dernières années [11].

1.1.2.1.1) Agro-polymères ou polymères naturels

Les principaux agro-polymères présentés dans ce chapitre sont les polysaccharides et les protéines. Ils sont souvent utilisés pour élaborer des matériaux multiphasiques. Les polymères biodégradables naturels, appelés bio-polymères, sont formés dans la nature durant les cycles de croissance de tous les organismes. Parmi les polymères naturels, les polysaccharides (comme l'amidon et la cellulose) présentent la famille la plus caractéristique. En outre, les protéines peuvent servir, comme d'autres polymères naturels, pour produire des matériaux biodégradables. Pour améliorer les propriétés mécaniques de tels polymères ou pour modifier leur vitesse de dégradation, les polymères naturels sont souvent modifiés chimiquement [14].

1.1.2.2) Biopolyesters ou polyesters biodégradables

Un grand nombre de polyesters biodégradables sont basés sur les ressources pétrolières et sont obtenus chimiquement à partir de monomères synthétiques. Les polyesters d'origine biologique (PLA, polyhydroxyalcanoate (PHA), etc.) et non renouvelables (polycaprolactone (PCL), (PBSA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), etc.) sont reconnus comme des polyesters biodégradables.

1.1.2.2.1) Les polyesters dérivés des agro-ressources

Cette catégorie de bio-polymères comprend les polyesters biodégradables produits par polycondensation ou polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères d'origine

biologique. Le Tableau 1.1 présente certains polyesters d'origine biologique dont certains sont disponibles sur le marché comme le PLA et les PHA.

1.2) L'acide polylactique (PLA)

1.2.1) Production

Le PLA est un polyester thermoplastique aliphatique linéaire qui est produit par des processus de fermentation à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon. L'avantage unique du PLA est que l'ingrédient brut de base provient principalement du maïs, une récolte très abondante et une ressource renouvelable. Le seul monomère du PLA, l'acide lactique (acide 2-hydroxypropionique), est développé par conversion de sucre ou d'amidon à partir de sources végétales avec une fermentation bactérienne ou d'autres routes chimique. Les deux isomères de l'acide lactique (acide L-lactique et acide D-lactique) (Figure 1.2) sont nécessaires à la synthèse du PLA [16],[17].

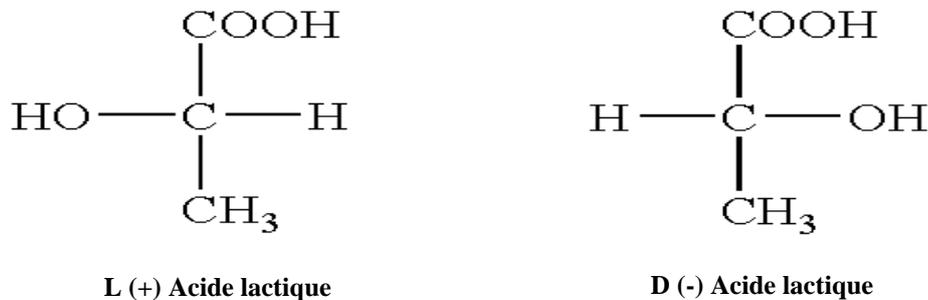


Figure 1.2 Les stéréo-isomères de l'acide lactique.

Parmi les polyesters biodégradables, le PLA est considéré comme biodégradable, compostable et non toxique. Il possède aussi des propriétés mécaniques élevées. De plus, le PLA est thermoplastique avec une haute résistance et utilisable dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Fondamentalement, le PLA pur est un polymère semi-cristallin avec une

température de transition vitreuse d'environ 55 °C et une température de fusion de l'ordre de 175 °C.

Généralement, il existe deux méthodes de synthèse différentes pour obtenir le PLA: i) la polymérisation directe et ii) la polymérisation par ouverture de cycle (ROP).

En condensation directe, un solvant et des temps de réaction plus élevés sont généralement nécessaires. Par conséquent, des matériaux avec des poids moléculaires faibles à intermédiaires sont obtenus. La réaction peut avoir lieu directement par auto-condensation puisque le monomère (LA) possède à la fois des groupes -OH et -COOH (Figure 1.3). La polymérisation directe comprend la polycondensation en solution et en fusion qui dépend du solvant utilisé dans la réaction et de la dissolution ou non du PLA [18],[19].

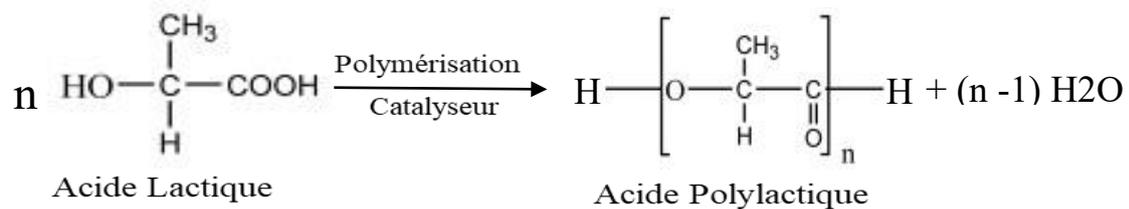


Figure 1.3 Schéma de polymérisation directe.

D'autre part, la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) (Figure 1.4) est principalement utilisée comme procédé efficace pour produire du PLA de haut poids moléculaire. Il est important de noter que la pureté stricte du monomère (lactide) est un facteur dans cette réaction, de même que le catalyseur et la synthèse sous vide sont aussi nécessaires pour obtenir du PLA par la méthode ROP. En contrôlant le temps de séjour et la température, en combinaison avec le type et la concentration du catalyseur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence de l'acide D- et L-lactique (LA) dans le polymère final. Plusieurs facteurs tels que la

concentration et le type de catalyseur, la pureté du monomère et la température de polymérisation du lactide ont été étudiés dans ce procédé. Les catalyseurs à base de métaux lourds sont susceptibles de contaminer le produit, ce qui complique la purification du PLA obtenu et limite également les applications du PLA dans les domaines de l'emballage alimentaire et de la biomédecine [17],[20].

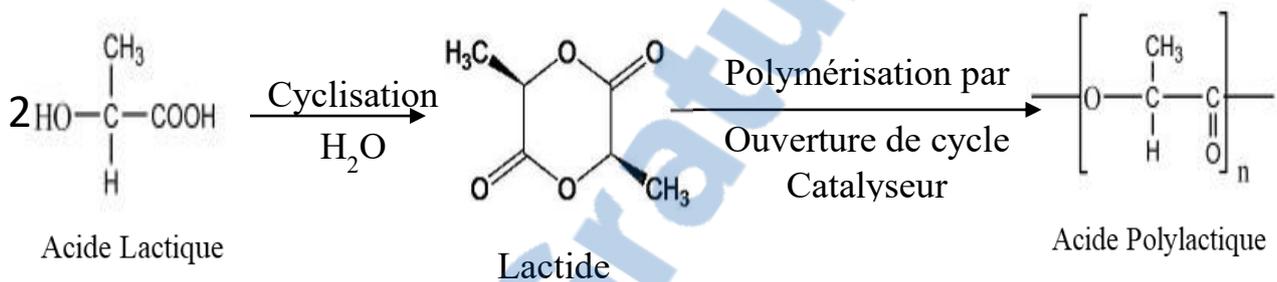


Figure 1.4 Schéma de la polymérisation par ouverture de cycle.

1.2.2) Les caractéristiques du PLA

1.2.2.1) La chimie du PLA

Principalement, le PLA avec un poids moléculaire faible est produit à partir de l'acide lactique (LA) et sa dégradation dépend de plusieurs facteurs importants tels que le temps, la température, les impuretés et la concentration du catalyseur. Il existe trois stéréoisomères de lactide: L-lactide, D-lactide et méso-lactide. À titre indicatif, la composition stéréochimique du monomère de lactide détermine la composition stéréochimique du polymère résultant. En général, la composition stéréochimique du polymère a une influence sur son point de fusion, sur sa vitesse de cristallisation, ainsi que son taux de cristallinité. Les catalyseurs et les

oligomères sont amenés à diminuer et augmenter respectivement la température et le taux de dégradation du PLA [21],[22].

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

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

La méthode la plus souvent utilisée pour améliorer la mise en œuvre du PLA est basée sur la diminution du point de fusion par l'incorporation aléatoire de petites quantités d'énantiomères de lactide de configuration opposée dans le polymère [23],[24].

1.2.2.2) Propriétés thermiques

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

En outre, le PLA peut être plastifié en utilisant l'acide lactique oligomérique (OLA), l'ester citrate ou le polyéthylène glycol (PEG) de faible poids moléculaire. On peut remarquer une diminution de la Tg de 40 °C après l'addition de 20% en poids de OLA. À la température

ambiante, nous sommes proches du plateau caoutchoutique avec des allongements à la rupture élevés (environ 200%). En outre, la plastification augmente la mobilité de la chaîne. D'autre part, nous trouvons une cristallinité comprise entre 20% et 30% après plastification. Cette plastification est donc en faveur de l'organisation des chaînes de PLA et donc en faveur de l'augmentation de la cristallinité [25],[26],[27],[28].

1.3) Le chitosane

1.3.1) Production du chitosane

Après la cellulose, la chitine est le deuxième polysaccharide naturel le plus abondant et peut être dégradée par la chitinase. La production de chitine à partir de crustacés consiste en plusieurs étapes: déminéralisation (séparation du carbonate de calcium et du phosphate de calcium), déprotéinisation (séparation des protéines), décoloration (élimination des pigments) et désacétylation (élimination des groupes acétyles).

La chitine est notamment observée dans la nature sous forme de microfibrilles cristallines formant des composants structuraux dans l'exosquelette des arthropodes. En outre, elle se trouve dans la structure interne des invertébrés. C'est un matériau hautement insoluble avec une faible immunogénicité en présence d'azote. D'autre part, elle peut être considérée comme une cellulose avec l'hydroxyle à la position C-2 remplacé par un groupe acétamido. Elle fonctionne naturellement comme un polysaccharide structural ressemblant à la cellulose. La chitine est connue principalement comme étant un polysaccharide acétylé composé de liaisons β (1 \rightarrow 4) reliées par une liaison N-acétylglucosamine (Figure 1.5) [2],[29].

Le chitosane (CS) est fabriqué à partir de la désacétylation de la chitine et d'un polymère linéaire, un polysaccharide semi-cristallin, composé de liaisons β (1 \rightarrow 4) reliées par une liaison

-2-amino-2-desoxy- β -D-glucan (N-acétyl D-glucosamine) et un copolymère de N-acétylglucosamine et de glucosamine.

Le chitosane est considéré comme un matériau extrêmement prometteur avec certaines propriétés souhaitables telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et la non toxicité. Il a également un coût raisonnable. Grâce à ces avantages, le CS est utilisé dans des applications telles que les matériaux biomédicaux et les emballages biodégradables. En outre, il représente des propriétés antifongiques significatives et des activités antimicrobiennes contre divers groupes de micro-organismes.

Il est bien connu que le CS a été utilisé dans la production de ressources renouvelables sous forme de film pour augmenter la durée de conservation des produits alimentaires. Cependant, sa haute sensibilité à l'humidité est fortement étudiée et reconnue comme un inconvénient majeur. La chitine et le chitosane présentent un intérêt commercial en raison de leur pourcentage élevé d'azote (6,89%) par rapport à la cellulose synthétiquement substituée (1,25%) [30],[31],[32].

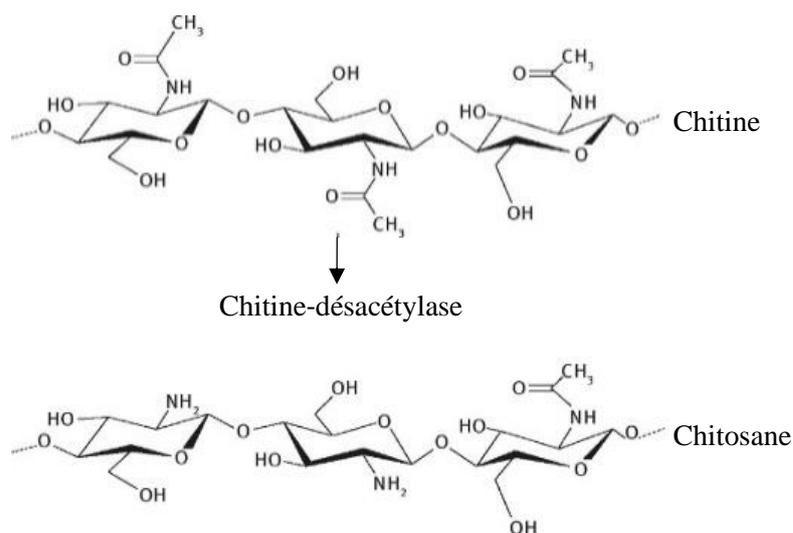


Figure 1.5 Structure de la chitine-désacétylase.

1.3.2) Caractéristiques du chitosane

1.3.2.1) Détermination du degré de désacétylation

Le degré de désacétylation (DD) est l'un des principaux paramètres caractérisant le chitosane. Le chitosane est typiquement obtenu par désacétylation partielle de la chitine. Le produit est un copolymère d'unités N-acétylglucosamine et d'unités D-glucosamine. Plusieurs méthodes de détermination du degré de désacétylation ont été élaborées comme la titration pH-métrique, la spectroscopie UV-Vis et la spectroscopie infrarouge.

La détermination potentiométrique du degré d'acétylation est réalisée selon la méthode de Broussignac et Muzzarelli dans lequel le chitosane est dissous dans un excès connu d'acide.

Le processus de désacétylation implique l'élimination des groupes acétyl de la chaîne moléculaire de la chitine, laissant derrière un composant (chitosane) avec un groupe amino réactif chimique de haut degré ($-NH_2$). Cela fait du degré de désacétylation une propriété importante dans la production de chitosane car il affecte les propriétés physico-chimiques et détermine donc ses applications appropriées. La désacétylation affecte également la biodégradabilité et l'activité immunologique [33],[34].

Il existe une différence considérable entre la chitine et le chitosane en fonction du degré de N-désacétylation [35]. Ce dernier a fait le point sur des preuves suggérant qu'environ un résidu sur six à sept dans la chaîne portant des groupes amino libres manifeste certaines propriétés histo-chimiques. Dans tous les cas, le degré de désacétylation peut être utilisé pour différencier la chitine et le chitosane car il détermine les groupes amino libres dans les polysaccharides. Il existe deux avantages du chitosane par rapport à la chitine [36],[37].

1.3.2.2) Poids moléculaire du chitosane

Le poids moléculaire (M_w) est l'un des paramètres les plus fondamentaux dans la caractérisation d'un polymère. Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par des méthodes telles que la chromatographie [38], la diffusion de la lumière et la viscosimétrie [39], [40],[41],[42].

Le chitosane est un biopolymère de haut poids moléculaire. Ce dernier varie selon les sources de matières premières et la méthode de préparation. Le poids moléculaire de la chitine native est généralement supérieur à un million de Daltons, alors que le chitosane commercial a un poids moléculaire de 100 à 1 200 kDa, selon le procédé et les qualités du produit. En général, une température élevée, de l'oxygène dissous ou une contrainte de cisaillement élevée peuvent provoquer la dégradation du chitosane. Par exemple, à une température supérieure à 280 °C, une dégradation thermique du chitosane se produit et les chaînes polymères se décomposent rapidement, ce qui réduit le poids moléculaire. En outre, la dépolymérisation maximale provoquée par une haute température ou l'utilisation d'acides concentrés, tels que l'acide chlorhydrique (HCl) entraîne des changements de poids moléculaire avec une dégradation minimale pour l'EDTA [40],[43],[35].

1.3.2.3) La viscosité du chitosane

Les chitosanes à masse moléculaire élevée donnent généralement des solutions très visqueuses, souvent non souhaitables pour la manipulation industrielle. Certains facteurs au cours du traitement, tels que le degré de désacétylation, le poids moléculaire, la concentration de la solution, la force ionique, le pH et la température, affectent la viscosité du chitosane. Cette dernière diminue avec une durée accrue de déminéralisation [44]. Pour du chitosane dans l'acide acétique, la viscosité a tendance à augmenter avec la diminution du pH, alors qu'elle diminue avec la diminution du pH dans le HCl [45],[46],[47],[48].

1.3.2.4) Propriétés antimicrobiennes du chitosane

Des études récentes sur l'activité antibactérienne du chitosane ont révélé que ce dernier est efficace pour inhiber la croissance des bactéries. Les bactéries Gram négatif ont une membrane externe supplémentaire contenant un lipopolysaccharide (endotoxine). Pour les bactéries Gram positif, le chitosane de 470 kDa était le plus efficace, sauf pour *Lactbacillus sp.*, alors que pour les bactéries Gram négatif, le chitosane de 1 106 kDa était efficace. Le chitosane a généralement montré des effets bactéricides plus forts pour les bactéries Gram positif [49],[50]. Inversement, l'inhibition de la croissance et l'inactivation des levures semblent dépendre de la concentration en chitosane, du pH et de la température. Selon la littérature [51], l'action antimicrobienne du chitosane est influencée par des facteurs intrinsèques et extrinsèques comme le type (par exemple simple ou dérivé), le degré de polymérisation, la composition nutritive de l'hôte, la composition chimique et/ou nutritive du substrat et les conditions environnementales telles que l'activité de l'eau du substrat [52],[53].

1.3.3) Propriétés

Le chitosane a été efficacement utilisé comme emballage alimentaire en raison de sa capacité à former des films semi-perméables. Il a donc la propriété de prolonger la durée de conservation. Les films de chitosane sont durs, durables et très difficiles à déchirer. Ils ont des valeurs modérées de perméabilité à l'eau, sont peu perméables à l'oxygène, diminuent les taux de respiration, retardent le processus de maturation dû à la réduction de l'évolution de l'éthylène et du dioxyde de carbone et inhibent le développement fongique. Le chitosane possède plusieurs propriétés biologiques en plus de sa capacité à former un film semi-perméable en raison de sa nature polymérique. Son activité antifongique a été démontrée. Le chitosane est soluble dans les solutions aqueuses diluées d'acides organiques et minéraux. La solubilité permet la formation de membranes avec de bonnes propriétés mécaniques [54],[55],[56].

La chitine et le chitosane, des polymères naturellement abondants et renouvelables, ont d'excellentes propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité et l'adsorption. La plupart des polysaccharides naturels (cellulose, dextrine, pectine, acide alginique, agar, agarose et carragènes) sont de nature acide, tandis que la chitine et le chitosane sont des exemples de polysaccharides hautement basiques. Leurs propriétés comprennent la solubilité dans divers milieux, la viscosité, un comportement polyélectrolytes, la formation de polyoxysel, la capacité à former des films, la chélation de métaux et les caractéristiques optiques et structurelles. Le chitosane est bien connu pour sa non toxicité, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité. Il possède en outre plusieurs propriétés uniques: il est antimicrobien et inhibe la croissance d'une grande variété de champignons, de levures et de bactéries. Il peut donc être bénéfique pour une utilisation dans le domaine de la biomédecine. Il peut également lier des ions métalliques toxiques, ce qui peut être bénéfique pour les applications de purification de l'air et de l'eau. Ces propriétés résultent de la protonation de groupes NH_2 sur le squelette du chitosane [57],[58],[59].

1.3.4) Applications du chitosane dans les emballages alimentaires

En 1936, la production de films et de fibres de chitosane a été réalisée grâce à ses excellentes propriétés et son aptitude à la formation de films et de fibres. L'utilisation de films de chitosane a mené à une extension de la durée de vie des aliments et une amélioration de leur qualité (frais ou congelés). La perméabilité à l'oxygène des films de chitosane a été caractérisée en utilisant une cellule de perméabilité volumétrique (Custom Scientific Instruments, New Jersey) selon la procédure ASTM D1434 [31],[60],[61].

Les films de chitosane sont aussi utilisés dans la séparation de l'éthanol de l'eau par évaporation [49], la purification d'eau [62] et le relâchement contrôlé de médicaments [63]. Cependant, ils

ont été rapportés comme ayant des applications limitées dans l'emballage des aliments [64],[65],[66],[67].

1.4- Mélanges de PLA et de chitosane

Le chitosane et le PLA sont généralement mélangés à différents ratios pour préparer des films PLA/CS. Les propriétés mécaniques, thermiques et barrières (perméabilité à la vapeur d'eau ou à l'oxygène), ainsi que l'hydrophobicité des films développés sont aussi les plus caractérisés.

Les effets de la composition des mélanges PLA/CS sur la miscibilité, la morphologie et les propriétés thermiques et mécaniques ont été étudiés. Trouver un moyen économique de valoriser l'utilisation du chitosane et améliorer ses propriétés en le mélangeant avec du PLA est le but principal de la présente étude [68],[69].

1.4.1) Immiscibilité PLA/CS

Les mélanges PLA/CS présentent une mauvaise adhésion interfaciale. Ils sont donc sans aucune utilité pratique sans compatibilisation. Une emphase sera donc mise sur la compatibilisation des mélanges PLA/CS [70],[71].

1.4.2) Compatibilisation

Les agents de compatibilisation sont des espèces macromoléculaires démontrant des activités interfaciales dans les mélanges de polymères hétérogènes. Habituellement, les agents de compatibilisation possède un bloc constitutif miscible avec une composante du mélange et un second bloc miscible avec l'autre composante du mélange [72],[73].

Ces structures en bloc peuvent être préparées à l'avance et ajoutées au mélange de polymères immiscibles, mais elles peuvent aussi être générées *in situ* pendant le processus de mélange.

Récemment, l'usage de plastiques biodégradables dans une variété de domaines industriels a rapidement augmenté. Plusieurs types de plastiques biodégradables ont été développés. Parmi ces plastiques biodégradables se trouve le polycaprolactone (PCL) qui a été développé comme plastique biodégradable de type polyester aliphatique dérivé de la synthèse chimique de pétrole brut. Le PCL a une bonne résistance à l'eau, à l'huile et au chlore. Il a un point de fusion bas (60 °C), une basse viscosité en phase fondue et est facile à transformer. Le bas point de fusion du PCL est adéquat pour le compostage puisque la température obtenue pendant le compostage excède régulièrement 60 °C. Le PCL est principalement utilisé dans les polyuréthanes thermoplastiques, les résines pour recouvrement de surfaces, les adhésifs, les cuirs et les tissus synthétiques [74],[75],[76].

1.4.3) Méthodes de malaxage

1.4.3.1) Mélangeages des solutions

Il est intéressant de noter que le mélange de solutions de différents polymères peut compenser pour leurs inconvénients individuels et retrouver la performance d'une membrane composée d'un seul polymère. Donc, améliorer les propriétés mécaniques et biologiques de films développés à partir du malaxage adéquat de différents polymères peut aider à développer des films composites dédiés aux emballages alimentaires [77],[78],[79].

Le CS et le PCL ne sont pas attendus à se mélanger au niveau moléculaire. Les phases cristallines et amorphes des deux composantes doivent donc coexister séparément dans le mélange. La micromorphologie des films composites CS/PCL obtenus par coulage de solutions de CS et de PCL dépend d'un côté du paramètre de solubilité des solvants et des deux polymères et d'un autre côté du processus de cristallisation du PCL et du CS pendant l'évaporation de leurs solvants respectifs. Une fois le film composite formé, la distribution des domaines de CS et de

PCL affecte les propriétés physiques finales du film, en particulier le comportement de cristallisation du PCL à partir de sa phase fondue [80],[81],[82].

1.5- Emballage

1.5.1) Emballage actif

Les changements physico-chimiques et microbiologiques sont des facteurs importants pour augmenter la détérioration des aliments car les aliments frais après la récolte sont encore biologiquement actifs. Ceci entraîne des changements de couleur, de texture et d'arôme, et dans certains cas, des problèmes de contamination. Le principal rôle de l'emballage est de maintenir la qualité et la salubrité des aliments dans certaines conditions pendant une période donnée et de fournir une identification et des informations. Des emballages adéquats réduiront les pertes de produits alimentaires, amélioreront la salubrité des aliments, ouvriront des marchés plus vastes et augmenteront les options pour les consommateurs [83],[84].

L'emballage actif permet au produit alimentaire d'interagir avec l'environnement de l'emballage, ce qui se traduit par un moyen dynamique de conserver la nourriture [85]. L'emballage actif peut être défini comme la technologie d'emballage dans laquelle certains additifs, appelés "composés actifs", sont incorporés dans le matériau d'emballage ou placés dans le récipient d'emballage afin d'interagir directement avec le produit périssable et/ou son environnement.

Le principe essentiel concernant les composés actifs est qu'ils sont délibérément ajoutés pour améliorer la performance globale du système d'emballage. Bien qu'il existe de nombreuses technologies d'emballage actif pour préserver la qualité des produits alimentaires (absorbant/dégageant de l'oxygène ou du dioxyde de carbone, absorbant l'humidité, gestion des arômes, antioxydants et antimicrobiens), l'emballage antimicrobien s'avère une technologie d'emballage actif prometteuse [86],[87].

1.5.2) L'emballage antimicrobien

Les microorganismes présents dans les produits alimentaires et qui sont associés à la perte de qualité et à la salubrité des aliments peuvent être divisés en micro-organismes responsables de la détérioration et pathogènes. Les technologies d'emballage actif antimicrobien peuvent réduire la croissance microbienne. Des agents antimicrobiens peuvent être incorporés dans le polymère ou immobilisés à sa surface. Ils peuvent également être placés dans des sachets perméables qui les libéreront dans l'espace aérien de l'emballage [88]. Les agents antimicrobiens utilisés dans les emballages actifs fonctionnent soit par des mécanismes de contact direct ou indirect. Les mécanismes de contact direct préservent les produits alimentaires avec des composants actifs migrant ou non migrant, tandis que les mécanismes indirects reposent uniquement sur la migration des composants actifs. Le transfert d'agent antimicrobien dans un emballage antimicrobien en migration est dominé par la diffusion.

L'agent antimicrobien initialement incorporé dans le matériau de l'emballage se répandra jusqu'à ce qu'il soit résorbé de la surface du matériau, puis solubilisé sur la surface de l'aliment et finalement diffusé dans l'aliment. Par conséquent, l'efficacité d'un agent antimicrobien migrant dépend de sa capacité de diffusion dans le matériau d'emballage, de sa solubilité sur la surface de la nourriture et de sa capacité de diffusion dans l'aliment. Les agents antimicrobiens migrants comprennent les acides organiques (acide benzoïque), les conservateurs alimentaires (propionate et benzoate), les bactériocines (nisine), les agents chélatants (EDTA), les extraits de pépins (composés organiques (triclosan)) et autres. Par exemple, l'anhydride benzoïque immobilisé sur un film de polyéthylène de basse densité (LDPE) a été utilisé pour le fromage et le pain grillé [89]. Les films plastiques libérant du sorbate sont efficaces pour prolonger la durée de conservation du fromage [90]. Les films coextrudés contenant 1% p/p d'extrait de pépins de pamplemousse montrent une efficacité antimicrobienne lors de l'emballage de la viande de bœuf hachée [88],[91],[92].

1.6) Objectifs du projet

Les principaux objectifs de cette étude sont les suivants: i) améliorer la qualité de films biodégradables développés à partir de mélanges de CS et de PLA pour l'emballage alimentaire et ii) promouvoir les propriétés des emballages alimentaires par la présence de CS. Des études ont montré que l'incorporation du PLA dans le CS permet d'améliorer la sensibilité à l'eau de ce dernier. Cependant, l'incompatibilité et l'immiscibilité entre ces deux biopolymères sont des paramètres importants qui empêchent l'amélioration de l'intégrité mécanique, la stabilité thermique et les propriétés physiques des films à base de CS et de PLA. Comme troisième objectif du projet, nous comptons utiliser le polycaprolactone (PCL) et le polyéthylène glycol (PEG) afin d'améliorer la compatibilité entre le PLA et le CS et aussi augmenter la flexibilité des films. La résistance en traction des films développés, leur allongement à la rupture, ainsi que leur perméabilité à l'oxygène seront les principaux paramètres à caractériser durant cette étude. Ainsi, l'utilisation du PCL et du PEG permettra d'augmenter l'interaction interfaciale entre le PLA et le CS et d'améliorer la flexibilité des films composites développés.

Chapitre 2- Matériels et méthodes

2.1) Matériels et méthodes

2.1.1) Matériaux utilisés

- Chitosane: Aldrich (Canada) préparé par la désacétylation alcaline de la chitine obtenue à partir des carapaces de crevettes. La chitine purifiée est désacétylée en chitosane par traitement avec une base forte telle que l'hydroxyde de sodium. Le chitosane résultant peut être davantage purifié par la préparation de solutions dans un acide, suivie de la neutralisation et de la précipitation. Écailles de crevette: >75% chitine désacétylée. Masse moléculaire moyenne en nombre: $M_n = 90\text{-}310$ kDa.

- Acide polylactique (PLA): Ingeo 4043D de NatureWorks LLC (USA) peut être converti en un film à orientation biaxiale avec des températures d'utilisation allant jusqu'à 130 °C (265 °F). Densité = 1,24 g/cm³.

- Agent de compatibilisation: Le polycaprolactone (PCL) Aldrich (Canada) est connu comme un polymère biodégradable et non toxique avec une grande miscibilité et compatibilité mécanique avec de nombreux polymères incluant une bonne adhérence à un large éventail de substrats. Masse moléculaire moyenne en nombre: $M_n = 45$ kDa.

2.1.2) Produits chimiques

- Agent de plastification: Polyéthylène glycol 400 Aldrich (Canada). Masse moléculaire moyenne en nombre: $M_n = 400$ Da.

- Solvants:

i) Acide acétique (AA) Anachemia (USA)

ii) Chloroforme BDH (USA)

2.2) Méthodes expérimentales

2.2.1) Synthèse du film composite CS/PLA par la technique de coulage (casting)

À cette étape, le mélange du CS et du PLA comme composantes de base a été effectué pour préparer les solutions à différentes compositions à l'aide d'un agitateur magnétique (Tableau 2.1). Avant de mélanger, des solutions de CS et de PLA ont été préparées séparément à différentes concentrations de solvant. Le CS a été dissous dans de l'acide acétique à 1% volumique et le PLA a été dissous dans du chloroforme aussi à 1% volumique. Ensuite, le PEG, comme plastifiant, et le PCL, comme agent de comptabilisation (dissout dans de l'acide acétique 10%), ont été ajoutés à la solution. Le mélange de ces solutions est ensuite effectué à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à ce qu'une solution homogène soit obtenue. Les films sont ensuite obtenus par la méthode de coulage (casting) en versant la solution finale dans des plats de pétri avec une épaisseur contrôlée (1 mm d'épaisseur) en laissant les solvants s'évaporer sous vide pendant 8 heures à 50 °C.

Tableau 2.1 Compositions des films CS/PLA/PCL/PEG produits.

Identification	Composition			
	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)
	100	0	0	0
	0	100	0	0
1	80	10	10	0
	70	20	10	0
	60	30	10	0
	50	40	10	0
2	80	10	0	10
	70	20	0	10
	60	30	0	10
	50	40	0	10
3	65	10	10	15
	55	20	10	15
	50	25	10	15
	40	35	10	15
4	70	10	10	10
	60	20	10	10
	50	30	10	10
	45	35	10	10

2.2.2) Méthodes de caractérisation

2.2.2.1) Caractérisation des propriétés thermiques

La température de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_m) ont été caractérisées par la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les tests ont été réalisés à l'aide d'un appareil METTLER DSC 7. La transition vitreuse est un des paramètres les plus importants à caractériser car il donne une idée sur la miscibilité ou l'immiscibilité des systèmes polymères. Donc, pour mesurer la T_g de chaque film, des échantillons d'environ 5-10 mg ont été analysés dans de petites coupes d'aluminium par chauffage de 50 à 200 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C/min sous une atmosphère d'azote. Les températures T_g , T_c et T_m , ainsi que l'enthalpie de fusion (ΔH_m) ont été caractérisées et les valeurs correspondantes sont présentées au Tableau 1. Le taux de cristallinité (X_c) a été déterminé à partir de l'enthalpie de fusion d'un échantillon 100% cristallin de PLA (93 J/g) [93] selon la formule suivante [94]:

$$X = \left[\frac{\Delta H(T_m)}{\Delta H_0(T_{m0})} \right] \quad (2.1)$$

ΔH : l'enthalpie de fusion du polymère à la température de fusion T_m et

$\Delta H_0(T_{m0})$: l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin à la température de fusion d'équilibre.

D'un autre côté, la fraction en poids du PLA dans l'échantillon (m_f) a été déterminée en utilisant l'équation suivante:

$$\text{(Fraction en poids)} X_C = \frac{1}{1-m_f} \left[\frac{\Delta H(T_m)}{\Delta H_0(T_{m0})} \right] \times 100 \quad (2.2)$$

$\Delta H_0(T_{m0})$: enthalpie de fusion du matériau 100% cristallin.

M_f : la fraction massique de PLA dans l'échantillon et

ΔH : l'enthalpie de fusion du film.

2.2.2.2) Caractérisation de la perméabilité à l'oxygène des fils développés

Le test de perméabilité à l'oxygène a été effectué selon la norme ASTM D3985. Les films ont été placés dans une chambre de test séparant deux espaces entre le couvercle et l'anneau de caoutchouc en présence de lubrifiant silicone à la coupe inférieure et fixé à l'aide de vis. Le détecteur d'oxygène est placé à l'intérieur (Figure 2.1) [95]. Le processus de perméabilité est relié à l'azote gazeux qui entre dans la chambre par un tuyau jusqu'à ce qu'il soit constant dans la chambre, après quoi les deux tuyaux sont fermés. De l'autre côté, l'augmentation du niveau d'oxygène est calculée par un détecteur en fonction du temps.

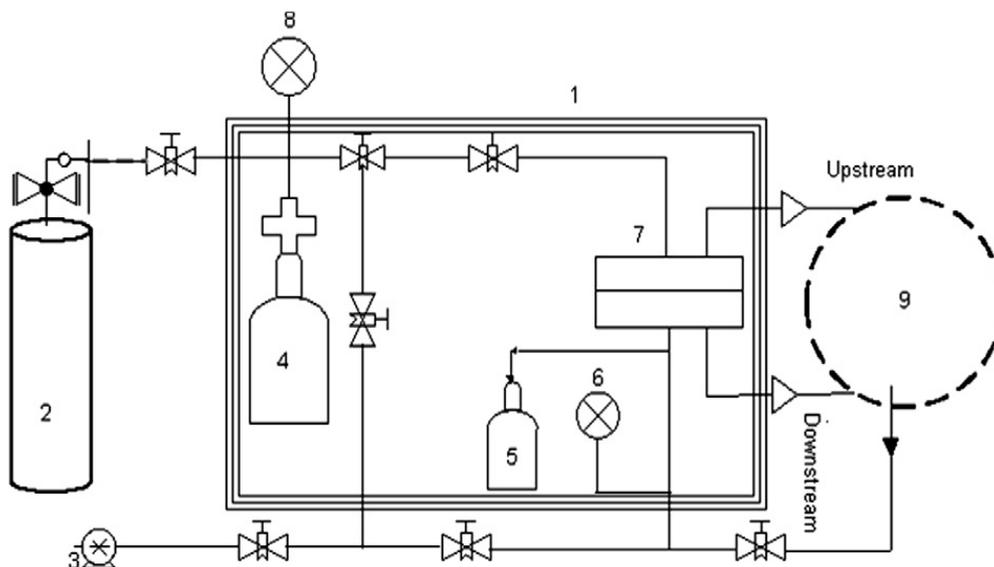


Figure 2.1 Schéma de mesure de la perméabilité à l'oxygène des films. (1) chambre chauffée, (2) bouteille de gaz d'alimentation, (3) pompe à vide, (4) volume du réservoir d'alimentation, (5) perméat du volume du réservoir, (6) transducteur de pression aval (-15 to 15 psi), (7) cellule à membrane, (8) manomètre en amont (0 to 1000 psi), (9) chromatographe en phase gazeuse à deux positions et 10 ports [95].

La perméabilité de l'oxygène (OP) des films a été déterminée à 298 K en utilisant le montage de perméabilité de la Figure 2.1. L'épaisseur de film (60-300 μm) a été mesurée avec un micromètre pour chaque échantillon afin de calculer la perméabilité de l'oxygène. Les échantillons ont été coupés en sections de 14,5 cm^2 pour couvrir toute la surface du papier

d'aluminium (Figure 2.2). La pente de la droite obtenue a été calculée par régression linéaire.
 Le second côté du film est à la pression atmosphérique normale.

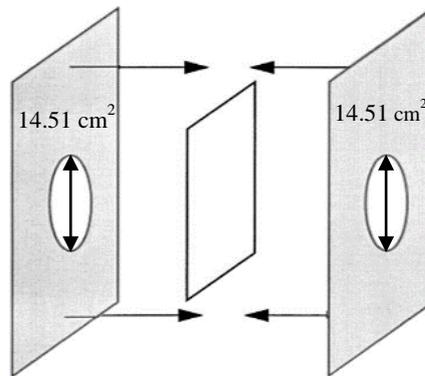


Figure 2.2 Un échantillon de polymère collé entre deux feuilles d'aluminium avec des trous circulaires de 14,5 cm².

Le transfert des gaz et des vapeurs au travers du film polymère est effectué par un mécanisme de diffusion. En particulier, la diffusion est définie comme étant le déplacement d'une substance provenant d'une différence de potentiel chimique à différents endroits dans un système. La quantité de substance en mouvement est définie par le flux de densité J des gaz et vapeurs selon:

$$J = \frac{Q}{St} \quad (2.3)$$

Q est la quantité de matière des gaz ou vapeurs (mol)

S est la surface du film (m²)

t est le temps (s)

$$J = \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.4)$$

n est la quantité de matière,

D est le coefficient de diffusivité.

dc/dx est un gradient de concentration dans la direction de l'axe des x.

Jx = constante et D ≠ f(c), par intégration au travers de l'épaisseur du film de x₁ à x₂ et de c₁ à c₂ on obtient:

$$Jx = -D (c_2 - c_1) \quad \text{et} \quad J = D \frac{c_1 - c_2}{x} \quad (2.5)$$

En combinant avec l'équation (3) nous obtenons:

$$J = \frac{Q}{St} = D \frac{c_1 - c_2}{x_1 - x_2} \quad (2.6)$$

Q est la quantité de matière des gaz ou vapeurs (mol)

S est la surface du film (m²)

t est le temps (s)

D est le coefficient de diffusivité (mm²/s)

$$Q = D \frac{c_1 - c_2}{x_1 - x_2} St \quad (2.7)$$

Selon la loi de Henry, c = σ p

σ est un coefficient de solubilité du gaz

p est la pression du gaz diffusé

En substituant c dans l'équation (7) de l'équation (8), on obtient:

$$Q = \frac{D\sigma(p_1 - p_2)St}{x} \quad (2.8)$$

À l'équilibre thermodynamique, le coefficient de perméabilité P est défini par:

$$P = D\sigma = \frac{Qx}{S(p_1 - p_2)t} \quad (2.9)$$

2.2.2.3) Propriétés mécaniques

Les caractérisations mécaniques ont été réalisées en utilisant un appareil d'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) RSA 3 (TA Instruments, USA) pour mesurer la contrainte de traction (TS) et l'élongation à la rupture (EB) pour chaque échantillon. Ces valeurs sont importantes pour obtenir des informations sur la résistance mécanique des biopolymères et celle de produits commerciaux non biodégradables. Le pourcentage d'élongation à la rupture ε est défini par le rapport entre l'élongation au point de rupture et la longueur initiale de l'échantillon, multiplié par 100.

Chapitre 3- Résultats et discussion

Development and characterization of Poly Lactic Acid and Chitosan Biodegradable Composite Films

Erfan Dabaghi Zadeh, Frej Mighri, and Denis Rodrigue

Résumé

Récemment, la protection de l'environnement via le développement de matériaux biodégradables est devenue un sujet pour de nouvelles recherches. D'autre part, les polymères biodégradables ont démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques dans l'avenir. L'objectif principal de cette étude est de développer des films biodégradables à partir de chitosane (CS) et d'acide polylactique (PLA) comme biopolymères de base pour les emballages alimentaires. Des mélanges de films biodégradables de CS et de PLA ont été préparés par la technique de synthèse en solution.

Malgré les bonnes propriétés du CS et du PLA, telles que la résistance à l'humidité, les propriétés mécaniques élevées du PLA et les propriétés antimicrobiennes du CS, il existe plusieurs limites lors du mélange de ces matériaux dont l'immiscibilité et le manque de ductilité menant à des films hétérogènes avec une grande sensibilité à l'eau. Néanmoins, l'ajout d'autres composants, tels que le polycaprolactone (PCL) et le polyéthylène glycol (PEG), est fortement appropriée pour améliorer respectivement l'adhérence interfaciale du système PLA/CS et sa ductilité. Tous les films composites développés dans le cadre de ce projet ont été évalués en termes de l'amélioration des propriétés mécaniques, de la température de transition vitreuse T_g (pour évaluer la miscibilité entre le CS et le PLA) et de la perméabilité à l'oxygène.

Abstract

Environment protection through the development of biodegradable materials has become a main subject for novel investigations in recent years. On the other hand, biodegradable polymers have shown a reasonable efficiency to overcome the limited petrochemical resources in the future. The main objective of this study is to develop biodegradable films from chitosan (CS) and polylactic acid (PLA) as base biopolymers for food packaging. Biodegradable PLA/CS composite films were prepared by the solution-casting technique.

Despite the desirable properties of CS and PLA, such as their high moisture resistance, the high mechanical properties of PLA and antimicrobial properties of CS, there are several drawbacks in blending these materials, such as PLA/CS immiscibility and their lack of ductility causing some remaining particles in their corresponding composite films and leading to heterogeneous films with high water sensitivity. Nevertheless, the addition of polycaprolactone (PCL) and polyethylene glycol (PEG) is strongly suitable to improve PLA/CS interfacial adhesion and PLA/CS film ductility.

All the composite films were evaluated in terms of their mechanical properties, their glass transition temperature T_g (to evaluate the miscibility between CS and PLA) and their oxygen permeability.

3.1) Introduction

With growing population in recent decades, rising demands for plastic materials is known as a main factor of environmental pollution. In addition, due to concerns about environmental problems originated from non-renewable and non-biodegradable petrochemical materials, the use of biodegradable and biocompatible materials has been increasingly considered in food packaging application. There are two main problems related to the presence of plastic packaging materials in landfill discharge. Firstly, plastic packaging barely degrades in landfill because it is non-biodegradable and second, the accumulation of plastic packaging causes a considerable decrease in landfill discharge space [1],[94].

Over the past several decades, the growth of antimicrobial materials has raised interest in food packaging application. These materials are known to be among the most promising active packaging systems because of their high efficiency in inhibiting contamination causing food spoilage. Therefore, this kind of materials offers the possibility of controlling the microbiological degradation of perishable food products due to their ability to extend the shelf life and to preserve quality [7],[96].

Antimicrobial packaging is divided into two main categories: biodegradable packaging and non-biodegradable packaging. Non-biodegradable polymers with high barrier properties, high mechanical strength, low density, and low cost are known to be great candidates for food packaging materials. However, petrochemical products (non-biodegradable materials) such as polyethylene, polypropylene, polystyrene, polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate have negative effect on the environment due to their increasing accumulation. Therefore, several disadvantages in using non-biodegradable materials such as resources depletion, environmental pollution and high energy consumption are known. Several materials such as metal, glass, cardboard, paper, plastics or a combination of more than one material have been

traditionally applied for food packaging. However, the non-biodegradability of these packaging materials and the fact that they are non-renewable have been compelling reasons to find alternative materials based on renewable resources [2],[3].

Therefore, protecting the environment through the development of biodegradable materials has become a principal subject for novel investigations. Biodegradable polymers have shown a reasonable efficiency to overcome the limitation of petrochemical resources in the future. These polymers are divided into three major groups: i) biodegradable polymers obtained by chemical synthesis; ii) biodegradable polymers produced by fermentation (microorganisms); and iii) biodegradable polymers coming from chemically modified natural products [4],[5].

Chitosan (CS), which is biodegradable, nontoxic, and cheap, is the second most abundant biopolymer in nature. It is made from the deacetylation of chitin. Owing to these advantages, CS is being used in several applications such as biomedical materials and biodegradable packaging. In addition, CS presents significant antifungal properties and antimicrobial activities against diverse groups of microorganisms [20],[97].

It is well known that CS has been used in films from renewable resources to expand the shelf life of food. However, its high sensitivity to moisture is strongly investigated and recognized as a major disadvantage. In order to resolve this problem, better moisture-resistant polymers are advised in preserving the overall biodegradability of the product. Polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene oxide (PEO), polyhydroxybutyric acid (PHB), polylactic acid (PLA), and polycaprolactone (PCL), as biodegradable polymers are proposed to blend with CS to modify its water sensitivity properties [97],[98].

Among these biodegradable materials, PLA has received most attention as a very promising biodegradable thermoplastic material. Therefore, PLA is a highly biodegradable material, having a great potential, especially to modify the CS mechanical properties through an

amidation reaction between the amino groups of CS (main chain) and the PLA terminal carboxylic groups. In addition, PLA is derived from renewable resources, such as starch, by fermentation via ring-opening polymerization of lactic acid [5],[17].

Among other applications of biodegradable materials, food packaging is recognized as an important industry. Biodegradable materials, unlike non-renewable materials, have a high potential to decrease environmental pollution through the reduction of incineration. Consequently, a great deal of efforts has been devoted to develop biodegradable and antimicrobial food packaging materials responding to consumer demands (safer and better quality foods). There are two main purposes for food packaging: i) preserving the quality and safety of the food, and ii) protecting the food from chemical, physical, and biological damages. In recent decades, blending of biodegradable polymers has become one of the most conventional techniques to produce new biodegradable polymer systems with improved mechanical properties. Likewise, several reasons led to use these materials such as their low cost and their versatility. Furthermore, biodegradable polymer blending can be a promising technique to decrease environmental issues (less polymer waste) [8],[99].

The main objective of this study is to develop biodegradable composite films for food packaging from a PLA matrix with improved antimicrobial properties by CS addition. However, due to the incompatibility of the PLA/CS system, their morphology needs to be optimized to improve the PLA/CS film mechanical integrity, thermal stability, and physical properties. Therefore, polycaprolactone (PCL) and polyethylene glycol (PEG) are used in this study to increase the adhesion at the PLA/CS interface and to improve the films properties, especially their elongation.

3.2) Materials and methods

3.2.1) Materials

- Chitosan, from Aldrich (Canada), prepared by the alkaline deacetylation of chitin obtained from shrimp shells (> 75% deacetylated chitin). Average mass molecular weight: $M_w = 190\text{-}310$ kDa.
- Polylactic acid (PLA) Ingeo 4043D, density 1.24 g/cm^3 , from NatureWorks LLC (USA). This is a biodegradable polymer which can be converted into biaxially oriented films at temperatures up to $130\text{ }^\circ\text{C}$.
- Polycaprolactone (PCL) from Aldrich (Canada), average number molecular weight: $M_n = 45$ kDa was used as a compatibilizer.
- Polyethylene glycol 400, $M_n = 400$ Da from Aldrich (Canada) was used as a plasticizer.
- Acetic acid (AA) from Anachemia (USA) and chloroform from BDH (USA) were used as solvents.

3.2.2) Film preparation by casting technique

In this step, blending CS with PLA as the matrix phase was carried out to prepare solutions at various CS concentrations through magnetic stirring (Table 3.1). Before blending, CS and PLA were separately prepared at different solvent concentrations. CS was dissolved with 1% (W/V) acetic acid and PLA was dissolved with 1% (W/V) chloroform. Then, PEG as a plasticizer and PCL as a compatibilizer (dissolved with 10% (W/V) acetic acid) were added into the solutions.

Both solutions were then mixed together by magnetic stirring until a homogenous solution was obtained. Finally, the composite films of around 1 mm thickness were obtained from the mixed solutions by wet casting. The mixed solutions were poured into petri dishes then spread uniformly. Solvent evaporation took place for 8 hours at 50 °C under vacuum [3],[100].

3.2.3) Thermal properties characterization

The glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_c), and melting temperature (T_m) were characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The tests were performed using a METTLER DSC 7. The glass transition is one of the most important parameters to be characterized to detect the miscibility or immiscibility of polymer systems. Therefore, to measure the T_g for each film, samples of approximately 5 - 10 mg were analyzed in aluminum pans by heating from 50 to 200 °C at a heating rate of 10 °C/min under nitrogen. The corresponding T_g, T_c, T_m and melting enthalpy (ΔH_m) are presented in Table 1. The PLA crystallinity degree (X_c(%)) was determined through the melting enthalpy (ΔH₀) of a 100% crystalline PLA sample (93 J/g), with respect to PLA weight fraction (m_f) in the sample by using the following equation [100],[101]:

$$X_c = \frac{1}{1-m_f} \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \right] \times 100 \quad (3.1)$$

3.2.4) Oxygen permeability characterization

Oxygen permeability (OP) of the films was performed at 298 K by using an oxygen permeability set-up. The films were placed in a test chamber separating two spaces between the upper lid and rubber ring in presence of silicone lubricant (Figure 3.1). The constant volume-variable pressure method was used and more details can be found elsewhere [95].

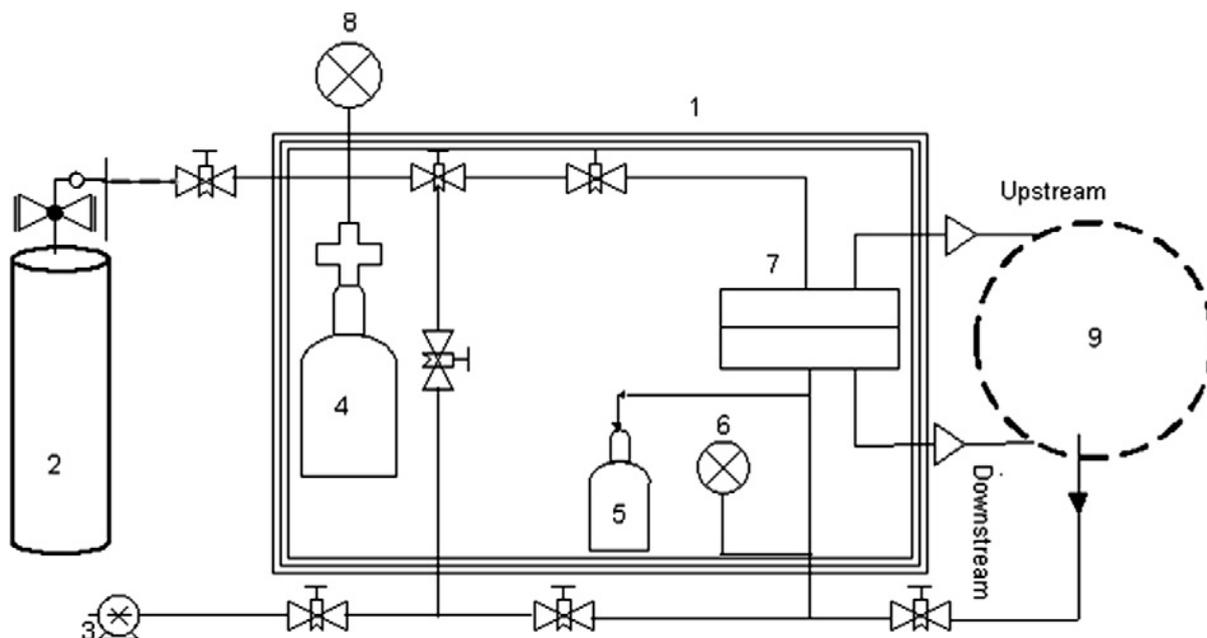


Figure 3.1 Permeability and selectivity measurement setup. (1) Heated chamber; (2) supply gas cylinder; (3) vacuum pump; (4) feed reservoir volume; (5) permeate reservoir volume; (6) downstream pressure transducer (-15 to 15 psi); (7) membrane cell; (8) upstream pressure gauge (0-1000 psi); (9) two-position and 10 ports valve and gas chromatograph [95].

The film thickness (60 - 300 microns) was measured with a micrometer for each sample to calculate the oxygen permeability. Rectangular samples were prepared and placed between two aluminum foils having holes (14.51 cm^2 in surface) through which the oxygen diffuses across the film as shown in Figure 3.2.

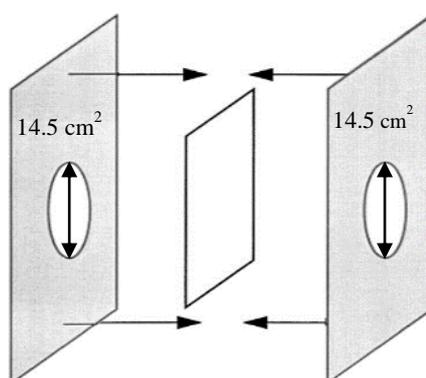


Figure 3.2 A polymer sample placed in between two aluminum foils with circular holes of 14.5 cm^2 .

Oxygen permeability (Pi) was calculated using the following equation [80]:

$$Pi = \frac{22414}{A} \frac{V}{RT} \frac{I}{\Delta p} \frac{dp}{dt} \quad (3.2)$$

where A is the membrane area (cm^2),

V is the downstream volume (cm^3),

R is the universal gas constant ($6236.56 \text{ cm}^3 \text{ cm Hg mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$),

T is the absolute temperature (K),

I is the membrane thickness (cm),

Δp is the upstream pressure (psi),

and dp/dt is the permeation rate (psi s^{-1}).

3.2.5) Mechanical properties characterization

Tensile characterization was done at room temperature using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) on a RSA 3 (TA Instruments, USA) to measure the tensile strength (TS, MPa) and the elongation at break (EB, %) for the various composite films developed. Rectangular samples (25 mm×60 mm) were cut from the films and their corresponding thickness was measured before testing.

3.3) Results and Discussion

3.3.1) Glass Transition Temperature

Table 3.1 summarizes the thermal properties characterized by DSC for CS, PLA, and their corresponding composite films. In general, CS is known as a semi-crystalline polymer and has a rigid amorphous phase due to its heterocyclic units. As a result, when CS is heated within a certain range of temperature below its decomposition temperature, the variation in heat capacity near the T_g is too small to be detected by DSC. In fact, the rigid amorphous phase would have a certain difficulty to be converted to a mobile and amorphous liquid phase at T_g . It is well known that the miscibility of two polymers in the bulk amorphous phase can be

measured by the presence of a composition-dependent Tg value located in between those of the pure blend components.

By using DSC, the enthalpy of fusion and weight fraction crystallinity are respectively calculated as:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H \times w^{\text{PLA}}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\Delta H_f = \frac{\text{Endothermic peak Area}}{\text{Heating rate}} \quad (3.4)$$

where ΔH is the enthalpy of fusion of the 100% crystalline material which is 93 J/g for the PLA, and w^{PLA} is the weight fraction of PLA in the composite film.

As shown in Table 3.1, no Tg was observed for the neat chitosan film heated from room temperature to 200 °C. However, it was observed at around 57 °C for the neat PLA film. Table 3.1 also shows that Tg and Tm decreased with increasing CS concentration. This is related to the restricted mobility of PLA molecules due to the presence of more rigid CS molecules.

By adding 10% PEG (sample IV in Table 3.1), Tg increased up to 56.7 °C. A further increase to around 59 °C was observed when the PEG concentration was increased up to 15%.

3.3.2) Melting behavior and crystallinity characterization

The DSC curves of PLA, CS and their corresponding PLA/CS/PCL/PEG composites are shown in Figure 3.3. The measured Tg of neat PLA films was 57 °C, which is identical to that reported in the literature. Interestingly, due to the immiscibility and incompatibility of both PLA and CS, the DSC curves show two separated individual Tg values for PLA and CS components. Moreover, both polymers (PLA and CS) are distributed in separate phases which can be the main reason to prevent the blend effect on each Tg. [94] Furthermore, chitosan is known as a

semi-crystalline polymer with a rigid amorphous phase and strong intramolecular hydrogen bonds. Based on this information, since CS was heated in the range of temperature under its decomposition temperature, the change in T_g might be very small and difficult to determine by DSC.

The melting behavior (T_m) and the degree of crystallinity were also taken from DSC (Fig. 3.3) at a heating and cooling rate of 10 and 5 °C/min. The DSC traces are shown in Fig. 3.1. Clearly, there is no thermal transition for neat chitosan. However, the melting temperature was observed for neat PLA and different compositions. The T_m value for the neat PLA film was observed at 160.5 °C and slightly decreases with increasing chitosan content in the films (Table 3.1). There has been an increasing number of studies based on multiple melting behavior of some other semi-crystalline polymers. It is well known that the melting of preliminary crystals occurs in the low temperature melting endotherm while the high temperature melting endotherm is related to the melting of the recrystallized crystals formed through heating. Another important evidence is the crystallinity level which was present in the four cast films as observed from the thermograms in Fig 3.3.

The thermal degradation of neat CS has been reported to be determined by two main weight loss stages. In the first stage, the weight loss is associated to water absorption (humidity) and the remaining acetic acid. In the second stage, dehydration of saccharide rings and also depolymerization/decomposition of acetylated/deacetylated chitin yield the main degradation of the CS structure.

Table 3.1 Glass transition temperature, melting peak, enthalpy of fusion, and degree of crystallinity of CS, PLA, and their composite films.

Sample identification	Film composition (weight %)				DSC characterization				
	CS	PLA	PCL	PEG	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c (°C)
I	100	0	0	0	-	-	-	-	-
II	0	100	0	0	57.6	-	160.5	6.84	0.73
III	70	20	10	0	55.7	-	159.6	9.62	5.17
IV	60	30	0	10	56.7	-	162.9	0.27	0.093
V	55	20	10	15	59.0	89.8	165.9	23.4	12.6
VI	50	30	10	10	59.1	104.9	167.2	25.5	9.13

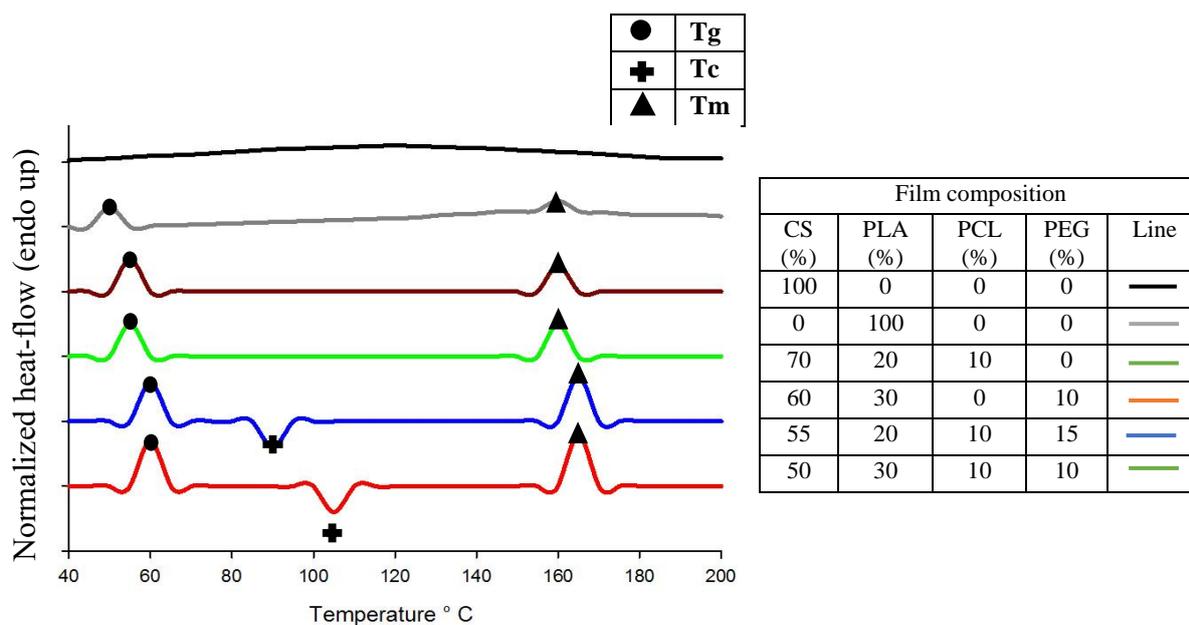


Figure 3.3 DSC curves of PLA, CS and PLA/CS/PCL/PEG composite films at various compositions.

3.3.3) Oxygen permeability characterization

The interfacial interaction in polymer/polymer systems in the presence of an additive is an important factor in film permeability. On the other hand, several other factors can affect the gas permeability of edible films including film integrity, the ratio between the crystalline and amorphous phases, and polymer inter-chain mobility. Generally, oxygen is the main cause for food deterioration due to its transfer (diffusion) from the internal or external environment via the polymer package wall. Oxidation induces some undesirable food alterations such as smell, color, flavor and nutrients deterioration. Hence, films providing a proper oxygen barrier could be helpful to recover food quality and preserve shelf life. Oxygen permeability coefficient (OPC) is defined as the volume of oxygen permeating per unit of film area and time in the package.

The oxygen permeability was seen to gradually decrease with chitosan coatings. The humidity level inside the film is known to be a serious problem which causes an increase in the oxygen permeability. Nevertheless, it is still significantly low in polyethylene films. Moreover, removing the water (drying time) from the solidifying films was also an important part of the process due to visible air bubbles in the films. Therefore, vacuum drying is suggested for the removal of air bubbles. It is well known that increasing vacuum drying time can lead to the reduction of oxygen permeability by removing air from the polymer solutions. Also, the results indicated that the degree of drying and the drying process itself are significant factors in permeability test data and reproducibility.

The oxygen permeability test was carried out on different samples for each film composition. In the first film series (Table 3.2), the PLA and CS contents were varied while the PCL and PEG contents were maintained constant at 10%. In the second film series, the amount of PCL and CS were varied by keeping the PLA and PEG contents constant at 10% (Table 3.3). The lowest concentration of PLA (10%) and PCL (5%) in the films led to the lowest oxygen

permeability of $0.35 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^3 \text{ sec mmHg}$ (sample II in Table 3.3) which is higher than that of neat CS (sample I in Table 3.3) which is $0.30 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^3 \text{ sec mmHg}$. On the other hand, changing the PLA ratio, the sample with 70% CS, 10% PLA, 10% PCL and 10% PEG has the highest gas permeability ($2.17 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^3 \text{ sec mmHg}$).

Table 3.2 Oxygen permeability of PLA/CS/PCL/PEG composite films.

Sample identification	Film composition				Film thickness (cm)	Slope (psi/s)	Permeation ($\text{cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^3 \text{ sec mmHg})$ or Barrer)
	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)			
I	100	0	0	0	-	0.35 E-06	0.30 E-10
II	70	10	10	10	0.04953	7.85 E-06	2.17 E-10
III	60	20	10	10	0.05207	1.79 E-05	5.21 E-10
IV	50	30	10	10	0.07200	7.75 E-06	3.30 E-10

Table 3.3 Oxygen permeability of PLA/CS/PCL/PEG composite films.

Sample identification	Film composition				Film thickness (cm)	Slope (psi/s)	Permeation ($\text{cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^3 \text{ sec mmHg})$ or Barrer)
	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)			
I	100	0	0	0	-	0.35 E-06	0.30 E-10
II	75	10	5	10	0.0600	9.09 E-05	0.35 E-10
III	70	10	10	10	0.0495	7.85 E-06	2.17 E-10
IV	65	10	15	10	0.0559	1.6 E-05	5.02 E-10

The oxygen permeability of neat chitosan and the blend films are presented in Fig. 3.2. Oxygen permeability for neat chitosan was found to be $0.30 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^3 \text{ sec mmHg}$ which is the lowest permeation. As a result, the oxygen permeability was observed to decrease with increasing PLA content for each sample (Fig. 3.4a) which means that the permeability of 30%

PLA ($3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^3 \text{ sec mmHg}$) is lower than 20% PLA with ($5.21 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ cm/cm}^3 \text{ sec mmHg}$) due to a more compact structure in the film with 30% PLA (Table 3.2).

On the other hand, it is well known that using beyond 30% PLA in the film leads to a brittle behavior. The oxygen barrier property in (Fig. 3.4b) shows a small increase in oxygen permeability with the addition of 5% of PEG. However, with a further increase of PCL compatibilizer concentration up to 15%, oxygen permeability increased rapidly from Sample II to Sample IV (Table 3.3). The increase in PCL concentration in the blended film leads to alteration of the inter-chain arrangement of chitosan and CS-PLA interaction resulting in higher oxygen permeability.

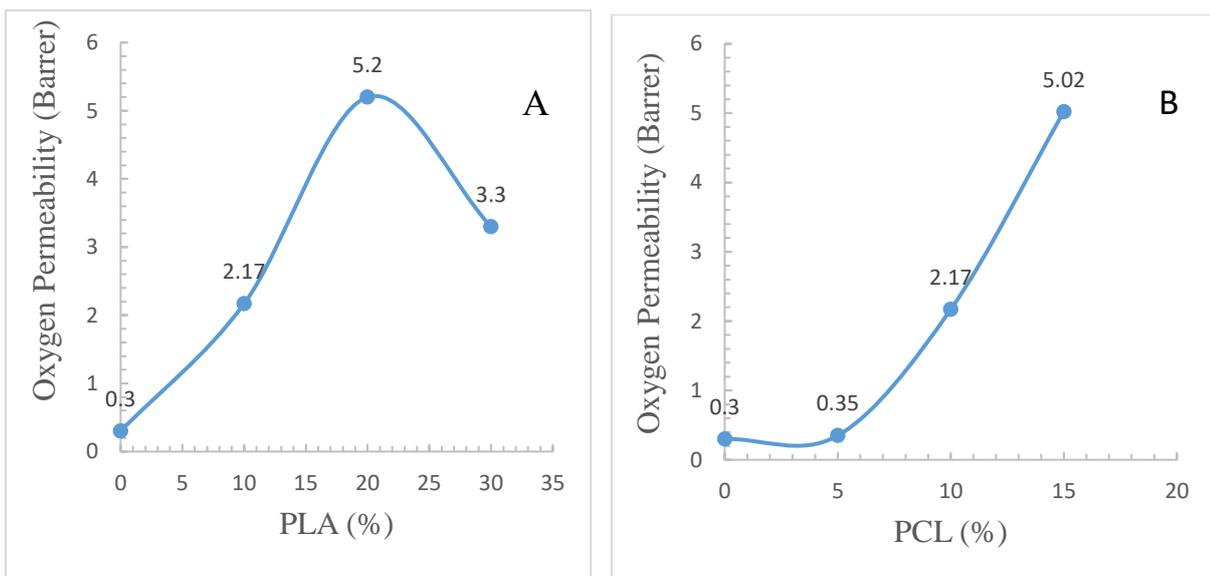


Figure 3.4 Oxygen permeability as a function of PLA concentration (Figure A, samples of Table 3.2) and PCL concentration (Figure B, samples of Table 3.3).

3.3.4) Mechanical properties of the developed films

3.3.4.1) Effect of PCL compatibilizer on mechanical properties

The mechanical properties of neat PLA, neat CH, and PLA/CS/PCL/PEG composite films were studied in terms of two parameters: tensile strength (TS) and ultimate elongation at break (EB).

The corresponding results are shown in Figures 3.5 and 3.6 respectively (and their corresponding Tables 3.4 and 3.5) as a function of CS concentration.

Figure 3.3 shows a TS increase with increasing CS concentration for both samples, with and without PCL compatibilizer. Moreover, the TS is higher with PCL compatibilization due to the improvement of the interfacial interaction between PLA and CS by the addition of 10% PCL. Generally, the mechanical properties of polymer blends depend on the chain stiffness of the individual blend components, their intermolecular interaction, and their molecular degree of symmetry.

Figure 3.6 shows that EB increases with PLA addition for each film which is attributed to higher rigid material content. On the other hand, the presence of PCL compatibilizer (10%) caused a further increase in the elongation at break for all compositions due to improved PLA/CS interfacial interaction.

Table 3.4 Tensile strength at break for neat CS, neat PLA and CS/PLA blend films.

Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	TS (MPa)	Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	TS (MPa)
I	0	100	0	0	23	I	0	100	0	0	23
II	45	35	10	10	21	II	45	45	0	10	8
III	50	30	10	10	23	III	50	40	0	10	7
IV	60	20	10	10	35	IV	60	30	0	10	15
V	70	10	10	10	50	V	70	20	0	10	17
VI	100	0	0	0	46	VI	100	0	0	0	46

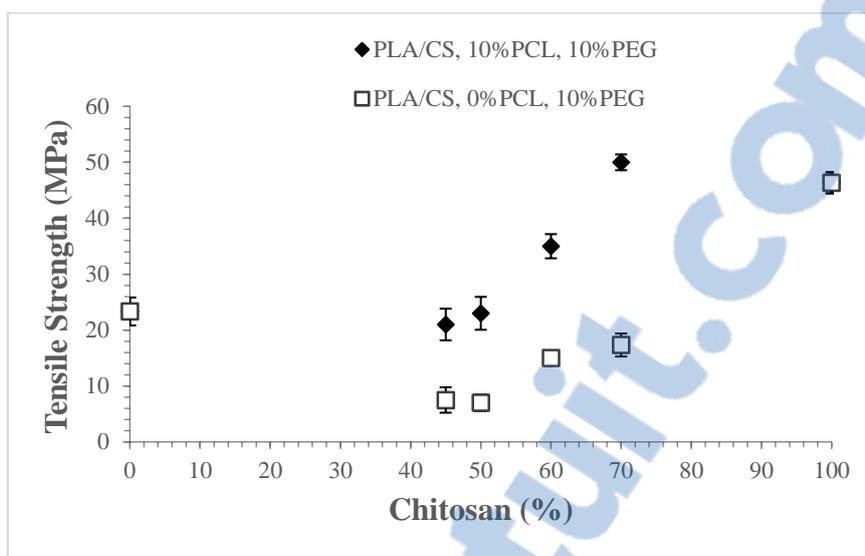


Figure 3.5 Tensile strength for CS, PLA and CS/PLA/PCL/PEG composite films as a function of CS concentration with and without PCL.

Table 3.5 Elongation at break for neat CS, neat PLA and CS/PLA composite films as a function of CS content with and without PCL.

Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	EB (%)
I	0	100	0	0	9
II	45	35	10	10	8
III	50	30	10	10	12
IV	60	20	10	10	26
V	70	10	10	10	29
VI	100	0	0	0	25

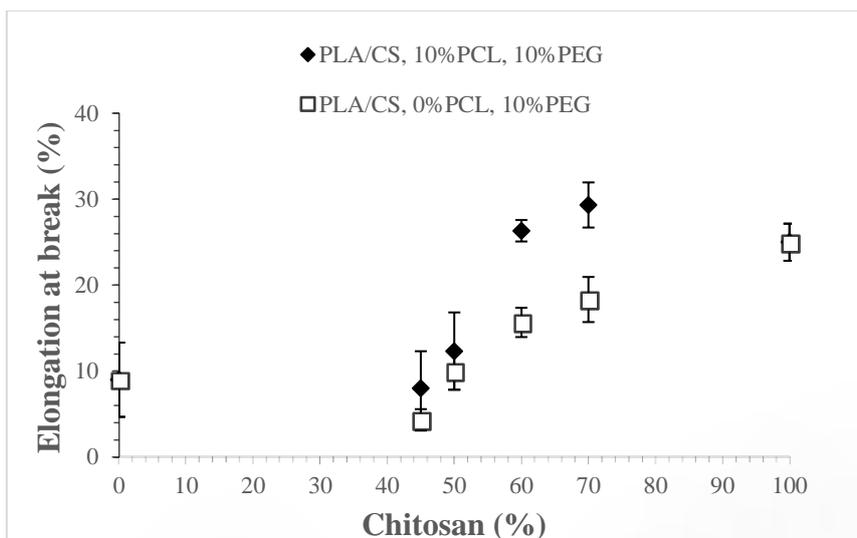


Figure 3.6 Elongation at break for CS, PLA and CS/PLA composite films as a function of CS content with and without PCL.

3.3.4.2) Effect of PEG plasticizer on mechanical properties

Table 3.6 and Figure 3.7 show the effect of PEG plasticizer on the tensile strength of PLA/CS/PCL/PEG composite films. With increasing PEG concentration from 10% to 17%, a significant decrease in TS was observed due to the plasticization effect of PEG leading to a decrease in film brittleness.

Table 3.6 Tensile strength for pure CS, pure PLA and CS/PLA/PCL/PEG composite films.

Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	TS (MPa)	Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	TS (MPa)
I	0	100	0	0	23	I	0	100	0	0	23
II	45	35	10	10	21	II	45	30	8	17	10
III	50	30	10	10	23	III	50	25	8	17	13
IV	60	20	10	10	35	IV	60	15	8	17	21
V	70	10	10	10	50	V	70	5	8	17	24
VI	100	0	0	0	46	VI	100	0	0	0	46

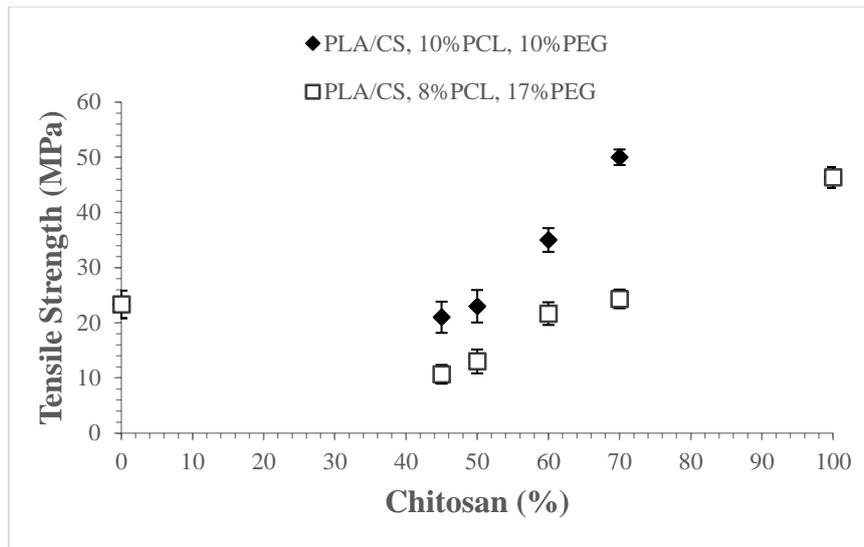


Figure 3.7 Tensile strength for CS, PLA and CS/PLA/PCL/PEG composite films as a function of CS concentration with 10% and 17% of PEG plasticizer.

Table 3.7 and Figure 3.8 show the effect of PEG plasticizer on the elongation at break of CS/PLA/PCL/PEG composite films. In films containing 10% to 17% of PEG, the elongation at break gradually increases as shown in Table 3.7. The continuous increase in the elongation at break can be found for an increasing amount of PEG. It is interesting to note that the elongation at break is a valuable parameter to determine the efficiency of a plasticizer. The increasing PEG content leads to an apparent plastic deformation behavior between the linear elastic deformation and necking region, indicating improved ductility.

Table 3.7 Elongation at break for neat CS, neat PLA and CS/PLA composite films as a function of CS and PEG content.

Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	EB (%)	Row	CS (%)	PLA (%)	PCL (%)	PEG (%)	EB (%)
I	0	100	0	0	9	I	0	100	0	0	9
II	45	35	10	10	8	II	45	30	8	17	5
III	50	30	10	10	12	III	50	25	8	17	17
IV	60	20	10	10	26	IV	60	15	8	17	24
V	70	10	10	10	29	V	70	5	8	17	35
VI	100	0	0	0	25	VI	100	0	0	0	25

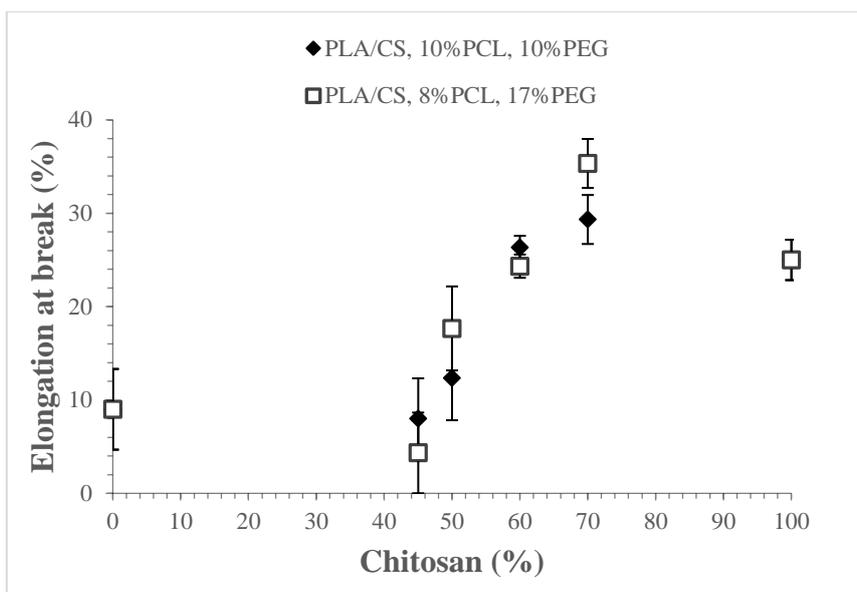


Figure 0.8 Elongation at break for CS, PLA and CS/PLA composite films as a function of CS and PEG content.

3.4) Conclusion

According to recent surveys, plastic food packaging has been a significant factor increasing the environmental pollution in recent years. Therefore, several efforts have been made to use biodegradable materials in food packaging. However, producing antimicrobial films by a simple and inexpensive technique involved several researchers to tackle this problem.

Generally, blending (casting method) CS with biopolymer materials (PLA) creates films with excellent properties such as biodegradability and moisture resistance. Composite films of CS and PLA were prepared by the solution casting technique from corresponding solutions in acetic acid and chloroform. Despite the desirable properties of CS and PLA as presented in the review above, such as CS moisture resistance, PLA high mechanical properties and CS antimicrobial properties, several drawbacks in blending these materials includes: immiscibility, incompatibility and lack of ductility leading to some remaining particles in the final films. On the other hand, the presence of CS particles increased the crystallization temperature and decrease the mechanical resistance of the films. Nevertheless, the presence of PCL and PEG is strongly suitable to improve adhesion and elongation, respectively. In addition, oxygen is extremely effective towards food deterioration leading to several unwanted food variations. Therefore, polymer films providing suitable oxygen barrier properties can help to maintain the product quality and extend food shelf life.

At the end, it is well known that water vapor permeability (WVP) and the defects on the films surface are identified as two other concerns in food packaging applications. Using hydrophilic polymers (PEG) is the main reason for WVP testing. Also, scanning electron microscopy (SEM) should be done to obtain a clear understanding of the blend morphology. Therefore, these two properties should be determined in future studies.

Chapitre 4- Conclusion générale

Conclusion générale et recommandations

Selon les investigations, les emballages plastiques alimentaires ont été un facteur significatif de l'augmentation de la pollution environnementale dans les dernières années. Donc, plusieurs efforts ont été faits pour utiliser des produits biodégradables dans les emballages alimentaires. Cependant, la production de films antimicrobiens par une technique simple et économique est un problème auquel plusieurs chercheurs se sont attaqués.

Généralement, mélanger le CS (méthode du coulage) avec des biopolymères (PLA) crée des films avec d'excellentes propriétés telles que la biodégradabilité et la résistance à l'humidité. Les films composites de CS et PLA étaient produits par la technique de coulage de la solution de mélanges correspondants dans l'acide acétique et le chloroforme. Malgré les qualités désirables du CS et PLA telles que déterminées dans la revue de littérature (la résistance à l'humidité et les hautes propriétés mécaniques du PLA ainsi que les propriétés antimicrobiennes du chitosane), il existe plusieurs inconvénients au mélange de ces solutions comme l'immiscibilité, l'incompatibilité et le manque de ductilité causés la présence de particules résiduelles dans les films finaux. D'un autre côté, la présence de particules de CS a augmenté la température de cristallisation et a diminué la résistance mécanique des films. Néanmoins, la présence de PCL et PEG est fortement appropriée pour augmenter l'adhésion et l'élongation respectivement. De plus, l'oxygène est l'une des causes principales de détérioration des aliments. Donc, des films procurant une bonne barrière à l'oxygène peuvent aider à maintenir la qualité du produit et augmenter la durée de vie des aliments.

Suite aux travaux réalisés, il serait important de les compléter en étudiant la morphologie des films composites (homogénéité, interface, taille des particules), ainsi que de faire des caractérisations supplémentaires (perméabilité au CO₂ et N₂, résistance à la déchirure, etc.).

Références

- [1] I. Olabarrieta, D. Forsström, U. W. Gedde, and M. S. Hedenqvist, "Transport properties of chitosan and whey blended with poly (ϵ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 9, pp. 4401–4408, 2001.
- [2] C. N. Cutter, "Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods," *Meat Sci.*, vol. 74, no. 1, pp. 131–142, 2006.
- [3] F. Sébastien, G. Stéphane, A. Copinet, and V. Coma, "Novel biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains," *Carbohydr. Polym.*, vol. 65, no. 2, pp. 185–193, 2006.
- [4] L. T. Sin, A. R. Rahmat, and W. Rahman, "Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications, William Andrew," *Inc., London*, 2012.
- [5] S.-Y. Sung *et al.*, "Antimicrobial agents for food packaging applications," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 110–123, 2013.
- [6] R. Grande and A. J. F. Carvalho, "Compatible ternary blends of chitosan/poly (vinyl alcohol)/poly (lactic acid) produced by oil-in-water emulsion processing," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 4, pp. 907–914, 2011.
- [7] C. Chen, L. Dong, and M. K. Cheung, "Preparation and characterization of biodegradable poly (L-lactide)/chitosan blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 5, pp. 958–966, 2005.
- [8] A. A. Kumar, K. Karthick, and K. P. Arumugam, "Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 2, no. 3, pp. 164–167, 2011.
- [9] R.-J. Müller, "Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing," *Biopolym. Online*. Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig, pp. 365–374, 2005.
- [10] Y. Tokiwa, B. P. Calabria, C. U. Ugwu, and S. Aiba, "Biodegradability of plastics," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 3722–3742, 2009.
- [11] I. Vroman and L. Tighzert, "Biodegradable polymers," *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 2, pp. 307–344, 2009.
- [12] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J.-E. Nava-Saucedo, "Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques--A review," *Chemosphere*, vol. 73, no. 4, pp. 429–442, 2008.
- [13] K. Leja and G. Lewandowicz, "Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers--a Review.," *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 19, no. 2, pp. 255–266, 2010.
- [14] L. Avérous and E. Pollet, "Biodegradable polymers," in *Environmental silicate nanobiocomposites*, Springer, 2012, pp. 13–39.
- [15] B. Ghanbarzadeh and H. Almasi, "Biodegradable polymers," *Biodegrad. Sci.* INTECH Open Access Publisher InTech, licensee InTech, pp. 141–186, 2013.

- [16] P. Zhao, W. Liu, Q. Wu, and J. Ren, "Preparation, mechanical, and thermal properties of biodegradable polyesters/poly (lactic acid) blends," *J. Nanomater.*, vol. 2010, pp. 4–9, 2010.
- [17] L. Xiao, B. Wang, G. Yang, and M. Gauthier, *Poly (lactic acid)-based biomaterials: synthesis, modification and applications*. INTECH Open Access Publisher InTech, pp. 247–283, 2012.
- [18] L. Avérous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.
- [19] L. V Labrecque, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, "Citrate esters as plasticizers for poly (lactic acid)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 8, pp. 1507–1513, 1997.
- [20] O. Martin and L. Averous, "Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 14, pp. 6209–6219, 2001.
- [21] R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, "Polylactic acid technology," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 23, pp. 1841–1846, 2000.
- [22] D. Garlotta, "A literature review of poly (lactic acid)," *J. Polym. Environ.*, vol. 9, no. 2, pp. 63–84, 2001.
- [23] Z. Li, B. H. Tan, T. Lin, and C. He, "Recent advances in stereocomplexation of enantiomeric PLA-based copolymers and applications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 62, pp. 22–72, 2016.
- [24] D. M. Bigg, "Polylactide copolymers: effect of copolymer ratio and end capping on their properties," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 24, no. 2, pp. 69–82, 2005.
- [25] A. J. R. Lasprilla, G. A. R. Martinez, and B. Hoss, "Synthesis and Characterization of Poly (lactic acid) for Use in Biomedical Field," *Chem. Eng.*, vol. 24, pp. 985–990, 2011.
- [26] S. Fehri, P. Cinelli, M.-B. Coltelli, I. Anguillesi, and A. Lazzeri, "Thermal Properties of Plasticized Poly (Lactic Acid)(PLA) Containing Nucleating Agent," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 7, no. 2, p. 85, 2016.
- [27] B. Ashok *et al.*, "Tensile and thermal properties of poly (lactic acid)/eggshell powder composite films," in *J. poly. and. chiralainainainain.*, vol. 19, no. 3, pp. 245–255, 2014.
- [28] J.-F. Zhang and X. Sun, "Mechanical and thermal properties of poly (lactic acid)/starch blends with dioctyl maleate," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 4, pp. 1697–1704, 2004.
- [29] F. Croisier and C. Jérôme, "Chitosan-based biomaterials for tissue engineering," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 4, pp. 780–792, 2013.
- [30] E. L. Johnson and Q. P. Peniston, "Utilization of shellfish waste for chitin and chitosan production," in *ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 1979, no. SEP, p. 34.
- [31] P. C. Srinivasa and R. N. Tharanathan, "Chitin/chitosan—Safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses," *Food Rev. Int.*, vol. 23, no. 1, pp. 53–72, 2007.
- [32] M. N. V. R. Kumar, "A review of chitin and chitosan applications," *React. Funct.*

- Polym.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–27, 2000.
- [33] T. A. Khan, K. K. Peh, and H. S. Ch'ng, "Reporting degree of deacetylation values of chitosan: the influence of analytical methods," *J Pharm Pharm. Sci*, vol. 5, no. 3, pp. 205–212, 2002.
- [34] H. K. No, S. H. Kim, S. H. Lee, N. Y. Park, and W. Prinyawiwatkul, "Stability and antibacterial activity of chitosan solutions affected by storage temperature and time," *Carbohydr. Polym.*, vol. 65, no. 2, pp. 174–178, 2006.
- [35] S. K. Rout, "Physicochemical, Functional and Spectroscopic Analysis of Crawfish Chitin and Chitosan as Affected by Process Modification. LSU Historical Dissertations and Theses," 2001.
- [36] A. Tolaimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon, and P. Vottero, "On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 7, pp. 2463–2469, 2000.
- [37] R. F. Weska, J. M. de Moura, L. de M. Batista, J. Rizzi, and L. A. de A. Pinto, "Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology," *J. Food Eng.*, vol. 80, no. 3, pp. 749–753, 2007.
- [38] W. A. Bough, W. L. Salter, A. C. M. Wu, and B. E. Perkins, "Influence of manufacturing variables on the characteristics and effectiveness of chitosan products. I. Chemical composition, viscosity, and molecular-weight distribution of chitosan products," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 20, no. 12, pp. 1931–1943, 1978.
- [39] R. A. A. Muzzarelli, "Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 1, pp. 54–63, 2011.
- [40] N. Yacob, N. Talip, M. Mahmud, N. Sani, N. Akma, and N. A. F. Samsuddin, "Determination of viscosity-average molecular weight of chitosan using intrinsic viscosity measurement," *J. Nucl. Relat. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 39–44, 2013.
- [41] S. Honary, M. Maleki, and M. Karami, "The effect of chitosan molecular weight on the properties of alginate/chitosan microparticles containing prednisolone," *Trop. J. Pharm. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 53–61, 2009.
- [42] M. Hasegawa, A. Isogai, and F. Onabe, "Preparation of low-molecular-weight chitosan using phosphoric acid," *Carbohydr. Polym.*, vol. 20, no. 4, pp. 279–283, 1993.
- [43] S. Y. Park, K. S. Marsh, and J. W. Rhim, "Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents," *J. Food Sci.*, vol. 67, no. 1, pp. 194–197, 2002.
- [44] M. N. Moorjani, V. Achyuta, and T. Khasim, "Parameters affecting the viscosity of chitosan from prawn waste.," *J. Food Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 187–189, 1975.
- [45] A. I. Gamzazade, A. M. Sklyar, S.-S. Pavlova, and S. V Rogozhin, "On the viscosity properties of chitosan solutions," *Polym. Sci. USSR*, vol. 23, no. 3, pp. 665–669, 1981.
- [46] J. Desbrieres, "Viscosity of semiflexible chitosan solutions: influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 342–349, 2002.

- [47] M. R. Kasaai, J. Arul, and G. Charlet, "Intrinsic viscosity--molecular weight relationship for chitosan," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no. 19, pp. 2591–2598, 2000.
- [48] S. Hirano, "Production and application of chitin and chitosan in Japan," *Chitin chitosan*, (Skjak-Braek G, Anthonsesn, T., Sandford P pp 51-69, Elsevier Appl. Sci. London, UK. ISBN 1851663959, 9781851663958, 1989.
- [49] H. K. No, N. Y. Park, S. H. Lee, H. J. Hwang, and S. P. Meyers, "Antibacterial activities of chitosans and chitosan oligomers with different molecular weights on spoilage bacteria isolated from tofu," *J. Food Sci.*, vol. 67, no. 4, pp. 1511–1514, 2002.
- [50] Y. I. Cho, H. K. No, and S. P. Meyers, "Physicochemical characteristics and functional properties of various commercial chitin and chitosan products," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, no. 9, pp. 3839–3843, 1998.
- [51] R. G. Cuero, "Antimicrobial action of exogenous chitosan.," *EXS*, vol. 87, pp. 315–333, 1999.
- [52] E. C. Society and M. G. Peter, *EUCHIS'99: Proceedings of the 3rd International Conference of the European Chitin Society, Potsdam, Germany, Aug. 31-Sept. 3, 1999*. Univ. Potsdam, Univ.-Bibliothek, Publ.-Stelle, 2000.
- [53] L. F. Del Blanco, M. S. Rodriguez, P. C. Schulz, and E. Agullo, "Influence of the deacetylation degree on chitosan emulsification properties," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 277, no. 11, pp. 1087–1092, 1999.
- [54] E. Agulló, M. S. Rodríguez, V. Ramos, and L. Albertengo, "Present and future role of chitin and chitosan in food," *Macromol. Biosci.*, vol. 3, no. 10, pp. 521–530, 2003.
- [55] D. F. Kendra and L. A. Hadwiger, "Characterization of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal to *Fusarium solani* and elicits pisatin formation in *Pisum sativum*," *Exp. Mycol.*, vol. 8, no. 3, pp. 276–281, 1984.
- [56] A. El Ghaouth, J. Arul, A. Asselin, and N. Benhamou, "Antifungal activity of chitosan on post-harvest pathogens: induction of morphological and cytological alterations in *Rhizopus stolonifer*," *Mycol. Res.*, vol. 96, no. 9, pp. 769–779, 1992.
- [57] K. Sun and Z. H. Li, "Preparations, properties and applications of chitosan based nanofibers fabricated by electrospinning.," *Express Polym. Lett.*, vol. 5, no. 4, pp. 342–361, 2011.
- [58] F.-L. Mi, Y.-C. Tan, H.-F. Liang, and H.-W. Sung, "In vivo biocompatibility and degradability of a novel injectable-chitosan-based implant," *Biomaterials*, vol. 23, no. 1, pp. 181–191, 2002.
- [59] E. Selmer-Olsen, H. C. Ratnaweera, and R. Pehrson, "A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste," *Water Sci. Technol.*, vol. 34, no. 11, pp. 33–40, 1996.
- [60] F. S. Kittur, K. R. Kumar, and R. N. Tharanathan, "Functional packaging properties of chitosan films," *Zeitschrift für Leb. Und-forsch. A*, vol. 206, no. 1, pp. 44–47, 1998.
- [61] G. L. Dotto, J. M. de Moura, T. R. S. Cadaval, and L. A. de A. Pinto, "Application of chitosan films for the removal of food dyes from aqueous solutions by adsorption," *Chem. Eng. J.*, vol. 214, pp. 8–16, 2013.

- [62] R. Muzzarelli, R. Tarsi, O. Filippini, E. Giovanetti, G. Biagini, and P. E. Varaldo, "Antimicrobial properties of N-carboxybutyl chitosan.," *Antimicrob. Agents Chemother.*, vol. 34, no. 10, pp. 2019–2023, 1990.
- [63] M. M. Bonvin and M. M. De Bertorello, "In vitro sodium salicylate release from chitosan films," *Polym. Bull.*, vol. 31, no. 3, pp. 375–379, 1993.
- [64] B. L. Butler, P. J. Vergano, R. F. Testin, J. M. Bunn, and J. L. Wiles, "Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage," *J. Food Sci.*, vol. 61, no. 5, pp. 953–956, 1996.
- [65] P. C. Srinivasa, M. N. Ramesh, K. R. Kumar, and R. N. Tharanathan, "Properties of chitosan films prepared under different drying conditions," *J. Food Eng.*, vol. 63, no. 1, pp. 79–85, 2004.
- [66] C. Véronique, "Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products," *Meat Sci.*, vol. 78, no. 1, pp. 90–103, 2008.
- [67] J. Quesada, E. Sendra, C. Navarro, and E. Sayas-Barberá, "Antimicrobial Active Packaging including Chitosan Films with *Thymus vulgaris* L. Essential Oil for Ready-to-Eat Meat," *Foods*, vol. 5, no. 3, pp. 57–70, 2016.
- [68] E. I. Rabea, M. E.-T. Badawy, C. V Stevens, G. Smaghe, and W. Steurbaut, "Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 6, pp. 1457–1465, 2003.
- [69] K. Sungsanit, N. Kao, and S. N. Bhattacharya, "Properties of linear poly (lactic acid)/polyethylene glycol blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 108–116, 2012.
- [70] C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, and R. Jerome, "Strategies for compatibilization of polymer blends," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 707–757, 1998.
- [71] B. Imre and B. Pukánszky, "Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends," *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1215–1233, 2013.
- [72] V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, and M. Todo, "Improvement of microstructures and properties of biodegradable PLLA and PCL blends compatibilized with a triblock copolymer," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 26, pp. 6930–6937, 2010.
- [73] C. Yokesahachart and R. Yoksan, "Effect of amphiphilic molecules on characteristics and tensile properties of thermoplastic starch and its blends with poly (lactic acid)," *Carbohydr. Polym.*, vol. 83, no. 1, pp. 22–31, 2011.
- [74] M. Avella, M. E. Errico, P. Laurienzo, E. Martuscelli, M. Raimo, and R. Rimedio, "Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 10, pp. 3875–3881, 2000.
- [75] C.-S. Wu, "Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 1, pp. 127–134, 2003.
- [76] M. Funabashi, F. Ninomiya, and M. Kunioka, "Biodegradation of polycaprolactone powders proposed as reference test materials for international standard of biodegradation evaluation method," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 1, pp. 7–17, 2007.

- [77] J. L. Wiles, P. J. Vergano, F. H. Barron, J. M. Bunn, and R. F. Testin, "Water vapor transmission rates and sorption behavior of chitosan films," *J. Food Sci.*, vol. 65, no. 7, pp. 1175–1179, 2000.
- [78] T. Honma, T. Senda, and Y. Inoue, "Thermal properties and crystallization behaviour of blends of poly (ϵ -caprolactone) with chitin and chitosan," *Polym. Int.*, vol. 52, no. 12, pp. 1839–1846, 2003.
- [79] R. Zhang, W. Xu, and F. Jiang, "Fabrication and characterization of dense chitosan/polyvinyl-alcohol/poly-lactic-acid blend membranes," *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 5, pp. 571–575, 2012.
- [80] I. Leceta, P. Guerrero, and K. la Caba, "Functional properties of chitosan-based films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 93, no. 1, pp. 339–346, 2013.
- [81] D. M. García Cruz, J. L. Gomez Ribelles, and M. Salmerón Sánchez, "Blending polysaccharides with biodegradable polymers. I. Properties of chitosan/polycaprolactone blends," *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*, vol. 85, no. 2, pp. 303–313, 2008.
- [82] C. Caner, P. J. Vergano, and J. L. Wiles, "Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage," *J. Food Sci.*, vol. 63, no. 6, pp. 1049–1053, 1998.
- [83] L. Vermeiren, F. Devlieghere, M. Van Beest, N. De Kruijf, and J. Debevere, "Developments in the active packaging of foods," *Trends food Sci. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 77–86, 1999.
- [84] M. Ozdemir and J. D. Floros, "Active food packaging technologies," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 44, no. 3, pp. 185–193, 2004.
- [85] A. L. Brody, B. Bugusu, J. H. Han, C. K. Sand, and T. H. McHugh, "Scientific status summary," *J. Food Sci.*, vol. 73, no. 8, pp. 107–116, 2008.
- [86] T. P. Labuza and W. M. Breene, "Applications of 'active packaging' for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods," *J. Food Process. Preserv.*, vol. 13, no. 1, pp. 1–69, 1989.
- [87] A. L. Brody, E. P. Strupinsky, and L. R. Kline, *Active packaging for food applications*. CRC press, 2001.
- [88] P. Suppakul, J. Miltz, K. Sonneveld, and S. W. Bigger, "Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications," *J. Food Sci.*, vol. 68, no. 2, pp. 408–420, 2003.
- [89] J. Dobiáš, K. Chudackova, M. Voldrich, and M. Marek, "Properties of polyethylene films with incorporated benzoic anhydride and/or ethyl and propyl esters of 4-hydroxybenzoic acid and their suitability for food packaging," *Food Addit. Contam.*, vol. 17, no. 12, pp. 1047–1053, 2000.
- [90] K. Zhang, X. Ran, X. Wang, C. Han, L. Han, X. Wen, Y. Zhuang, L. Dong, "Improvement in toughness and crystallization of poly (L-lactic acid) by melt blending with poly (epichlorohydrin-co-ethylene oxide)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 2370–2380, 2011.
- [91] P. Appendini and J. H. Hotchkiss, "Review of antimicrobial food packaging," *Innov.*

- Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 113–126, 2002.
- [92] J. H. Han, “Antimicrobial food packaging,” *Nov. food Packag. Tech.*, vol. 8, pp. 50–70, 2003.
- [93] J. Turner, A. Riga, A. O’Connor, J. Zhang, and J. Collis, “Characterization of drawn and undrawn poly-L-lactide films by differential scanning calorimetry,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 75, no. 1, pp. 257–268, 2004.
- [94] J. Bonilla, E. Fortunati, M. Vargas, A. Chiralt, and J. M. Kenny, “Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films,” *J. Food Eng.*, vol. 119, no. 2, pp. 236–243, 2013.
- [95] X. Chen, D. Rodrigue, and S. Kaliaguine, “Diamino-organosilicone APTMDS: A new cross-linking agent for polyimides membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 86, pp. 221–233, 2012.
- [96] P. Bie, P. Liu, L. Yu, X. Li, L. Chen, and F. Xie, “The properties of antimicrobial films derived from poly (lactic acid)/starch/chitosan blended matrix,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 98, no. 1, pp. 959–966, 2013.
- [97] N. E. Suyatma, A. Copinet, L. Tighzert, and V. Coma, “Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly (lactic acid) blends,” *J. Polym. Environ.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–6, 2004.
- [98] F. Shahidi, J. K. V. Arachchi, and Y.-J. Jeon, “Food applications of chitin and chitosans,” *Trends food Sci. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 37–51, 1999.
- [99] R. Premraj and M. Doble, “Biodegradation of polymers,” *Indian J. Biotechnol.*, vol. 4, no. 2, pp. 186–193, 2005.
- [100] M. Peesan, P. Supaphol, and R. Rujiravanit, “Preparation and characterization of hexanoyl chitosan/polylactide blend films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 60, no. 3, pp. 343–350, 2005.
- [101] M. Sheth, R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, “Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 8, pp. 1495–1505, 1997.