Développement de compositions polymères biosourcées sur base PLA pour des applications automobiles

Delphine Notta-Cuvier, Jérémy Odent, Rémi Delille, Marius Murariu, Franck Lauro, Jean-Marie Raquez, Bruno Bennani, Philippe Dubois

▶ **To cite this version:**

Delphine Notta-Cuvier, Jérémy Odent, Rémi Delille, Marius Murariu, Franck Lauro, et al.. Développement de compositions polymères biosourcées sur base PLA pour des applications automobiles. Conférence Matériaux 2014 - Colloque Ecomatériau, Nov 2014, Montpellier, France. pp.10. hal-01105045v1

HAL Id: hal-01105045

https://enpc.hal.science/hal-01105045v1

Submitted on 19 Jan 2015 (v1), last revised 1 Mar 2015 (v2)

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

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

Développement de compositions polymères biosourcées sur base PLA pour des applications automobiles

Delphine Notta-Cuvier*[1], Jérémy Odent[2], Rémi Delille[1], Marius Murariu[2], Franck Lauro[1], Jean-Marie Raquez[2], Bruno Bennani[1], Philippe Dubois[2]

[1] LAMIH, UVHC Le Mont Houy, 59313 Valenciennes Cedex 9, France

[2] UMONS, Materia Nova Research Center of Innovation and Research in Materials, 23 place du parc, 7000 Mons, Belgique

* delphine.notta@univ-valenciennes.fr

***RESUME** : Le PLA est un polymère biosourcé, biodégradable et à hautes rigidité et résistance en traction. Toutefois, sa faible résilience et sa fragilité sont des obstacles à son utilisation pour des pièces fortement sollicitées. Pour y remédier, cette étude s'intéresse à l'enrichissement progressif de compositions à base de PLA. Dans un premier temps, l'ajout de plastifiant (TBC) permet une nette augmentation de la ductilité du matériau, mais dégrade les autres propriétés en traction. La formation de copolymères PLA-modificateur d'impact (BS) permet un fort accroissement de la résilience, mais pas de la ductilité. Enfin, les compositions quaternaires PLA-BS-TBC-nanocharges d'argile constituent une piste viable pour une utilisation sous fortes sollicitations, grâce à des propriétés mécaniques en traction et à l'impact prometteuses, comparées à celles d'un PP chargé, classiquement utilisé dans l'automobile.*

***ABSTRACT:** PLA is a bio-based and biodegradable polymer with high tensile strength and rigidity. Nevertheless, its low impact toughness and its brittleness are obstacles for a use in highly loaded parts. To overcome these drawbacks, the influence of several additives is studied. First of all, PLA plasticization by TBC leads to a marked increase of ductility, however counterbalanced by a drop of tensile strength and rigidity. The formation of copolymers PLA-impact modifier (BS) allows to increase impact toughness but not ductility. Finally, quaternary compositions PLA-BS-TBC-clay nano-reinforcements have interesting tensile and impact properties compared to a mineral filled PP frequently used for automotive applications.*

***MOTS-CLÉS** : PLA ; Polymères biosourcés ; Plastification ; Nanocharges d'argile ; Automobile.*

***KEYWORDS**: PLA; Bio-based polymers; Plasticization; Nanoclay reinforcements; Automotive applications.*

1. INTRODUCTION

Les objectifs de développement durable et en particulier les nouvelles normes de réutilisation et de valorisation (recyclage, récupération, régénération, etc.) imposées à l'industrie automobile par les dernières directives européennes [1] incitent au développement de nouveaux matériaux non issus de ressources fossiles, si possible biodégradables, pour remplacer les matériaux classiques dans les structures de transport, sans compromis pour la sécurité des voyageurs. Dans ce contexte, l'acide polylactique (PLA) apparait comme un des matériaux « nouveaux » les plus prometteurs. En effet, le PLA est un polymère entièrement biosourcé et biodégradable qui possède des propriétés physiques et mécaniques très intéressantes, notamment d'importantes rigidité et résistance en traction. En contrepartie, le PLA possède une faible stabilité thermique, une faible résistance à l'impact et est très fragile [2,3].

De nombreuses pistes sont étudiées pour pallier ces lacunes et conférer au PLA des propriétés compatibles avec une intégration à des structures automobiles, pouvant être soumises à des

sollicitations extrêmes, notamment en température et vitesse de déformation (crash, impact…). Dans cette communication, les influences d'un modificateur d'impact (Biostrong®) [4], d'un plastifiant (tributyl citrate - TBC) [5] et de nanocharges d'argile (Cloisite 25A®) [6], sont plus particulièrement étudiées. Les compositions sont successivement enrichies afin de mieux appréhender l'influence de chaque additif sur les propriétés en traction et à l'impact (Izod) des matériaux. Un polypropylène chargé [7], typique de l'industrie automobile, est choisi comme base de comparaison.

2. DONNEES DE L'ETUDE

2.1. MATERIAUX ET PREPARATION

Le PLA est fourni par NatureWorks LLC (référence commerciale 4032D, 1.4% d'isomère D). Ses principales caractéristiques sont une masse moléculaire moyenne en nombre Mn=133 000 et un ratio Mw/Mn de 1.94 (Mw étant la masse moléculaire moyenne en poids).

Du tributyl citrate (TBC) est choisi comme plastifiant du PLA et est fourni par Sigma-Aldrich. Le TBC (indice de pureté >97%) a un poids moléculaire de 360.44 g/mol et une densité relative à 20°C de 1043g/mL. Le modificateur d'impact sélectionné pour cette étude est le Biomax® Strong 120 (abrégé en BS par la suite) de DuPont. Le BS est un copolymère d'éthylène spécialement développé pour accroître la résistance à l'impact du PLA [4]. Son point de fusion (par DSC) et sa température de transition vitreuse sont respectivement de 72°C et -55°C. A noter que l'allongement nominal à rupture du BS peut atteindre 950%. Enfin, les nanocharges d'argile utilisées sont fournies par Southern Clay Products sous le nom commercial de Cloisite®25A (CL25A). Il s'agit de plaquettes de silicate d'aluminium et de magnésium (montmorillonite) organiquement modifiées à l'échelle nanométrique par un sel quaternaire d'ammonium. CL25A contient environ 70% en masse de silicates inorganiques.

Le matériau étalon utilisé est un polypropylène à 20% en masse de charges minérales (dénommé ci après PP-B), fréquemment utilisé dans l'industrie automobile pour des pièces sollicitées devant posséder d'importantes rigidité et résilience [7]. Le PP-B est fourni par LyondellBasell Industries, sous la référence Hostacom X 4305 HL86. Les caractéristiques communiquées sont une densité de 1.04g/cm^3, une température de fléchissement sous 0.45MPa de 105°C et une température de fusion (déterminée par nos soins par DSC) de 164°C.

Les compositions à base de PLA sont réalisées par mélange à l'état fondu. Au préalable, les granulés de PLA sont étuvés sous vide à 80°C pendant une nuit. Les additifs sont également étuvés en fonction de leur nature pour limiter leur teneur en eau avant le mélange avec le PLA. Les mélanges sont réalisés à 200°C au Brabender selon une procédure spécifique : prémixage à 30 rpm (3 min), pour éviter un couple excessif lors du mixage du PLA, puis mélange à 70 rpm (7 min), pour les compositions ne contentant pas d'argile. Pour les compositions contenant des nanocharges d'argile, une procédure en 2 étapes est utilisée : prémixage à 30 rpm (3 min) du PLA+CL25A, mélange à 70 rpm (3 min) puis mélange à 30 rpm (3 min) avec ajout du TBC et du BS, enfin suivi d'un mélange à 70 rpm (3 min) [2].

Les compositions étudiées sont présentées dans le Tableau 1 (teneurs massiques). Pour chaque matériau, des plaques d'épaisseur 3,1 mm environ sont réalisées par moulage par compression (190°C).

Tableau 1 : Compositions étudiées.

Code	Teneurs massiques (%)			
	PLA	TBC	BS	CL25A
PLA	100	-	-	-
10BS	90	-	10	
10TBC	90	10	-	-
10BS-TBC	80	10	10	-
10BS-TBC-1A	80	10	10	1
10BS-TBC-3A	80	10	10	3

2.2. ESSAIS DE TRACTION UNIAXIALE

Les éprouvettes de traction, dont la géométrie est présentée sur la Figure 1, sont découpées par jet d'eau. Un rayon de 60 mm est réalisé pour favoriser la localisation des déformations dans la partie centrale de l'éprouvette. Les essais de traction sont réalisés à température ambiante au vérin électromagnétique (INSTRON, course maximale 50mm, cellule d'effort 3 kN) aux vitesses de 1, 2, 5 et 10 mm/min (à l'exception du PLA, testé uniquement à 1 et 10 mm/min), avec 3 essais minimum par vitesse. Un suivi des déplacements par extensométrie optique (Rudolph 200XR, 5mm) est mis en place sur une zone d'intérêt centrée de 3mm de haut. Les comportements en traction sont présentés en termes de contraintes nominales (1) et déformations nominales (2).

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \tag{1}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{2}$$

avec F l'effort appliqué (mesuré par la cellule d'effort) et S_0 la section résistance initiale. L_0 est la hauteur initiale de la zone d'intérêt considérée et ΔL l'allongement de celle-ci au cours de l'essai. La valeur de L_0 est de 3 mm pour le calcul des déformations dites « extensométriques » et de 29.82 mm (longueur entre mors) dans le cas des déformations « machine ». Dans ce dernier cas, le ΔL est donné par le déplacement de la traverse.

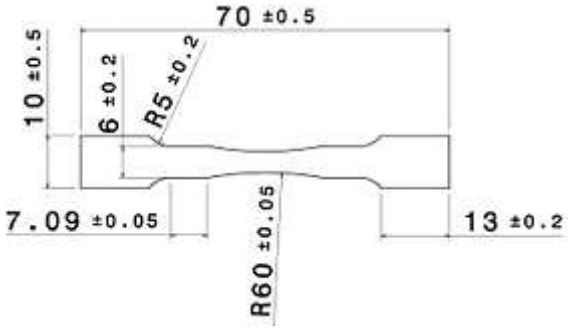


Figure 1 : éprouvette de traction uniaxiale.

La rigidité apparente de chaque matériau est assimilée à la pente de la partie initiale de la courbe de comportement nominal (déformations de 0 à 0.005), obtenue par régression linéaire. Pour les calculs de rigidités, les déformations extensométriques sont systématiquement utilisées. En revanche, les allongements relatifs à rupture sont exprimés à partir des déplacements de la traverse (L_0=29.82

mm), car la rupture est généralement atteinte au-delà des limites du suivi extensométrique dans le cas de compositions non-fragiles.

2.3. ESSAIS D'IMPACT IZOD

Les éprouvettes pour essais d'impact (non entaillées, de dimensions 60*10*3.1 mm^3) sont découpées à la fraiseuse, ou par simple découpe pour le PP-B, à partir des plaques moulées par compression. Les essais utilisent un mouton-pendule Ray-Ran 2500 (vitesse d'impact 3.46 m/s, masse de l'impacteur 0.668 kg). Les énergies dissipées à l'impact sont calculées comme la moyenne de 5 essais pour chaque composition.

3. DEVELOPPEMENT DES COMPOSITIONS SUR BASE PLA : OPTIMISATION DES PROPRIETES EN TRACTION ET A L'IMPACT

Le PLA a un comportement fragile, avec un allongement relatif à rupture n'excédant pas 4% (Figure 2, traction uniaxiale à 1 mm/min). Une rigidité apparente d'environ 2.9 GPa est calculée, sans influence marquée de la vitesse de sollicitation entre 1 et 10 mm/min. La contrainte nominale maximale atteinte varie de 56 MPa à 1 mm/min à 67 MPa à 10 mm/min. En comparaison, le PP-B présente une rigidité presque 2 fois inférieure (de 1.6 GPa à 1 mm/min à 1.8 GPa à 10 mm/min), une contrainte d'écoulement 3 fois inférieure (18 à 21 MPa de 1 à 10 mm/min) mais un allongement relatif à rupture beaucoup plus important (environ 25% à 1 mm/min et 10% à 10 mm/min). L'énergie dissipée au cours d'un impact Izod par le PLA est de 2.7 kJ/m², contre 4.8 kJ/m² pour le PP-B.

Pour permettre l'utilisation de compositions biosourcées sur base PLA dans des pièces fortement sollicitées, il faut donc viser prioritairement à accroître la capacité d'absorption d'énergie à l'impact Izod de ces matériaux, ainsi que leur capacité de déformation (transition vers un comportement ductile). Pour y parvenir, l'influence d'un modificateur à l'impact (section 3.1) et d'un plastifiant (section 3.2) sur les propriétés mécaniques sont successivement étudiés.

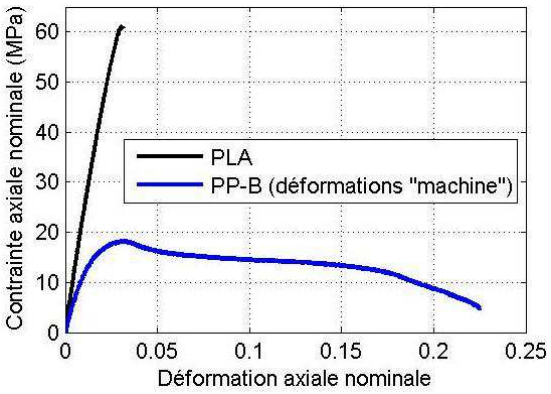


Figure 2 : Comportements nominaux en traction du PLA et du PP-B (1 mm/min).

3.1. COPOLYMERES PLA-MODIFICATEUR D'IMPACT (BIOSTRONG)

Le chargement du PLA à 10% de Biostrong (10BS) permet d'accroitre très nettement l'énergie dissipée au cours d'essais d'impact Izod (de 2.7 à 16.5 kJ/m², soit un ratio supérieur à 6).

L'ajout de BS permet également la transition vers un comportement plus ductile en traction, puisqu'un écoulement plastique, caractérisé par un crochet de traction, est observé. Les allongements relatifs à rupture sont nettement accrus par rapport à ceux du PLA, à 1 et 5 mm/min (jusqu'à 20% d'allongement). Toutefois, ces résultats en termes de ductilité sont à traiter avec précaution. En effet, s'il est avéré que la présence du modificateur d'impact modifie les mécanismes de propagation d'entailles dans le matériau et retarde la rupture complète de l'éprouvette, on observe que seule une faible proportion de la section initiale résistance relie réellement les deux parties de l'éprouvette au cours de l'étirement post-écoulement plastique (Figure 3). Ainsi, même si des valeurs de contraintes acceptables (40-45 MPa) sont atteintes au crochet de traction, celles-ci chutent rapidement (Figure 7, section 4). Les niveaux de contraintes mesurés pour de hautes valeurs de déformations nominales sont alors très faibles, ce qui n'est pas compatible avec des applications automobiles (faibles énergies de déformation). Enfin, l'influence positive du BS sur le comportement en traction est limitée aux plus faibles vitesses de sollicitation et le 10BS redevient fragile à partir de 10 mm/min. On peut noter que la rigidité apparente du 10BS est légèrement inférieure à celle du PLA à 1 mm/min (2.2 GPa) et est équivalente aux plus hautes vitesses.

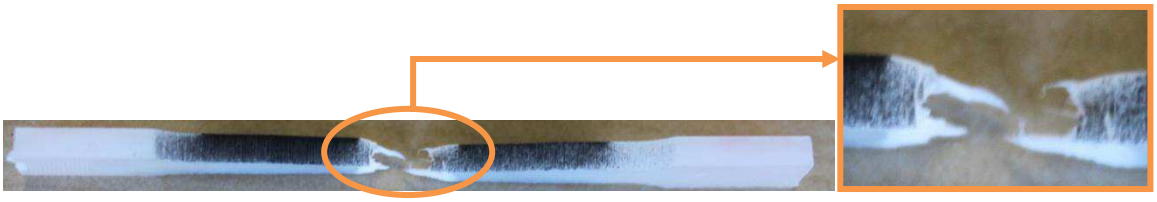


Figure 3 : Etirement d'une éprouvette de 10BS.

3.2. PLASTIFICATION DU PLA PAR LE TBC

La plastification du PLA vise essentiellement à diminuer la température de transition vitreuse de sa phase amorphe (Tg, environ 55-60°C) pour augmenter la ductilité du matériau aux températures usuelles d'utilisation. Ainsi, des analyses DSC (échauffement à 10°C/min) ont permis d'établir que la température de transition vitreuse du PLA plastifié à 10% de TBC (10TBC) était de l'ordre de 41°C.

Grâce à la plastification, le 10TBC a un comportement fortement ductile à 1 et 2 mm/min, avec des allongements relatifs très importants (la rupture des éprouvettes n'est pas atteinte en 50 mm de déplacement de la traverse, soit des déformations « machine » supérieures à 167%), sans endommagement apparent des éprouvettes (ce qui se traduit par un palier sur les comportements nominaux post-écoulement - Figure 7, section 4). Toutefois, les gains en ductilité sont contrebalancés par une chute très importante des rigidités apparentes (1.7 et 2 GPa en moyenne à 1 et 2 mm/min) et des contraintes nominales maximales (30 et 40 MPa en moyenne à ces mêmes vitesses). Enfin, le 10TBC redevient fragile aux plus hautes vitesses, tout en conservant des rigidités en traction inférieures à celles du PLA. Une explication possible peut être avancée sur la base de la similitude temps-température régulièrement évoquée pour le comportement des polymères [8]. Selon cette théorie, augmenter la vitesse de déformation est équivalent à une réaliser l'essai à une température fictive inférieure à la température réelle. Cette température d'essais fictive, plus basse, est donc plus éloignée de la Tg, ce qui peut expliquer le retour à un comportement fragile du matériau.

On peut noter qu'une plastification du PLA à 15% de TBC (Tg évaluée à 32°C) permet une augmentation spectaculaire de la ductilité du matériau (éprouvettes non rompues en 50 mm de déplacement machine jusqu'à des vitesses de 400 mm/min). Toutefois, celle-ci s'accompagne d'une chute drastique de la rigidité apparente (seulement de l'ordre de 500 MPa à 1 mm/min), ce qui rend impossible toute utilisation de ce matériau pour des applications automobiles.

A titre d'information, l'énergie dissipée à l'impact est très légèrement accrue par la plastification, de 2.7 kJ/m² pour le PLA à 3 et 3.5 kJ/m² à 10% et 15% TBC, respectivement.

3.3. COMPOSITION TERNAIRE PLA-BS-TBC

La formation de compositions ternaires PLA-plastifiant TBC-modificateur d'impact Biostrong (10BS-TBC) vise à coupler les effets de ces deux additifs, à savoir un accroissement de la ductilité du matériau grâce à la plastification et de sa résistance à l'impact grâce au Biostrong, tout en limitant la chute des rigidité et résistance en traction. Toutefois, les niveaux de ductilité atteints restent peut satisfaisants car les allongements relatifs à rupture sont de l'ordre de ceux du 10BS et les niveaux de contraintes post-écoulement chutent très rapidement, comme dans le cas du BS (section 3.1). L'énergie dissipée à l'impact est en moyenne de 5.1 kJ/m² et est donc supérieure à celle du PLA (2.7 kJ/m²) et du 10TBC (3 kJ/m²) mais très inférieure à celle du 10BS (16.5 kJ/m²). Enfin, la rigidité en traction du 10BS-TBC est nettement inférieure à celle du 10BS et même à celle du 10TBC. Cette composition ne permet donc pas d'atteindre les objectifs.

3.4. RENFORCEMENT DU PLA-BS-TBC PAR DES NANOCHARGES D'ARGILE

L'ajout de nanocharges d'argile (ici Cloisite® 25A ou CL25A) conduit généralement à une augmentation importante de la rigidité de matériaux polymères [6]. Dans le cas du PLA, il est également démontré que les nanocharges d'argile constituent un bon agent nucléant, favorisant la cristallinité [6]. Dans le cas particulier de cette étude, la CL25A est incorporée au PLA avant l'ajout du BS et du TBC (cf section 2.1). L'objectif recherché est le renforcement de l'adhésion interfaciale entre le PLA et le BS, grâce à la concentration des nanoparticules à l'interface. Ainsi, on vise à accroître la résistance du matériau, tandis que la plastification vise à améliorer sa ductilité. Il est également envisageable que l'ajout de CL25A puisse permettre la stabilisation de la composition au vieillissement en limitant la migration du plastifiant TBC, mais cette propriété n'est pas démontrée.

Les compositions 10BS-TBC-1A et 10BS-TBC-3A ont des niveaux de ductilité fortement accrus par rapport à 10BS-TBC. En particulier, aucune éprouvette n'est rompue en 50 mm de déplacement de la traverse à 1 mm/min. L'allongement relatif à rupture augmente avec la teneur en Cloisite. Surtout, ces allongements importants sont accompagnés de palier de contraintes post-écoulement et non pas d'une chute brutale des contraintes. Toutefois, les contraintes au crochet et post-écoulement sont faibles devant celles des autres compositions à base de PLA. Il est intéressant de noter qu'elles ne sont pas influencées par la teneur en argile. Les rigidités apparentes sont inférieures à celles du 10BS, comparables à celle du 10TBC à 1 mm/min puis assez nettement supérieures (sauf à 1% d'argile à 10 mm/min). Elles sont toujours supérieures à celles du PP-B et augmentent avec la teneur en argile.

En présence de seulement 1% en masse de CL25A, la résistance à l'impact est très fortement accrue, jusqu'à 42.8 kJ/m² (15.9 fois celle du PLA et 2.6 fois celle du 10BS). Un point intéressant est qu'une teneur supérieure en argile (3%) conduit à une chute brutale de la résistance à l'impact à 10 kJ/m². Une explication est la saturation de l'interface PLA/BS qui conduit à la présence de nanoparticules d'argile résiduelles dans la phase PLA (voir images au MET, Figure 4), ce qui favorise la propagation de fissures à l'impact en agissant comme des micro-défauts dans le matériau. De façon assez inexpliquée, les allongements relatifs à rupture du 10BS-TBC-3A sont toutefois supérieurs à ceux du 10BS-TBC-1A.

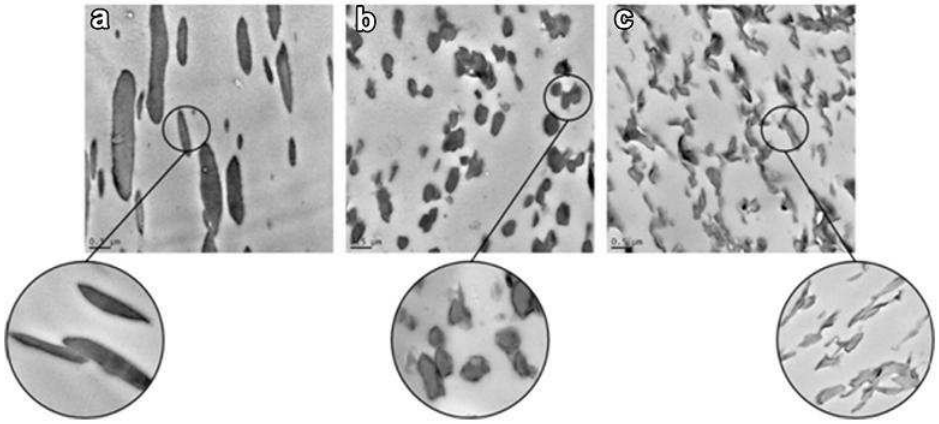
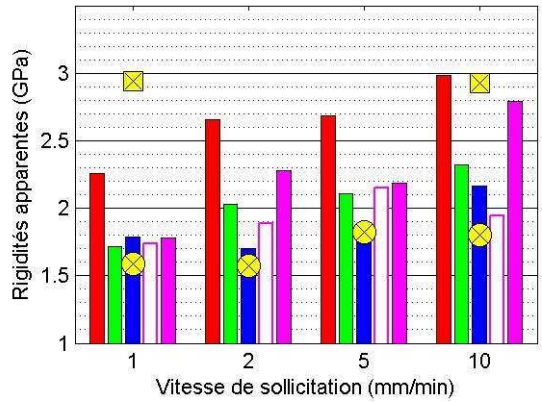


Figure 4 : images MET (température ambiante) des compositions 10BS-TBC : (a) sans argile CL25A ; (b) à 1% CL25A ; (c) à 3% CL25A. (barre d'échelle : 0.5 µm, zoom à 200 nm)

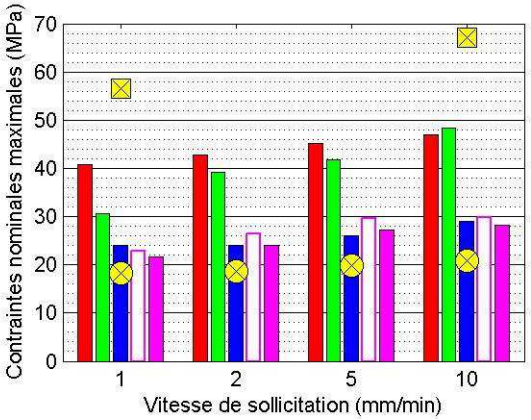
4. BILAN : COMPARAISON DES PROPRIETES DES COMPOSITIONS BIOSOURCEES ET DU PP-B

Les Figures ci-dessous permettent de comparer les propriétés mécaniques des compositions listées dans le Tableau 1 à celles du PP-B, en traction (rigidités apparentes, contraintes d'écoulement - ou maximales pour le PLA - et déformations nominales à rupture - Figure 5) et à l'impact Izod (énergie dissipée par unité de surface - Figure 6). La Figure 7 permet de comparer les comportements nominaux à 1 mm/min (axe des déformations tronqué) et met en évidence la complexité d'une comparaison des comportements en traction pour l'évaluation de la ductilité des matériaux. En effet, des allongements relatifs importants peuvent être accompagnés de faibles niveaux de contraintes pour certaines compositions. L'énergie pouvant être dissipée au cours de la déformation est alors limitée, ce qui limite l'utilisation de ces matériaux dans des pièces fortement sollicitées. A l'inverse, l'énergie de déformation potentiellement dissipable peut être plus importante pour des compositions présentant des rigidités et des contraintes d'écoulement inférieures mais caractérisées par d'importants paliers de contrainte post-écoulement. Ainsi, le calcul des aires sous les courbes de comportement nominal, selon la relation (3), est un outil intéressant pour mieux comparer les comportements en traction des différentes compositions. Dans la relation (3), ε est la déformation « machine » et ε_u est la déformation à rupture ou en fin d'essai dans le cas d'éprouvettes non-rompues. Les résultats sont synthétisés par la Figure 8. Seules les compositions quaternaires PLA-BS-TBC-CL25A présentent des aires supérieures à celles du PP-B de 1 à 10 mm/min.

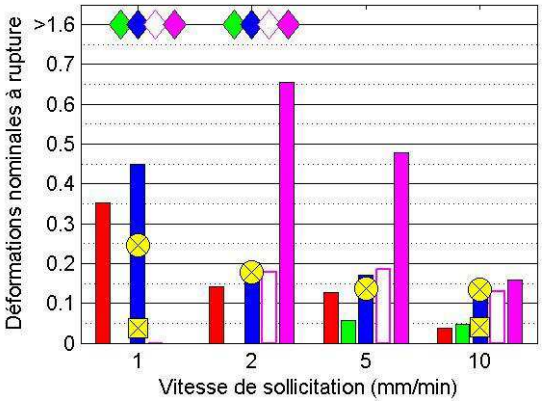
$$A = \int_0^{\varepsilon_u} \sigma . d\varepsilon \qquad (3)$$



(a) Rigidités apparentes



(b) Contraintes nominales maximales



(c) Déformations nominales à rupture

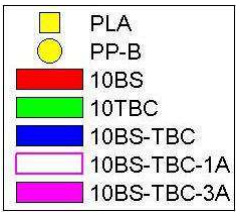
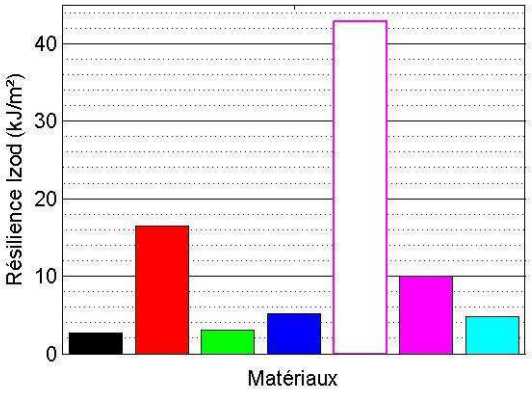


Figure 5 : propriétés en traction
(Figure (c) : les losanges indiquent que tout ou partie des éprouvettes ne sont pas rompues en 50 mm de déplacement de la traverse)



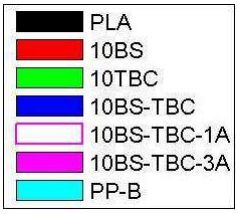


Figure 6 : énergies dissipées à l'impact (Izod)

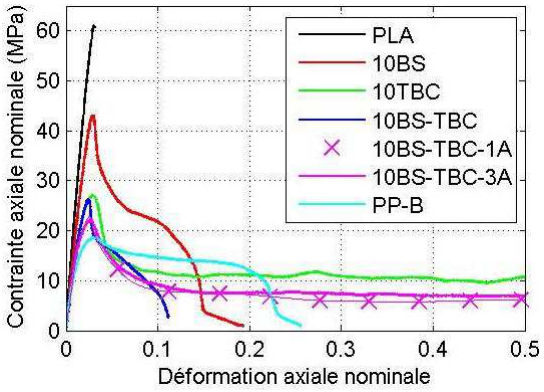


Figure 7 : Comportements nominaux à 1 mm/min (axe des déformations tronqué).

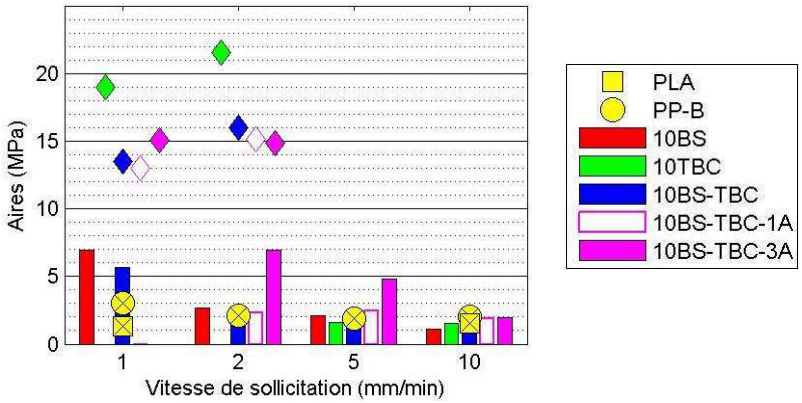


Figure 8 : aires sous les courbes de comportements nominaux (Eq. 3)
(les losanges indiquent les valeurs moyennes atteintes pour des éprouvettes non rompues)

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'optimisation des propriétés mécaniques en traction et à l'impact de compositions à base de PLA repose sur un compromis entre l'augmentation de la ductilité et de la résilience et la conservation de rigidité et de résistance en traction exploitables. Cette étude montre que les compositions quaternaires PLA-BS-TBS-CL25A possèdent des propriétés mécaniques en traction et à l'impact prometteuses pour une utilisation dans des pièces fortement sollicitées, car elles sont au moins comparables, voire supérieures, à celles d'un PP chargé fréquemment utilisé dans l'industrie automobile, toutefois avec une forte influence des teneurs en constituants.

De nombreuses problématiques restent à étudier, notamment la stabilité thermique et le vieillissement de ces compositions. En particulier, la migration en surface du plastifiant, entrainant l'annulation de ses effets à plus ou moins long terme, est une problématique de première importance. De même, le comportement à hautes vitesses de déformation reste à étudier, l'équivalence temps-température laissant présager d'une forte baisse des niveaux de ductilité en chargement dynamique. Enfin, le procédé de fabrication mis en œuvre a une influence directe sur la compatibilité et/ou la miscibilité des différents constituants et donc sur les propriétés mécaniques.

Une autre piste actuellement à l'étude est celle de nanocomposites PLA plastifié - nanotubes Halloysite (HNT). Les HNT ont une densité similaire aux nanocharges d'argile de type montmorillonite (comme la CL25A) et sont également de très bons agents nucléants pour le PLA [6,9]. Leur principal

avantage est une meilleure capacité de dispersion grâce à de faibles interactions tube-tube. Des premiers essais sur des compositions PLA-TBC-HNT se sont avérés très concluants.

Références

1. http://europa.eu/legislation_summaries/environment/waste_management/l21225_fr.htm
2. D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J.-M. Raquez, B. Bennani, P. Dubois, *Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties*, Polym. Testing 36 (2014) 1-9.
3. A. Södergård, M. Stolt, *Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition*, Prog. Polym. Sci. 27 (6) (2002) 1123–1163
4. *DuPont Biomax Strong 100 –Ethylene copolymer resin*, Product Data Sheet www.dupont.com (2006).
5. F. Hassouna, J.-M. Raquez, F. Addiego, V. Toniazzo, P. Dubois, D. Ruch, *New development on plasticized poly(lactide): chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion*, Eur. Polym. J. 48 (2012) 404–415.
6. J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu, P. Dubois, *Polylactide (PLA)-based nanocomposites*, Prog. Polym. Sci. 38 (2013) 1504-1542.
7. R. Balieu, F. Lauro, B. Bennani, R. Delille, T. Matsumoto, E. Mottola, *A fully coupled elastoviscoplastic damage model at finite strains for mineral filled semi-crystalline polymer*, Int. J. Plasticity 51 (2013) 241–270.
8. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*, J. Am. Chem. Soc. 77 (14) (1955) 3701-3707.
9. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, *Recent advances in research on Halloysite nanotubes-polymer nanocomposite*, Prog. Polym. Sci. 39 (8) (2014) 1498-1525.