

Phénomène de dégradation du PLA et voies d'amélioration

III.1. Le paradoxe à résoudre

Pour être bio-dégradés, les matériaux polymère doivent, subir une première étape de fragmentation (ou dégradation primaire), réalisée par hydrolyse, ou oxydation. Cette étape permet une baisse des masses molaires ainsi que la formation de groupements fonctionnels rendant les structures plus hydrophiles (*Müller, 2004*). L'assimilation de ces produits de dégradation oligomériques, par des micro-organismes, est alors possible dans une deuxième étape de minéralisation (dégradation totale) (*Müller, 2004*). Les divers mécanismes de vieillissement (fragmentation – dégradation) des polymères sont abordés dans la suite. On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou physiques (irradiations ...) ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parle alors de couplage). Cette partie décrit uniquement les vieillissements pouvant apparaître en conditions d'utilisation.

En pratique, le recours à des essais de vieillissement accéléré est réalisé car il s'agit de processus extrêmement lents. Cependant, ces derniers posent généralement des problèmes de représentativité des conditions opératoires.

De façon générale, la stabilité est reliée à la structure chimique du polymère ainsi qu'aux défauts de cette dernière. Les relations structure-stabilité prennent généralement en compte quatre types de facteurs intrinsèques :

- l'énergie de dissociation des liaisons
- l'aptitude à participer ou non à un processus en chaîne (dépolymérisation, ...)
- les irrégularités structurales (peroxydes internes, les bouts de chaîne, les enchaînements tête-à-tête...)
- l'aptitude à la diffusion des réactifs de dégradation

Bien que différentes approches aient été testées pour contrôler l'hydrolyse et/ou la biodégradation du PLA, plusieurs d'entre elles ont des effets secondaires indésirables (pertes de propriétés mécaniques, effets éco-toxicologiques, perte de transparence, diffusion d'additifs et difficulté de contrôler la vitesse d'hydrolyse ...). De plus, dans la

plupart des études rapportées sur l'augmentation de la biodégradation du PLA, le but recherché est de rendre le PLA plus facilement hydrolysable. Toutes choses égales par ailleurs, ce n'est donc pas directement l'étape de biodégradation qui est améliorée mais plutôt la dégradation qui précède cette étape. En effet, tout additif, modification chimique ou traitement **susceptible d'augmenter la sensibilité du PLA au vieillissement climatique (thermique, UV, hydrolyse ...)** est **susceptible d'augmenter sa biodégradation ultérieure**. L'objectif de cette étude comporte donc un paradoxe. En effet, cette étude vise d'une part à rendre le PLA plus résistant à l'hydrolyse, et d'autre part, à améliorer (voire contrôler) sa biodégradation. Ceci presuppose une étape de dégradation par hydrolyse. De façon générale, les principales tendances observées pour la variation de l'hydrolyse non enzymatique du PLA sont identiques à celles observées en biodégradation, même si l'hydrolyse est, dans ce cas, enzymatique. Le PLA est hydrophobe et sa dégradation par hydrolyse est lente et difficile à contrôler.

En résumé, l'objectif de cette étude est de parvenir à développer des matériaux dont la fragmentation en fin de vie est augmentée. Cependant, le maintien des propriétés mécaniques durant la durée d'utilisation de ces matériaux est également recherché. Ces deux aspects sont résumés dans les figures I.16-a et I.16-b. L'une des pistes de recherche pouvant permettre de répondre à cette problématique semble être l'utilisation de catalyseurs d'oxydation.

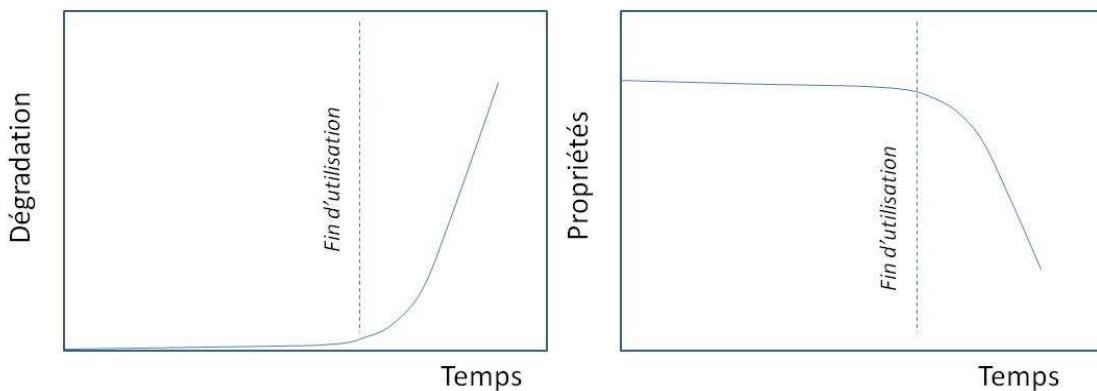


Figure I.16 : (a) Schématisation de l'évolution de fragmentation recherchée dans le cadre de cette étude. (b) Tenue des propriétés mécanique idéale en fonction du temps d'utilisation.

Dans la suite, les principaux mécanismes et paramètres de l'hydrolyse non enzymatique sont décrits. De plus, les facteurs de contrôle de cette dernière sont

également abordés (copolymérisation, mélange ...). Puis, la résistance à l'oxydation et au photo-vieillissement du PLA sont abordés.

III.2. Dégradation par hydrolyse

III.2.1. Mécanismes et paramètres de la réaction

La dégradation la plus importante du PLA est l'hydrolyse. En effet, ce dernier se dégrade en plusieurs mois si on l'expose à l'humidité (Tableau I. 3).

L'hydrolyse du PLA peut être comparée à une dépolymérisation, dans la mesure où les chaînes sont fragmentées en fonction du temps de vieillissement. Il a été démontré que l'hydrolyse non enzymatique du PLA est fonction de plusieurs facteurs relatifs à sa structure chimique ainsi qu'aux conditions expérimentales de vieillissement:

- Le ratio L/D lactide (Daniels, 1990; Fukuzaki, 1989; Tsuji 1998-b, Tsuji, 2002)
- L'épaisseur de la lamelle cristalline (Pistner, 1994; Migliaresi, 1994; Pistner, 1993)
- La cristallinité (Pistner, 1994; Migliaresi, 1994; Pistner, 1993). Les zones amorphes étant plus sensibles que les zones cristallines (perméabilité à l'eau, mobilité des chaînes ...)
- La masse molaire (Migliaresi, 1994; Maudit, 1996)
- L'orientation des chaînes (Joziasse, 1998)
- La température (Kaplan, 1998; Weir, 2004; Agrawal, 1997) ainsi que sa valeur relative en comparaison avec les grandeurs caractéristiques du matériau (L'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du PLA à l'état fondu étant très faible par rapport à celle à $T < T_g$) (Tsuji, 2007)
- Le pH (catalyse acide ou basique) (Go pferich, 1996-a; De Jong, 2001)
- La nature des bouts de chaînes (Wiggins, 2006)
- La taille des échantillons (Grizzi, 1995)

**Tableau I.3 : Effet de l'hydrolyse sur des films fins (0.5*4*10 mm) de PLA,
T=37°C, pH tampon 7,4 (Bastioli, 2005)**

| Jours | Wt perte (%) | Mn (Da) | Mw (Da) | Tg (°C) | Tm (°C) | ΔHf (J/g) |
|-----------|--------------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 0 | | 65 000 | 80 000 | 64 | 155,8 | 0 |
| 7 | 1 | 14 000 | 35 000 | 56,1 | 154,7 | 8 |
| 14 | 4 | 2 000 | 4 000 | 50 | 149,7 | 14 |
| 21 | 14 | 1 100 | 2 200 | 48,7 | 146,3 | 45 |
| 28 | 27 | 1 000 | 2 000 | 51,9 | 142,8 | 47 |
| 35 | 28 | 1 000 | 2 000 | 51,9 | 143,4 | 45 |

Dans la suite, l'effet du ratio L/D lactide, de la cristallinité, ainsi que l'effet de la taille des échantillons sont développés. Enfin, la variation des cinétiques d'hydrolyse en fonction de la température est également abordée.

III.2.1.1. L'effet du ratio L/D lactide sur l'hydrolyse du PLA

Tsuji et al. (*Tsuji, 1998-b*) ont réalisé des essais d'hydrolyse systématiques pour comprendre l'effet du ratio L/D lactide (taux d'acide-D-lactique) et de la morphologie sur la dégradation du PLA. Ils ont montré que l'ordre des cinétiques d'hydrolyse était le suivant : copolymères P(LcoD)LA > homopolymères PLA ou P(D)LA >> mélanges P(L)LA/P(D)LA m/m 50/50.

La forte aptitude à l'hydrolyse des copolymères P(LcoD)LA est reliée à leur faible tacticité entraînant de faibles interactions intramoléculaires rendant les groupements esters plus accessibles à l'eau (*Daniels, 1990; Fukuzaki, 1989*). De même, dans le cas des mélanges P(L)LA/P(D)LA m/m 50/50, la faible cinétique d'hydrolyse est reliée aux interactions stéréo-complexantes existant en phase cristalline entre les chaînes de PLA et de P(D)LA (*Tsuji, 2002*).

Par ailleurs, une attention toute particulière a été portée aux mélanges entre PLA de différentes tacticités : P(L)LA/P(D)LA (*Krast, 2006*) car ils forment des stéréocomplexes extrêmement stables. Dans ce cas précis, la tenue à l'eau du mélange est améliorée. Au bout de huit mois d'hydrolyse, la perte de masse moléculaire du PLA

est de 40% contre seulement 15% dans le cas d'un mélange 50/50 P(L)LA/P(D)LA. Cependant, il faut savoir qu'à l'heure actuelle, le P(D)LA n'est pas commercial ce qui limite son application.

III.2.1.2. L'effet du taux de cristallinité sur l'hydrolyse du PLA

L'hydrolyse du PLA se produit préférentiellement dans les phases amorphes, entraînant une augmentation du taux de cristallinité global (Hakkarainen, 2002). En outre, des phénomènes de chimi- et physi-cristallisation, en fonction du taux d'hydrolyse, ont également été observés (Fischer, 1973).

Bien que la plupart des études de la littérature, observent une diminution de la vitesse d'hydrolyse en fonction du taux de cristallinité (Tsuji, 2004-a; Tsuji, 2004-b), certaines études observent l'effet inverse (Tsuji, 2000-a; Hurrell, 2002) suggérant la complexité de l'influence de ce paramètre. Bien qu'aucun modèle global n'ait été retenu, Tsuji et al. (Tsuji, 2000-b) se sont attachées à comprendre l'effet du taux de cristallinité du PLA (optiquement pur, échantillons de 50 µm d'épaisseur) en suivant les pertes en poids ainsi que les masses molaires par CES _chromatographie d'exclusion stérique_. Les résultats ont montré que les échantillons partiellement cristallisés avaient la plus grande cinétique d'hydrolyse, suggérant que la partie amorphe proche des interfaces phase amorphe/cristaux est le lieu de cette hydrolyse. De plus, les auteurs ont suggéré que les bouts de chaînes acides, susceptibles d'impacter le mécanisme réactionnel d'hydrolyse, sont alors contenus majoritairement dans la phase amorphe, du fait de l'organisation du corps des chaînes dans les phases cristallines (Tsuji, 2000-b).

III.2.1.3. L'effet de la dimension des échantillons sur l'hydrolyse du PLA

Le phénomène d'hydrolyse peut être lui-même découpé en deux étapes : d'abord la coupure non enzymatique de chaînes avec une diminution de masse moléculaire, puis une diffusion des oligomères formés lors de la première étape. Le phénomène est dit « homogène », c'est-à-dire que la masse moléculaire en nombre diminue avant qu'aucune perte de poids ne soit mesurable.

Les premiers tests d'hydrolyse réalisés étant destinés à des applications médicales, ces derniers ont été réalisés *in vitro*, en immersion, à pH tamponné à 7,4. Les mesures des cinétiques de dégradation ont montré des hétérogénéités entre la dégradation en surface et la dégradation à cœur. Pour les pièces massiques, c'est-à-dire

des échantillons ayant des épaisseurs supérieures à 2 mm, la dégradation à cœur est plus importante que la dégradation en surface (*Li, 1994; Li, 1999*). En revanche, pour des films fins, dont l'épaisseur est inférieure à 150 µm, s'il a été initialement observé que la dégradation était homogène (*Tsuji, 2000-a, Tsuji, 2000-c*), il est à présent admis que cette dernière s'effectue depuis la surface (*Tsuji, 1998-b*). Ces observations peuvent être expliquées en considérant les oligomères obtenus par clivage hydrolytique des liaisons esters. En effet, les oligomères solubles qui sont proches de la surface peuvent être élués à l'extérieur des échantillons avant dégradation totale. Cependant, la diffusion des oligomères formés à cœur n'est pas possible. Cela implique une augmentation de l'acidité au cœur des échantillons massiques par rapport à la surface qui est en contact avec des milieux tamponnés. Or l'hydrolyse non enzymatique du PLA peut être catalysée par les acides. Ainsi, peut-on dire que la dégradation du PLA est auto-entretenue dans le cas des pièces massiques (*Tsuji, 2000-a*).

Une étude a tenté de modéliser et prédire le type de dégradation hydrolytique (en surface ou en masse) en ne considérant qu'un certain nombre de caractéristiques propres au matériau (ses dimensions, la diffusion de l'eau et la cinétique de d'hydrolyse) (*Von Burkrsroda, 2002*). Ce modèle, qui reste perfectible (prise en compte de la masse moléculaire, du pH ...), est assez intéressant puisqu'il identifie des dimensions critiques de taille des échantillons fixant le mode d'hydrolyse (à cœur ou en surface) en fonction de la structure chimique d'un polyester.

III.2.1.4. L'effet de la variation de température de vieillissement sur la constante cinétique d'hydrolyse non enzymatique du PLA

Il est bien connu que plus les températures sont élevées, plus les processus de dégradation augmentent. Cette variation peut être exprimée par l'énergie d'activation, lorsque la réaction suit une loi d'Arrhénius. Concernant le PLA, des contradictions existent dans la littérature en ce qui concerne la variation de l'énergie d'activation d'hydrolyse au voisinage de la température de transition vitreuse. Par exemple, Weir et al (*Weir, 2004-a*) ont montré que l'énergie d'activation de l'hydrolyse non enzymatique du PLA reste la même en dessous et au-dessus de la T_g du PLA, alors que Agrawal et al. (*Agrawal, 1997*) mesurent des différences significatives. Cependant, dans les travaux de Agrawal et al., le polymère étudié n'est pas un homopolymère de PLA mais un copolymère PG-co-(L)LA. Quoi qu'il en soit, selon ces auteurs, les mesures de cinétiques d'hydrolyses réalisés au-dessus de la T_g du PLA ne peuvent être extrapolés

pour prédire celles réalisées en dessous de la T_g (*Kaplan, 1998; Weir, 2004; Agrawal, 1997; Tsuji, 2007*).

III.2.2. Le vieillissement hygrothermique

A chaque type d'application industrielle correspond un type de vieillissement représentatif du vieillissement du matériau en conditions réelles. Pourtant, dans le cas des composites à matrice polyester, les vieillissements hygrothermiques ont souvent été retenus car pouvant rendre compte de la durée de vie de ces matériaux. Un test de vieillissement accéléré hygrothermique correspond à un vieillissement en autoclave où la température et l'humidité accélèrent la dégradation des propriétés physiques et chimiques des matériaux. A l'issue de ces vieillissements des tests de corrélation en conditions réelles, sont pourtant nécessaires. Dans le cas du poly-éthylène-téréphthalate, pour une température donnée, les tests hygrothermiques sont plus dégradants que les tests hydrothermiques (immersion dans l'eau) correspondants (*Alllen, 1991, Edge, 1991*). Dans le cas du PLA, des conclusions semblables ont été rapportées sur des granulés de PLA vieillis à hautes températures en autoclave. Les résultats ont permis de mettre en évidence que l'énergie d'activation en vieillissement hydrothermique était légèrement plus élevée qu'en vieillissement hygrothermique (*Mohd-Adnan, 2008*). Cependant, il faut remarquer que cette conclusion est issue d'une extrapolation ne prenant pas en compte la possible variation d'énergie d'activation en fonction de la température, au niveau de la température de transition vitreuse (*Zhou, 2008*).

Dans leur étude, Mohd-Adnan et al. n'observent aucune perte en masse lors des vieillissements hygrothermiques (aucun produit n'est élué hors des échantillons). Ceci facilite l'interprétation du suivi de la dégradation chimique en fonction du temps de vieillissement (*Mohd-Adnan, 2008*). Enfin, cette même étude réalise une comparaison des différents modèles cinétiques de dégradation et identifie les cinétiques d'ordre 1, comme étant les plus représentatives.

Des tests de vieillissement hygrothermiques en conditions douces ($T = 5-25$ °C, $HR = 5-95\%$) réalisés sur des films de PLA, ont montré que la plastification du matériau par l'eau pouvait être réversible dans ces conditions et que les pertes de propriétés mécaniques restaient mineures pour des temps d'exposition ne dépassant pas 200 jours (*Holm, 2006*).

Tsuji et al. ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA était inversement proportionnelle au taux de cristallinité, mais indépendante de la masse

molaire et du ratio L/D lactide (*Tsuji, 2006-a*). Quoi qu'il en soit, Siparsky et al. ont souligné que l'hydrolyse reste limitée cinétiquement par la réaction chimique d'attaque des groupements esters, et non par le transport d'eau au sein du PLA, quelle que soit sa perméabilité à l'eau (liquide ou gazeuse) (*Siparsky, 1997*).

Copinet et al. (*Copinet, 2004*) ont étudié le vieillissement du PLA par hydrolyse à 60 °C et 100 % d'humidité relative. Dans ces conditions, les vieillissements observés sont rapidement irréversibles. Le suivi des masses molaires moyennes en poids a permis d'extrapoler à partir de cette référence des constantes de vitesse de l'ordre de $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

De même, Ho et al. (*Ho, 1999-a*) ont caractérisé le vieillissement de films de PLA commerciaux (Carguill-Dow et Chronopol) de 155 000, 140 000 et 77 000 Da à une température de 55 °C et une humidité relative 10%. Les résultats extrapolés, à partir de cette publication, montrent des cinétiques de l'ordre de $0,029 \text{ à } 0,048 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,96).

III.2.3. Modulation des propriétés d'hydrolyse

III.2.3.1. Effet de la copolymérisation sur l'hydrolyse

Les copolyesters aliphatiques ont reçu beaucoup d'intérêt dans le cadre de la mise au point de bio-polymères pour application médicale (*Shalaby, 1994; Schindler, 1977; Gopferich, 1996-b; den Dunnen, 1997*).

Parmi eux, la PeCL, le PLA, ainsi que le PGA _poly-glycolide_, et PEG sont les plus cités (*Pitt, 1979; Ha, 1997*). Les homopolymères PLA et PeCL se dégradent assez lentement, et la haute cristallinité de la PeCL, implique que ce polymère s'hydrolyse plus lentement que le PLA ou le PGA. Cependant, la copolymérisation d'unités aliphatiques, permet d'accéder à des caractéristiques très différentes de celles des homopolymères, puisque des cinétiques d'hydrolyse très élevées peuvent être atteintes. Les paramètres semblant contrôler les cinétiques d'hydrolyse des copolymères à base d'unités aliphatiques sont la morphologie et la cristallinité (*Rashkov, 1996; Friederiche von, 1997; Li, 1996*). L'effet de l'incorporation d'unité de PEG dans le PLA a montré que l'influence était significative sur l'hydrolyse à partir de 10% en masse de PEG (*Friederiche von, 1997*). De plus, dans le cas de copolymères di-bloc PLA-co-PEG, l'absorption d'eau semble être pilotée par le taux de PEG sur les premiers temps de

vieillissement alors que la cinétique globale d'hydrolyse reste piloté par la dégradation du bloc de PLA (*Friederiche von, 1997; Li, 1996*).

Dans le cas des copolymères di-bloc et statistiques à base d'unités aliphatiques et d'unités aromatiques, c'est principalement la composition en unité aliphatique qui pilote la cinétique d'hydrolyse globale du composé (*Friederiche von, 1997; Li, 1996*).

Globalement, à composition chimique identique, il semble que la mobilité des chaînes soit un facteur prépondérant dans l'évaluation de l'hydrolyse de polyesters (cristallinité, réticulation, ...).

III.2.3.2. Effet de la réticulation sur l'hydrolyse

La réticulation chimique peut être réalisée à l'aide de divers agents de réticulation (possédants une fonctionnalité supérieure à 2). Ces réactifs assurent le développement de branchements entre chaînes, alors que les allongeurs de chaînes réalisent un simple allongement. Les réactions se font avec des fonctions de bout de chaîne ou avec des groupements fonctionnels préalablement greffés sur les chaînes (peroxydes, photo-réticulants ou monomères trifonctionnels (*Södergard, 2002*)). Dans le cas des allongeurs de chaînes, la bibliographie s'intéresse particulièrement à l'augmentation de la longueur des chaînes après dégradation (lors d'un recyclage par exemple). Cependant, aucune étude, à notre connaissance, ne s'est attachée à étudier l'effet d'allongeurs de chaînes sur la variation de cinétique d'hydrolyse.

L'utilisation d'agents de réticulation radicalaires ou photo induits peut entraîner une dégradation du PLA (*Yew, 2005; Mitomo, 2005*). L'utilisation de peroxydes dans le PLA conduit à une augmentation de la cinétique d'hydrolyse du polymère (*Mitomo, 2005*). En revanche, le greffage de fonctions réactives sur le PLA (greffage de groupements vinyliques via des peroxydes par exemple) peut entraîner la réticulation des matrices et une diminution de l'hydrolyse des matrices. Par ailleurs, l'irradiation gamma est un outil puissant de modification des propriétés des polymères, via les ruptures de chaînes et les réticulations qu'elle peut engendrer. Les ruptures de chaînes entraînent une réduction des masses molaires et une perte de propriétés mécaniques, alors que les échantillons réticulés sont plus résistants au vieillissement. De nombreux auteurs ont étudié la stérilisation de polyesters aliphatiques par irradiation gamma (*Plakk, 2006*). Récemment, l'irradiation gamma a été appliquée pour augmenter la dégradation hydrolytique de polyesters aliphatiques (*Say, 2006-a; Say, 2006-b*). Les résultats montrent que les cinétiques d'hydrolyses sont d'autant plus grandes que les

échantillons sont fortement irradiés. En revanche, en présence de monomères portant des insaturations, les matrices vont préférentiellement réticuler sous l'influence des rayonnements. Des études récentes ont également étudié l'amélioration des propriétés thermiques du PLA par irradiation gamma en présence d'agents de réticulation (Milicevic, 2005). De plus, l'irradiation de mélanges P(L)LA/P(D)LA, en présence d'agents multifonctionnels a montré une baisse significative des cinétiques de biodégradation (Quynh, 2007) suggérant une plus faible aptitude à l'hydrolyse enzymatique. Enfin, l'étude de la dégradation de polyesters aliphatiques réticulés a montré qu'il était possible de modifier les cinétiques de relargage de principes actifs (Loo, 2008; Chia, 1980). De même, l'étude de la dégradation hydrolytique (immersion dans de l'eau tamponnée à pH = 7,4 et T = 37 °C) d'échantillon de mélanges PLA/monomères photo-réticulants irradiés, a montré des résultats contrastés sur l'influence des irradiations sur la tenue au vieillissement (Phong, 2010). Le taux de réticulation a augmenté avec les quantités d'agents et les doses d'irradiation. L'hydrolyse a été freinée et les propriétés mécaniques initiales maintenues, malgré la dégradation de la phase amorphe.

Ainsi, l'obtention d'un ratio minimal entre dégradation et réticulation, semble être une piste intéressante pour réduire la sensibilité à l'eau du PLA (Waldrone, 1985). A cet effet, de faibles doses d'irradiation ainsi que des taux non négligeables d'agent de réticulation (de 1 à 3% en masse) semblent être adaptés (Yoshii, 2003; Abdel-Rehim, 2004). De plus, le nombre de fonctions portées par les agents de réticulation sont directement proportionnels aux taux de réticulations possible, à concentration constante (Waldrone, 1985; Abdel-Rehim, 2004). Concernant le PLA, plusieurs études ont utilisé des agents trifonctionnels (Milicevic, 2005; Mitomo, 2005; Quynh, 2007; Jin, 2002) mais une seule à notre connaissance a testé des agents tetrafonctionnels (Phong, 2010). L'utilisation de l'irradiation gamma est un outil versatile ayant un large spectre d'application et permettant d'obtenir des résultats prometteurs. Quoi qu'il en soit, les coupures de chaînes qui sont issues de l'irradiation ont tendance à détériorer l'intégrité des propriétés mécaniques des matériaux.

En conclusion, on peut dire que la variation de la mobilité des chaînes joue un rôle prépondérant sur la cinétique d'hydrolyse. En effet, la génération de réticulations au sein du polymère induit de fortes baisses de la vitesse de dégradation. Cependant, les mécanismes mis en jeu lors de ces réticulations peuvent bien souvent modifier les structures et altérer d'autres propriétés.

III.2.3.3. Effet de mélanges sur l'hydrolyse

De façon générale, cinq facteurs principaux peuvent influer sur la tenue à l'eau lorsque des charges (ou des mélanges polymères) sont additivés (*Tsuji, 2007*) :

- La miscibilité et la dispersion
- L'hydrophilie
- L'acidité (ou la basicité) des groupements fonctionnels impliqués
- La forme et la taille des domaines des additifs ou des polymères (en cas d'immiscibilité)
- Les masses molaires des constituants

Les additifs incorporés au PLA afin de modifier sa cinétique d'hydrolyse sont nombreux. Par exemple, les citrates d'esters (*Labrecque, 1997*), la silice mésoporeuse (*Shirakase, 2005*), le lactide (*Nakamura, 1989*), la thioridazine (*Chem. Pharm. Bull., 37, 1954-1956 (1989)*) et l'acide laurique (*Renouf-Glauser, 2005*) accélèrent cette cinétique, alors que le carbonate de zinc ou le carbonate de calcium la ralentissent (*Tracy, 1999*). Par ailleurs, des effets contradictoires ont été observés concernant l'incorporation de nano-argiles (*Paul, 2005; Ray 2003; Maiti, 2003; Ratto, 1999; Zhou, 2008; Someya, 2007; Wu, 2006; Lee, 2002; Wu, 2007*).

De nombreuses études se sont attachées à modifier la sensibilité à l'hydrolyse (ainsi que la biodégradation) du PLA par mélange avec d'autres polymères de cinétique d'hydrolyse élevée (*Tsuji, 2007*). Par exemple, l'addition de poly-éthylène-glycol (PEG) (*Nijenhuis, 1996*) ou de poly-vinyl-acétate (PVA) (*Pitt, 1992; Tsuji, 2001-a*) ont largement été employés pour des applications médicales dans l'optique d'augmenter la sensibilité à l'hydrolyse. Les constantes cinétiques de la réaction d'hydrolyse peuvent alors être augmentées d'un facteur ~ 5 (typiquement de $2,5 \ 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ à $10,9 \ 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, à $T = 37^\circ\text{C}$).

D'autres mélanges ont également été étudiés comme les mélanges à base de copolymères P(L,D)LA-co-GA) et du PVA, ou du PEG ou l'augmentation de l'hydrolyse était fonction du taux d'incorporation du deuxième constituant dans le mélange (*Pitt, 1992; Pitt, 1993*), poly(éthylène oxide) (PEO) (*Younes, 1988; Nakafuku, 1993; Nakafuku, 1996; Nijenhuis, 1996; Sheth, 1997; Yang, 1997; Tsuji, 2000-e*).

L'hydrolyse non enzymatique des mélanges incorporant des polymères plus hydrophiles que le PLA ou des copolymères P(L,D)LA a, de façon générale, montré

une augmentation de la cinétique d'hydrolyse, comme dans le cas des mélanges avec la cellulose (*Nagata, 1998*). Cependant, une exception correspond à l'acide pluronique (*Park, 1992*). Pour tous ces mélanges les propriétés mécaniques sont également significativement modifiées par rapport à celles du PLA pur.

Dans le cas des mélanges avec du poly-acide-aspartique-co-poly-acide-lactique, les cinétiques d'hydrolyse et de biodégradation sont augmentées. De plus, la tenue en température est augmentée (*Shinoda, 2003-a, Shinoda, 2003-b*).

D'autres études plus « exotiques » ont mélangé des ionomères au PLA et ont observé une augmentation de sa cinétique d'hydrolyse non enzymatique (*Xanthos, 2008*).

La diminution de la cinétique d'hydrolyse du PLA par mélange a été obtenue dans le cas des mélanges P(L)LA/P(D)LA m/m 50/50 (*Tsuji, 2000-d*). Dans cette étude, alors que les cinétiques d'hydrolyse des constituants purs, le PLA et le P(D)LA, étaient respectivement de $1,63 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ et $2,48 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ à $T = 37^\circ\text{C}$, celle du mélange était de seulement $8,45 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, soit une réduction d'un facteur ~ 3 .

L'effet de compatibilisants sur la tenue à l'hydrolyse de mélange est ambigu. De façon générale, les mélanges étudiés sont des mélanges entre des polymères ayant des cinétiques d'hydrolyse différentes. Ainsi, la compatibilisation de l'ensemble permet d'atteindre des cinétiques d'hydrolyse intermédiaires (*Wu, 2003*). L'effet de la morphologie de mélanges sur l'hydrolyse a été mise en évidence dans le cas de micro-cavités par exemple (*Drumright, 2000*). Dans le cas des mélanges non compatibilisés, les mécanismes mis en jeu semblent légèrement différents puisque les cinétiques de prises en eau, en début de vieillissement sont supérieures. En revanche, aucune référence ne conclue sur d'éventuelles variations des cinétiques d'hydrolyse dans le cas de mélanges non compatibilisés, par comparaison aux composés purs.

III.3. Dégradation du PLA en fondu

Il est bien connu que la stabilité du PLA en fondu est médiocre. En effet, plusieurs réactions conduisant à une baisse de masse molaire sont susceptibles de se produire durant les étapes de mise en forme. Les principaux paramètres de ces réactions sont le taux de catalyseur présents dans le polymère, la présence de traces d'eau ou de monomère résiduel, la structure chimique (*Ortyl, 2002; Nishida, 2003*) et les conditions de mise en œuvre (température, utilisation du vide ...). Tsuji distingue quatre **réactions**

non radicalaires et un certain nombre qui, au contraire, font intervenir **des ruptures homolytiques de liaisons** (*Tsuji, 2007*). Les réactions non radicalaires sont :

- Réaction de trans-estérification intra-moléculaire (catalysées par les traces d'amorceurs)
- Réaction de trans-estérification inter-moléculaire (catalysées par les traces d'amorceurs)
- Réaction de cis-élimination (qui s'apparente à une réaction de type Norrish (II) sous irradiation UV)
- Hydrolyse (due aux traces d'eau contenues dans le polymère)

Ces mécanismes non radicalaires ne permettent pourtant pas de rendre compte de l'ensemble des observations. En effet, la variation du ratio L/D lactide du PLA (racémisation) au cours de sa dégradation en fondu suggère que des ruptures radicalaires, permettant le passage par un intermédiaire ayant une orbitale sp₂ vacante, se produisent durant le vieillissement (*McNeil, 1985; Kopinke, 1997*). Ces mécanismes conduisent à la formation de lactide ou à des réactions d'énolisation.

Plusieurs techniques permettent de réduire considérablement la sensibilité à la dégradation en fondu du PLA. Après polymérisation, les monomères résiduels sont retirés par extraction ou par évaporation sous vide (*Drumright, 2000*). Les groupements hydroxydes terminaux sont généralement coiffés avec des agents appropriés (anhydrides, di-isocyanate) (*Wang, 2002; Kylmä, 1997*). De plus, avant le traitement thermique les granulés sont séchés sous pression réduite afin de limiter l'humidité résiduelle (*Schmack, 2001*). En outre, il a été observé que la réticulation peut diminuer la sensibilité du PLA en fondu (*Quynh, 2007; Milicevic, 2005*). Divers stabilisants sont également additivés au PLA dès les étapes de synthèse. Ces derniers sont plus généralement utilisés dans la mise en œuvre des polyesters commerciaux. De surcroît, ils présentent des propriétés de synergie avec les allongeurs de chaîne et les agents de réticulation. On distingue les stabilisants de mise en œuvre communs (stabilisants en phase fondu et antioxydants) et des inhibiteurs de réaction (trans-estérification et dépolymérisation). Les inhibiteurs de mise en œuvre limitent le jaunissement des polymères par oxydation ainsi que la chute de viscosité intrinsèque. Ils peuvent être à base de phénols encombrés (donneurs d'hydrogène) ou de phosphites (décomposeurs d'hydroperoxyde). Aucun agent spécifique au PLA n'a été décrit. Pourtant, le tris(nonyl-phenyl) phosphite (TNPP) est régulièrement cité pour son efficacité sur les polyesters aliphatiques (*Cicero, 2002*). Les inhibiteurs de trans-estérification sont

principalement utilisés pour les mélanges binaires de polyesters commerciaux. Ces derniers limitent la baisse de l'indice de polymolécularité de ces polymères en phase fondu. Ces additifs sont principalement à base de phosphates inorganiques (Avérous 2008). En parallèle, les dés-activeurs de métaux permettent d'empêcher d'éventuelles catalyses de dépolymérisation. Les principaux agents issus de la littérature sont des composés organophosphorés (Scheirs, 2003). Des bases ont également été utilisées comme additifs pour capter les terminaisons acides des polyesters. Une étude (Fukuda, 2002) montre l'influence de phosphate de calcium et de carbonate de calcium sur la stabilisation de copolymères à base de lactide. La dégradation peut être diminuée de plus 40% pour des taux de charges de l'ordre de 30%.

Dans la mesure où l'acide lactique fait partie des produits de dégradation en fondu du PLA, et que ce dernier est susceptible d'accélérer la dégradation, l'utilisation de séquestrants spécifiques a été réalisée. De tels produits peuvent être des poly-carbodi-imide, qui sont utilisés depuis les années 1960. Ces derniers se comportent comme des capteurs d'eau mais aussi comme des capteurs de fonctions acides. Les fonctions amides peuvent en effet réagir avec les groupements hydroxydes ou acides pour donner des groupements urée inertes. Par exemple, l'addition de seulement 0.5% en masse de polycarbodiimide à un PET partiellement préséché permet le maintien de toutes ses propriétés lors de son extrusion (Scheirs, 2003). De plus, ces composés ont également été utilisés pour améliorer la résilience et la tenue aux solvants du poly-éthylène-téréphtalate (PET), de polyamides ou de poly-uréthanes (Posthumus, 2007; Hesselmans, 2006). Plusieurs brevets traitant de l'incorporation de poly-carbodi-imide (Figure I.17) dans le PLA existent, pour des applications textiles et emballage en particulier (Tanaka, 2007). Quoi qu'il en soit le détail des réactions a été caractérisé : les poly-carbodi-imides peuvent réagir avec les molécules d'eau, d'acide lactique ou les groupements terminaux hydroxydes ou carboxyles du PLA. Ainsi, c'est à la fois l'hydrolyse et la dégradation thermique du PLA qui peuvent être améliorés par ces composés. Il faut cependant noter que leur utilisation pose des soucis éco-toxicologiques (INERIS, 2010).

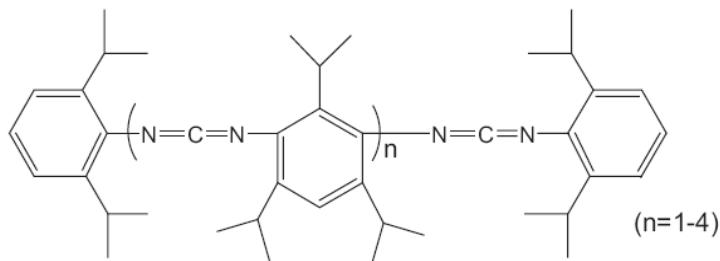


Figure I.17 : Structure chimique d'un carbo-di-imide (Yang, 2008)

Divers composés adaptés à la stabilisation radicalaire, tels que la quinone, la tropolone (*Wachsen, 1997*), la p-benzoquinone et l'hydroquinone (*Pillin, 2008*) ont déjà permis de stabiliser la dégradation par oxydation du PLA en fondu. Cependant, ces derniers se sont révélés insuffisants pour permettre au PLA d'être mis en forme plusieurs fois.

En conclusion, la littérature du PET étant plus fournie que celle du PLA, les principaux additifs commerciaux utilisés sur le PET peuvent permettre d'envisager des solutions aux problèmes inhérents aux polyesters, qui seront sûrement appliquées d'ici peu aux polyesters aliphatiques (allongeurs de chaînes, desséchants internes, stabilisants, anti-hydrolyse, piégeurs d'acides, ...)

III.3.1. Voies de contrôle de l'oxydation : les catalyseurs d'oxydation

Un des objectifs de cette étude est de parvenir à développer des matériaux dont la fragmentation en fin de vie est contrôlée. L'une des pistes de recherche pouvant permettre de répondre à cette problématique semble être l'utilisation de catalyseurs d'oxydation. Ces derniers ont principalement été étudiés dans le cas de mélanges à base de polyoléfines. Dans la suite, un bref condensé de ces recherches sur cette thématique est réalisé, ainsi qu'un aperçu des quelques études ayant étudié la photo-sensibilisation du PLA.

Les principaux matériaux oxo-dégradables étudiés dans la littérature sont des films à base de polyoléfines. Ces polymères sont susceptibles de connaître une réaction en chaîne de dégradation radicalaire suite à un amorçage thermique ou photo-chimique (*Clarinval, 2003; El-Rehim, 2004*). La vitesse de dégradation de ces polymères dépend alors de la température, de l'intensité d'exposition aux rayonnements (saison, situation

géographique, enfouissement du matériau...) et de l'humidité. Dans un premier temps, cette dégradation conduit à la fragmentation des matériaux. Par la suite, le phénomène de dégradation est susceptible de donner des oligomères fonctionnels, dont la structure chimique peut être très proches des produits de dégradation observés lors du compostage de polyesters aliphatiques. Cependant, dans le cas des polyoléfines, et de la plupart des plastiques de grande diffusion, **les dégradations en conditions classiques d'utilisation ne sont pas suffisamment rapides pour qu'une biodégradation importante puisse être mesurée relativement rapidement (comme dans le cas des polyesters aliphatiques en conditions de compostage).**

Le polyéthylène et le polypropylène, par exemple, ne se fragmentent rapidement que s'ils comportent **des agents oxydants, photo-, et/ou thermo-sensibilisants**. De nombreux termes qualifient ces types d'additifs, on retient par exemple, les termes « agents pro-dégradants », « agents pro-oxydants » ou encore « thermo-inducteurs ». Ces différences d'appellations peuvent se justifier au vu des différents mécanismes de dégradation possibles. Pour autant, par soucis de simplification, seul le terme « additif d'oxydation » est retenu dans la suite. S'il n'est pas complètement rigoureux, il a le mérite de simplifier grandement l'approche de ce type de matériaux. De plus, le terme « oxydant » se rapproche du qualificatif « oxo-dégradable » qui rend compte simultanément de la sensibilité à l'oxydation induite par photo-vieillissement et/ou vieillissement thermique. Grâce aux nombreuses études réalisées sur les polyoléfines, et notamment initiées par Scott, la fragmentation de ces matériaux peut être assez bien contrôlée pour des périodes allant de 15 jours à 3 ans (*Scott, 2000*).

Cependant les cinétiques de biodégradation mesurées sont beaucoup plus lentes que celles des polyesters aliphatiques, pour des conditions similaires. De plus, un débat fait actuellement rage sur le fait que l'intégralité des produits de dégradation, issus de l'étape de fragmentation des polyoléfines, puisse être biodégradée à long terme. Pour répondre à cette question de nouvelles méthodes de mesure de biodégradation sont actuellement développées, comme la mesure de l'efficacité métabolique en compost (*Taylor, 1981*) ou la mesure de l'énergie consommée par des bactéries en compost (*Koutny, 2006*). Par ailleurs, certains agents complexants tels que les dithiocarbamates ou les stéarates susceptibles d'avoir été incorporés dans certains mélanges maîtres commerciaux, par le passé, ont posé des problèmes toxicologiques. Officiellement, ces additifs commerciaux ont été retirés des mélanges maîtres commerciaux. Il n'en reste

pas moins que la nature de ces mélanges maîtres doit être connue et évaluée d'un point de vue éco-toxicologique.

L'utilisation des additifs oxydants dans les polyoléfines a été développée selon deux voies différentes. La première approche, dite de Scott-Gilead, est la moins répandue, et utilise des complexes d'ions métalliques (Ni(II) ou Fe(III)) jouant un double rôle. Ces anti-oxydants, se transforment, sous l'action répétée de la température et/ou du photo-vieillissement et en présence d'oxygène, pour donner des espèces oxydantes. Ainsi, un seul composé joue deux rôles, celui de stabilisant dans un premier temps, et celui d'additif d'oxydation dans un deuxième temps. La deuxième approche, qui est la plus répandue, consiste à additiver un polymère d'un mélange d'anti-oxydants et d'additifs d'oxydation. Les additifs d'oxydation, principalement utilisés, sont des mélanges de complexes d'ions métalliques : Fe(II), Co(II), Cu(II), Cu(I) ou Mn(II). Le rôle de l'agent complexant est principalement d'assurer la dissolution d'ions métalliques dans des matrices de polyoléfines apolaires. La formulation de ce type de mélange, dont le principe d'action est pourtant simple, nécessite en fait une bonne connaissance de la nature des catalyseurs additifs (ainsi que des stabilisants) utilisés, de leurs quantités, et de l'épaisseur du film plastique.

Le mécanisme d'oxydation des films à base de polyoléfine peut être résumé très simplement à partir de trois étapes (Figure I.18). Les mélanges initiaux contiennent la matrice de polyoléfine, des stabilisants, des thermo-inducteurs, des photo-inducteurs et toutes sortes de charges (pigments, agents de mise en forme ...). Toutes les étapes décrites se font en présence d'oxygène:

Phase 1 : Stockage et utilisation du matériau (vieillissement climatique). Etape d'induction au niveau de l'oxydation. Les stabilisants jouent leur rôle puis se désactivent à la fin de l'étape. Variation des propriétés fonctionnelles négligeables durant la durée de vie.

Phase 2 : Photo ou thermo oxydation, initiation du processus de dégradation en chaîne. Le photo-inducteur joue son rôle dans le scénario (1) en présence d'un rayonnement UV. Etape de fragmentation : évolution de la structure chimique jusqu'à la perte des propriétés mécaniques.

Phase 3 : Dégradation par thermo-oxydation, hydrolyse, ... c'est l'étape de dégradation en chaîne. Deux scénarios possibles selon que les films sont exposés à la lumière (1) ou simplement enterrés (2). Le thermo-inducteur joue son rôle. La masse moléculaire baisse significativement.

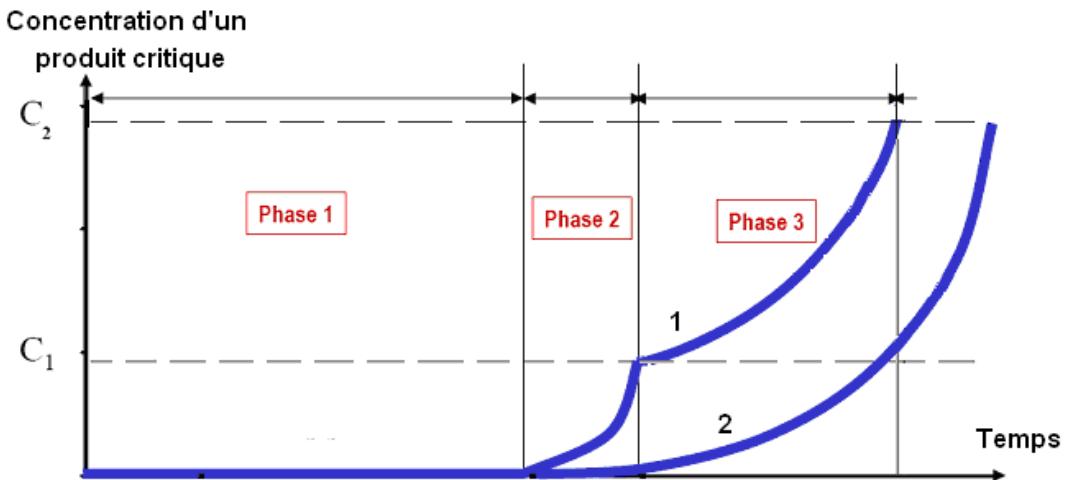


Figure I.18 : Schéma idéal représentant la concentration d'une espèce critique en fonction du temps d'une polyoléfine additivée de catalyseurs d'oxydation thermo et photo sensibles. Le schéma n°1 correspond à des matériaux soumis à un vieillissement climatique (en extérieur), le schéma n° 2 correspond à des matériaux enfouis (Lemaire, 2010)

Le débat autour de l'application commerciale des additifs d'oxo-dégradadation dans des polymères de grande diffusion n'est pas clôs. En effet, les mesures d'éco-toxicité à court terme des différents masterbatches commerciaux n'ont pas été publiées à l'heure actuelle (Lemaire, 2010). De plus, il existe un certain manque de recul au niveau de l'impact à long terme des résidus de dégradation de ces matériaux dans le sol, mais aussi sur les organismes vivants (d'ailleurs c'est également le cas pour les polyesters aliphatiques...). De plus, même si la dose d'irradiation UV (ou de dégradation thermique) nécessaire au déclenchement de la dégradation de ces matériaux est quantifiable, des doutes persistent concernant l'évolution de cette dégradation, en cas d'enfouissement (cas des films de paillages).

En termes d'application « dégradable », les polyesters aliphatiques compostables sont actuellement supérieurs aux polyoléfines oxo-dégradables dans la mesure où ces dernières ne sont applicables qu'aux films et non aux pièces massiques (aucune norme de compostabilité n'existe à l'heure actuelle pour les pièces massiques à base de polyesters aliphatiques ...). Par ailleurs, il faut savoir qu'aucune norme ne précise à l'heure actuelle les conditions d'utilisation, de récupération, de compostage ou d'enfouissement des matériaux oxo-dégradables.

A notre connaissance, aucune étude n'a évalué l'incorporation d'additifs d'oxydation dans des polyesters aliphatiques tels que le PLA. Cependant, plusieurs auteurs étudient l'effet d'un photo-sensibilisant, le TMPD (N,N,N',N''-tetramethyl-p-phenylenediamine) (*Tsuji, 2005; Sakai, 2001*). Tsuji et al. (*Tsuji, 2005*) étudient des mélanges à base de PLA avec différents taux d'incorporation de TMPD. La cinétique de dégradation du PLA est directement fonction du taux d'incorporation de cet additif. Aucune mesure de biodégradabilité n'a cependant été réalisée par la suite.

Ainsi, l'étude de mélanges à base de polyesters et de catalyseurs d'oxydation peut présenter un intérêt à la fois sur le plan fondamental et sur l'aspect applicatif. L'objectif étant de permettre l'augmentation de la fragmentation des polyesters avant l'étape de bio-assimilation durant la biodégradation en fin de vie. En comparaison à l'approche qui consiste à additiver les polyoléfines pour tenter de les rendre biodégradables, cette approche présente l'avantage que l'éco-toxicité à court terme des produits de dégradation des polyesters aliphatiques est bien connue.

III.4. Conclusion

Cette étude de la littérature des modes de dégradation des polymères et plus précisément de celle des polyesters aliphatiques a mis en avant les principales limitations actuelles de ces matériaux : leur fragilité, leur tenue à l'eau et le contrôle de leur fragmentation. Concernant les vieillissements UV, cette étude met en avant que certains mécanismes réactionnels ne sont pas encore bien déterminés et qu'il est envisageable de catalyser la fragmentation par oxydation de ces matériaux. La principale voie d'étude choisie est celle des mélanges polymères, par opposition aux mélanges plastifiés dont la tenue au vieillissement n'est pas idéale. Les propriétés mécaniques et la microstructure de ces mélanges est ensuite étudiée. Par la suite leur durabilité est évaluée lors de divers tests de vieillissements climatiques, et caractérisée à l'aide du suivi des propriétés mécaniques, des masses molaires moyennes, de la prise en eau et de la microstructure. A cet effet, les vieillissements hygrothermiques sont retenus pour leur représentativité. Enfin, la catalyse de la fragmentation est évaluée à l'aide de tests de photo-vieillissement accélérés. Sur base de cette étude, les chapitres 4 et 5 s'intéressent à la résistance à l'hydrolyse et à l'oxydation de mélanges à base de PLA. De plus, la catalyse de la fragmentation est également étudiée grâce à l'incorporation de catalyseurs spécifiques, dans le chapitre 5.

IV. Conclusion

Cette partie bibliographique a permis de présenter l'ensemble des polymères biodégradables et d'identifier un certain nombre de propriétés et de caractéristiques du PLA en soulignant ses limitations et les voies d'améliorations possibles. La recherche d'un fort module d'Young combinée à une résilience élevée, implique de s'intéresser en priorité aux mélanges de polymères ainsi qu'au renforcement du PLA par des modifiants à l'impact. La présentation de l'ensemble des bioplastiques a permis de mettre en évidence les principaux polymères disponibles commercialement à l'heure actuelle ainsi que leurs propriétés respectives. La piste des mélanges polymères semble être la plus prometteuse pour l'amélioration de la résilience du PLA, tout en assurant de faibles pertes en module d'Young.

La littérature concernant l'hydrolyse des polyesters suggère que des mélanges compatibilisés ou réticulés peuvent avoir des tenues au vieillissement hydrolytique plus importantes. En revanche, les études concernant la variation de la biodégradabilité des polyesters montrent que ce sont les mélanges présentant les plus grandes mobilités de chaînes qui sont susceptibles d'être les plus biodégradables. Par ailleurs, l'aspect du contrôle de la biodégradabilité des polyesters aliphatiques, tels que le PLA, par l'incorporation de catalyseurs d'oxydation (photo-sensibilisants, thermo-sensibilisants ...) semble une voie d'étude intéressante et innovante. De plus, à l'heure actuelle, les mécanismes de photo-vieillissement du PLA ne sont pas complètement identifiés.

Sur base de cette étude bibliographique, nos travaux se sont structurés de la façon suivante. L'amélioration de la résilience des matrices à base de PLA en comparant l'effet de l'incorporation de modifiants à l'impact à celui de polyesters aliphatiques biodégradables de faible module d'Young, a été réalisée dans le chapitre 3. L'étude des interactions des mélanges vierges, ainsi que la compatibilisation de certains d'entre eux, sont abordées. Le chapitre 4 caractérise la résistance au vieillissement hygrothermique des mélanges, identifiés dans le chapitre 3 et qui présentent les meilleures propriétés mécaniques. Enfin, L'étude de l'amélioration et du contrôle de la phase de fragmentation du PLA, mélangé avec un modifiant à l'impact et un agent de polycondensation, est discutée dans le chapitre 5.