

Les polymères biodégradables

II.1. Le contexte des biomatériaux

Le développement de nouveaux grades de polyesters s'inscrit dans celui des « bio-polymères » et plus généralement des « bio-matériaux ». Le terme bio-polymère englobe aujourd'hui à la fois des polymères « issus de ressources renouvelables » et des polymères dits « biodégradables ». Le premier aspect est défini par une norme (*ASTM, 2005*). Cette dernière est basée sur une méthode de mesure du taux de carbone issu de la biomasse. Les termes « biosourcé », ou « issu de ressources naturelles », ou encore « issu de ressources renouvelables » s'appliquent aux polymères dont la majorité des constituants proviennent de la biomasse. La source peut être végétale ou animale. Ce terme s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA). Il ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Les matériaux issus de ressources renouvelables ont été étudiés de façon intensive ces 20 dernières années, et ce pour deux raisons. Tout d'abord la prise de conscience générale de l'épuisement des stocks de pétrole, dont sont issus la majorité des plastiques de commodité, a motivé la recherche de sources alternatives pour ces matériaux. Par ailleurs, les attentes de la société moderne vis-à-vis des matériaux plastiques ont évolué face aux problèmes environnementaux que posent ces composés (notamment la gestion des déchets).

En l'espace de quelques dizaines d'années, l'abondance du pétrole alliée à la relative inertie chimique des produits qui en sont issus, a été désastreuse pour le développement des polymères naturels. Cependant ces matériaux sont de nouveau étudiés avec intérêt tant pour l'amélioration de leur propriétés que pour l'amélioration de leur impact écologique. Le terme « biodégradable » doit être défini. Dans un premier temps, on peut retenir qu'un polymère biodégradable est un polymère dans lequel la dégradation est, au moins partiellement, gouvernée par un système biologique (*Amass, 1998*). Cette définition est toutefois ambiguë. En effet, elle ne pose pas d'échelle de temps, et pourrait donc correspondre à tous les polymères existants, puisque ces derniers vieillissent et s'oxydent. De plus, l'étape de bio-assimilation, qui consiste en l'absorption des produits de dégradation par les microorganismes, n'est pas abordée. Dans le cadre de cette étude, un seul aspect de la biodégradation est évoqué : il s'agit de la « compostabilité ». Pour ce faire, nous nous référons à la norme européenne actuellement en vigueur définissant la compostabilité (*EN-13432, 2000*). Cette dernière assure que les produits soient biodégradables, qu'ils se désintègrent à 65 °C et 100 % d'humidité relative et qu'ils n'aient pas d'effets négatifs sur le processus de transformation et sur la composition finale d'un compost (par exemple effet écotoxicologique à court terme). D'autre part, cette norme donne des exigences sur les constituants (fluor, métaux lourds ...) et standardise des méthodes de test. Cette norme n'est cependant applicable qu'aux emballages à l'heure actuelle.

De plus, il faut noter que le terme compostable n'implique en rien que des matériaux soient "bio-dégradables" dans la nature (c'est-à-dire qu'ils puissent disparaître en étant simplement enterrés par exemple). En effet, pour qu'un matériau se composte, des températures élevées (60-70 °C), une forte hygrométrie (50-90 %) et des concentrations importantes en microorganismes, sont nécessaires. Or ces conditions sont extrêmement rares dans la nature. Ainsi, une filière de récupération appropriée devrait être mise en place afin que ces matériaux puissent être recyclés ou traités dans des composteurs industriels.

Le PLA, qui est au centre de cette étude, présente les deux aspects développés ci-dessus, puisqu'il est issu de ressources renouvelables mais également compostable. De plus, il faut noter que les polyesters aliphatiques, ont, de façon générale, un fort potentiel de développement devant eux (*Amass, 1998*). Il est ainsi permis d'imaginer la substitution à court terme de résines polymères classiques par ces nouveaux matériaux. Cependant, à l'heure actuelle, les propriétés mécaniques, la résistance au vieillissement

et la tenue à l'eau du PLA nécessitent d'être améliorées pour répondre aux besoins des principaux marchés industriels. Cette étude se propose d'atteindre cet objectif par le mélange ou par additivation.

Dans la suite, les polyesters aliphatiques sont présentés au sein d'une description non exhaustive des principaux matériaux biodégradables. Deux grandes familles de polymères biodégradables sont ensuite décrites : les polymères issus du pétrole et les polymères issus de ressources renouvelables dans lesquelles plusieurs sous-familles sont distinguées.

Un certain nombre de polymères ne sont cependant pas décrits, dans un souci de concision. Ainsi, les mélanges polymères synthétiques/bio-polymères ou encore les familles émergentes de polymères bio-sourcés non biodégradables tels que certains types de polyoléfines ou les polyamides sont exclus de cet état de l'art.

Dans la suite le concept de biodégradation est développé et les mécanismes impliqués dans les processus de biodégradation sont brièvement décrits. De plus, les différents labels et normes utilisés, notamment pour le compostage, sont énumérés.

II.2. La biodégradation des polymères

II.2.1. Introduction

Selon le Comité Européen de Normalisation (CEN), le terme **dégradation** rassemble les caractéristiques suivantes « Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée ». La notion de **biodégradation** est elle un peu plus précise, et est définie comme étant « un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entraînant un changement significatif dans la structure chimique du matériau ».

Cependant, la définition de la biodégradation selon la norme EN 13-432 précise que ce processus doit nécessairement contenir trois étapes fondamentales successives et/ou concomitantes qui sont la fragmentation, la bio-assimilation et la minéralisation. La **fragmentation** du matériau correspond à des observations et des mesures physico-chimiques. En effet, le matériau se désagrège peu à peu sous l'effet de la diminution de la longueur des chaînes. Cette dégradation peut être issue principalement de deux phénomènes : l'hydrolyse ou l'oxydation. Notons qu'il est communément admis que la

désintégration correspond à une fracture du matériau en petits fragments dont environ 90% en masse a une granulométrie inférieure à 2 mm (*EN-13432, 2000*). **La bio-assimilation** des produits est plus complexe dans la mesure où elle fait intervenir des organismes vivants. Des micro-organismes (faune et/ou flore), utilisent le matériau fragmenté comme nutriment et l'incorporent par voies métaboliques. Dans cette étape, il a été montré que les produits de dégradation des polymères devaient être suffisamment fonctionnalisés et de faible masse moléculaire pour pouvoir être assimilés par ces organismes spécifiques (*Müller, 2004*). **La minéralisation**, correspond à la transformation des composés assimilés par des micro-organismes. Selon les conditions de minéralisation, les produits obtenus diffèrent. On obtient de l'eau et du dioxyde de carbone dans des conditions aérobies alors que des conditions anaérobies conduisent à de l'eau et du méthane.

En résumé la « biodégradabilité » se définit comme l'aptitude d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne. Ceci transforme progressivement sa structure pour aboutir finalement à une conversion en CO₂ et/ou CH₄, H₂O, chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse (*Calmon-Decriaud, 1998; Lenz, 1993*).

Il faut cependant remarquer l'absence de deux notions dans cette définition : d'une part, **la durée** propre à chacune de ces étapes et d'autre part **l'écotoxicité** des produits de dégradation obtenus. Ces deux éléments sont pris en compte uniquement par les normes qui standardisent les conditions de traitement de fin de vie des plastiques. Concernant l'aspect de la cinétique de biodégradation, la référence, généralement considérée, est le temps de biodégradation de la cellulose (un grade synthétique). Dans la suite, les principaux facteurs affectant l'étape de biodégradation sont listés.

II.2.2. Effets de la structure chimique des polymères et mécanismes mis en jeu

De nombreux polymères d'origine naturelle (cellulose, protéines, ...) sont généralement dégradés par hydrolyse biologique, puis par oxydation biologique dans une deuxième étape. La biodégradabilité de certains polymères synthétiques trouve son origine dans les mêmes mécanismes. La grande majorité des catalyses enzymatiques se produit en milieu aqueux. En effet, ces polymères contiennent des groupements polaires, donc solubles dans l'eau, qui sont hydrolysables. Ces groupements polaires

font soit initialement partie de la structure chimique du polymère, soit ils sont issus de la dégradation de ce dernier (acides, hydroxydes ...). Par exemple, les liaisons esters, urées, amides et uréthanes sont susceptibles d'être biodégradées par les microorganismes et par hydrolyse enzymatique (Müller, 2004). Dans le cas des polyesters aliphatiques synthétiques, la structure chimique présente de nombreux groupements hydrolysables (Müller, 2004). Dans le cas des produits de dégradation de films de polyoléfines, plusieurs études suggèrent qu'un prétraitement oxydatif favorise la dégradation (Bonhomme, 2003). L'assimilation des produits d'oxydation par les micro-organismes devient alors possible en raison de l'apparition de courtes chaînes polaires (Albertsson, 1987). Pour un polyéthylène thermo oxydé, un taux de 60% de dégradation au bout de 180 jours peut-être être atteint (Jakubowicz, 2003). De plus, dans ces conditions de vieillissement, le polyéthylène présente une étape de minéralisation (formation d'eau et de dioxyde de carbone). Cependant, d'autres auteurs démontrent que de telles valeurs de biodégradation ne peuvent être atteintes en conditions réelles de vieillissement. Ils remettent ainsi en cause l'utilisation de chambre de vieillissement accéléré (Feuilloley, 2005).

La dégradation biotique du PLA a été très largement traitée dans la littérature (Zhang, 2004; Södergard, 2002; Amass, 1998). La biodégradation des polymères et copolymères à base d'acide lactique pour des applications médicales (implants chirurgicaux) ont été étudiées in vivo et in vitro (Ramakrishna, 2001) et dans divers systèmes biologiques (Ramakrishna, 2001). Les études in-vitro ont particulièrement insisté sur l'effet du pH afin de pouvoir prévoir les temps de vies in-vivo de matériaux à base de PLA (Auras, 1998). Des enzymes telles la protéinase K, ou la pronase, ont été testées in vivo pour hydrolyser le PLA, bien que ces dernières ne puissent diffuser dans les parties cristallines pour les attaquer. Peu de dégradation enzymatique se produit au début du processus d'hydrolyse, puis des cavités formées par fragmentation permettent de rendre accessible l'ensemble des phases aux enzymes (Ramakrishna, 2001). En compostage le PLA se dégrade selon un mécanisme en plusieurs étapes (Figure I.1) faisant intervenir différents mécanismes (Auras, 1998). Tout d'abord on distingue l'étape de fragmentation majoritairement assurée par l'hydrolyse abiotique (c'est-à-dire en l'absence de tout micro-organisme): les coupures aléatoires de chaînes conduisent à une réduction de la masse molaire. Puis, les oligomères diffusent à l'extérieur de la matrice de PLA et sont attaqués par les micro-organismes (mécanisme biotique). La

biodégradation de ces micro-organismes produit du CO₂, de l'eau et enrichi l'humus (par minéralisation) (Hakkarainen, 2000).

La mobilité des chaînes de polymère est susceptible de permettre une meilleure interaction aux sites actifs des enzymes et donc une biodégradabilité accrue (Martens, 2003). Ainsi, un polymère hautement enchevêtré, ou présentant une forte cohésion interne (polyamide, polymères incorporant de nombreux groupements aromatiques ...) présente une très faible cinétique de biodégradation.

Par ailleurs, la stéréochimie peut également influencer sur les phénomènes catalysés biologiquement. Dans le cas du PLA, une étude a démontré que le protéinase K (très répandue) a une préférence selon les types d'unités lactide d'un copolymère P(DcoL)LA. Les enchaînements LL ayant une sensibilité plus importante que les enchaînements LD (ou DL) eux-mêmes plus sensibles que les enchaînements DD (Li, 2000; Li, 2001).

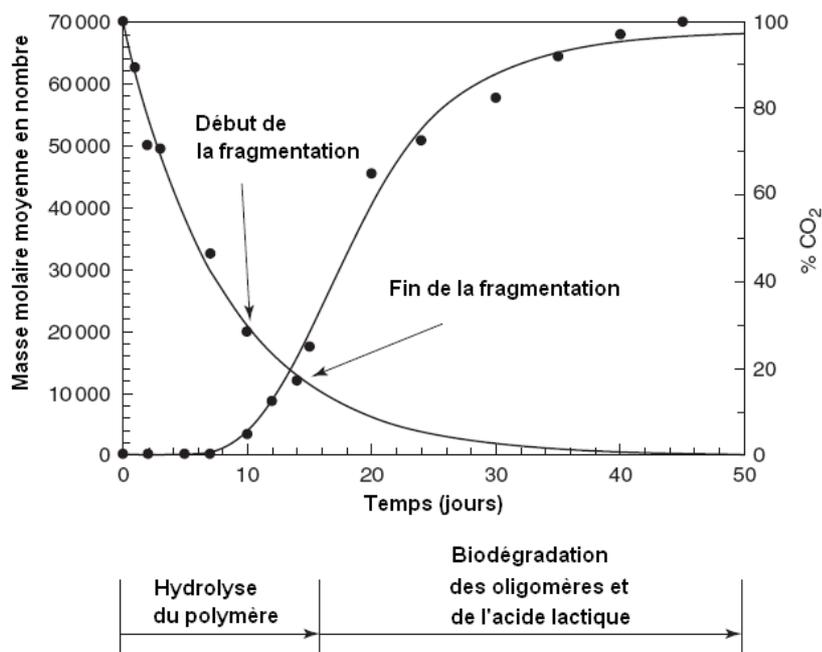


Figure I.1: Suivi de la dégradation abiotique et biotique d'un PLA durant un processus de compostage (Hartmann, 1998)

II.2.3. Les normes de biodégradation en vigueur

Il est nécessaire de mettre à disposition des plasturgistes de nouvelles normes sur la réelle biodégradabilité et l'écotoxicité des produits mis en circulation. En effet, le nombre de polymères pouvant être altérés par des vieillissements abiotiques ou

biotiques est croissant. La connaissance de leur réelle assimilation par des micro-organismes, ainsi que l'écotoxicité à long terme de leurs produits de dégradation sont nécessaires.

La norme la plus utilisée à l'heure actuelle est la norme NF EN 13432:2000 qui donne les exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation. Cette norme a été acceptée par décision de la commission européenne (2001/524/CE) et publiée au journal officiel de la communauté européenne. Il est à noter que les matériaux et constituants d'emballages d'origine naturelle qui n'ont pas été modifiés par des méthodes chimiques, tels que les ligno-cellulosiques, amidons ou autres sont reconnus comme biodégradables sans avoir besoin d'être soumis aux essais prévus par la norme (en fait ces derniers ne suivent pas un mécanisme de biodégradation rapide comme les polyesters aliphatiques). Ils doivent cependant être caractérisés chimiquement (identification des constituants, teneur en métaux lourds, en carbone organique, en solides secs, en solides volatiles...) et être conformes aux critères de désintégration et de qualité du compost, notamment en terme d'écotoxicité des résidus.

La norme Européenne EN 13-432 (*EN 13-432, 2000*) définit les critères à remplir pour qu'un matériau soit « compostable ». Notons que cette norme est très utilisée à l'heure actuelle mais qu'elle se limite uniquement aux films plastiques et qu'elle ne détermine l'aptitude, pour des matériaux en fin de vie, à être compostés seulement dans des conditions industrielles, et non dans des composteurs individuels. La norme EN 13-432 qui est brièvement condensée dans la suite, s'appuie sur d'autres normes préexistantes, également présentées. La norme EN 13-432 s'articule en cinq points : **la caractérisation** des composants constituant le matériau, **la fragmentation** des matériaux (dont 90% doivent atteindre une taille inférieure à 2 mm de diamètre), **la biodégradabilité ultime** des échantillons broillés (mesure de l'émission de CO₂, nécessité d'atteindre 90% CO₂ théorique en six mois), **l'écotoxicité à court terme** (sur vers de terre et plantes vertes) et enfin **la reconnaissance** du produit final comme compost valorisable.

Les tests de biodégradabilité et d'écotoxicité sont presque tous encadrés par des normes qui peuvent être internationales (ISO), européennes (EN), américaines (ASTM) ou Françaises (par ex NF, NBN, ...). De telles normes sont indispensables afin de « mettre de l'ordre » dans l'utilisation abusive du terme biodégradable à des fins

publicitaires. De plus, la mise en place de ces procédures permet d'assurer une homogénéité et une comparabilité des résultats obtenus. Elles permettent également de garantir que les nouveaux matériaux mis sur les marchés répondent à des critères écotoxicologiques notamment, qu'elle que soit leur provenance. Les normes concernant la biodégradation les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles aux quelles la norme Européenne EN 13-432 fait référence. Il s'agit des normes ISO 846 : 1997, ISO 14855 : 1999, ISO 14852 : 1999 et NF-U52-001.

La norme ISO 846 : 1997 intitulée « Plastiques – Evaluation de l'action des micro-organismes » (*ISO, 1997*) précise les méthodes à utiliser pour déterminer la détérioration des plastiques exposés à l'action de champignons et de bactéries. Ce document ne détermine pas la biodégradabilité de ces matériaux mais précise des conditions standards (température et humidité) d'exposition à des souches fongiques et bactériennes. La mesure de la dégradation des matériaux est ensuite réalisée par examen visuel, variation de masse ou d'autres propriétés physiques.

La norme ISO 14855 : 1999, intitulée « Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime et de la désintégration des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré » (*ISO, 1999*) prescrit deux méthodes d'évaluation de la biodégradabilité. D'une part, cette norme précise la biodégradabilité aérobie ultime des plastiques à partir de composés organiques (en conditions contrôlées de compostage c'est-à-dire de la nature de l'inoculum, de température, d'humidité et d'aération) et, d'autre part elle précise également la mesure de la désintégration de l'échantillon en fin de l'essai. L'avantage de cette méthode est de représenter au mieux des conditions de compostage industrielles (aérobies). Cette méthode est basée sur la mesure du CO₂ libéré lors de l'étape de biodégradation ultime.

La norme ISO 14852 : 2004 intitulée « Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux – Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré » (*ISO, 2004*) décrit l'évaluation du taux de biodégradabilité aérobie de matériaux plastiques (additivés). Cette méthode est également basée sur la mesure du CO₂ libéré lors de l'étape de biodégradation ultime. Les conditions sont également contrôlées, tout comme dans la norme précédente, mais il s'agit d'un milieu qui n'est pas naturel, où un inoculum issu de boues activées est exposé au matériau dans

des conditions de laboratoire. La méthode permet d'affiner l'évaluation de la biodégradabilité par le calcul d'un bilan de carbone.

La norme NF U52-001 intitulée « Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture : produits de paillage. Exigences et méthodes d'essai » liste les exigences que doivent remplir des matériaux biodégradables afin de pouvoir être appliqués comme films de paillage (non tissés...). Une classification en fonction des durées de vie des matériaux dans les sols est réalisée, ainsi que les méthodes à mettre en œuvre pour y parvenir. Il faut noter que ces matériaux sont destinés à être incorporés dans les sols ou à être compostés, après utilisation.

II.3. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles

Il existe un certain nombre de polymères biodégradables qui sont obtenus à partir du pétrole. On dit alors que la source de carbone de ces matériaux est d'origine fossile, par distinction avec les polymères naturels dont on dit qu'ils sont issus de ressources renouvelables. De nombreuses études ont étudié la biodégradation de tels matériaux et ont mis en évidence l'existence d'une relation entre leur structure chimique et l'origine de cette biodégradation, propriété dont on croyait initialement qu'elle était réservée à certains matériaux naturels (*Hirosmatsu, 2000*). Ces études ont démontré que la biodégradation de ces polymères synthétiques trouve son origine dans leurs structures chimiques qui se rapprochent de celles des matériaux naturels dont certaines populations microbiennes peuvent produire des enzymes capables de couper les chaînes polymères (*Steinbüchel, 1995*). Parmi ces matériaux, on distingue les polyéthers (type polyéthylène glycol), les polyuréthanes (eux même divisés en polyuréthane de type polyester et de type polyéther), les polyamides, les polyvinyliques (le polyvinyl- alcool qui est le seul polymère vinylique de haute masse moléculaire biodégradable (*Steinbüchel, 1995; Shimao, 2001*) et les polyesters (par exemple, le poly- ϵ -caprolactone et le polybutylène-succinate, ou le poly-butylène-adipate-téréphtalate...).

Notons que divers additifs ont été mis au point pour rendre biodégradables des polymères de grande diffusion, ou parfois simplement augmenter cette biodégradabilité. Pour le PVC, sa biodégradation, a été observée dans le cas de la plastification à l'aide d'esters d'acides organiques (tels que des phtalates) (*Noh, 2008; Whitney, 1996; Webb, 2000*). Il faut souligner que certaines études ont permis d'observer une croissance

microbienne sur des oligomères à base de polymères vinyliques tels que le polystyrène (*Nakamiya, 1997*), le polybutadiène ou le polyacrylate (*Steinbüchel, 1995*).

Par ailleurs, la principale famille de polymères biodégradables issus du pétrole est celle des polyesters synthétiques biodégradables. On peut distinguer ceux dont la structure chimique est principalement constituée de groupements aliphatiques et ceux dont la structure est partiellement composée de groupements aromatiques et de groupements aliphatiques. Les polyesters aliphatiques renferment des liaisons qui peuvent être hydrolysées par des micro-organismes (*Kim, 2003*). On distingue par exemple, le poly- ϵ -caprolactone (P ϵ CL) qui est entièrement issue du pétrole mais biodégradable (*Shimao, 2001*), ainsi que le PEA ou le PBS dont le développement est d'actualité.

II.3.1. Le poly- ϵ -caprolactone (P ϵ CL)

Le poly- ϵ -caprolactone est un polyester aliphatique formé par polymérisation par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone à partir d'un alcool (ou un diol) en présence d'un catalyseur. Plusieurs fournisseurs existent tels que Pertsorp ou Union Carbide Corp. Il faut noter que ce polymère est issu de ressources pétrolières mais répond à de nombreux standard de biodégradabilité.

La structure chimique de la P ϵ CL est très peu encombrée stériquement (Figure I.2). Cette dernière, caractérisée par l'enchaînement de cinq unités méthylène séparées par un groupement ester, confère une grande mobilité aux chaînes macromoléculaires. Ainsi, la température de transition vitreuse est très basse vers -60 °C. Le contrôle du processus de synthèse de la P ϵ CL permet d'obtenir des molécules d'une grande régularité, ce qui rend le polymère hautement cristallisable. Les parties cristallines permettent le renforcement du polymère et la tenue de ses propriétés mécaniques. Le point de fusion est nettement au-dessus de la température ambiante vers 60 °C.

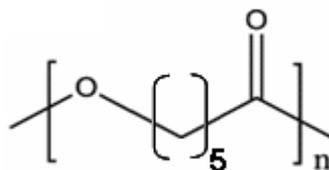


Figure I.2: Structure chimique de la P ϵ CL

La faible température de transition vitreuse de la P ϵ CL lui a valu d'être mélangée à de nombreux polymères (*Eastmond, 2000*). De plus, nombre de polymères présentent une certaine miscibilité ou une certaine compatibilité en mélange avec la P ϵ CL, bien que ces mélanges ne soient pas à l'équilibre thermodynamique. La miscibilité est principalement observée dans le cas d'oligomères présentant des interactions dipolaires (*Eastmond, 2000*) avec la P ϵ CL (Polychlorure de vinyle par exemple) alors que pour les molécules de hautes masses molaires, la formation in-situ d'agents de compatibilisation explique les cas où une certaine compatibilité est observée (poly-butylène-téréphtalate, polycarbonate) (*Eastmond, 2000*).

II.3.2. Le poly-butylène-succinate (PBS)

Récemment, un nouveau type de polyester aliphatique biodégradable a été commercialisé : le poly-butylène-succinate ou PBS (Figure I.3). Ce dernier est obtenu par la polycondensation de deux monomères di-fonctionnels : le butanediol et l'acide succinique en présence de catalyseurs. Plusieurs fournisseurs existent, les principaux étant Showa High Polymers, Mitsubishi et Xinfu Pharma. Il faut savoir que ce polymère est issu de ressources pétrolières mais est pressenti pour être disponible, dans les années à venir, à base de ressources renouvelables. En effet, l'acide succinique peut être obtenu par fermentation de matières organiques. Une autre particularité est que les deux monomères peuvent avoir la même origine. En effet, le butanediol peut être obtenu par réduction de l'acide succinique. Cependant, à l'heure actuelle ce processus n'est pas encore viable industriellement, laissant présager que les premiers grades disponibles sur le marché ne seront que partiellement bio-sourcés (*Shen, 2005; Shen, 2009*). Le fait que ce polyester soit obtenu par polycondensation suggère qu'il est difficile d'obtenir de hauts taux de conversion. L'utilisation d'allongeurs de chaînes de types iso-cyanates par post-polymérisation est donc nécessaire. Dans le cas du grade commercialisé par Mitsubishi, il semblerait qu'aucun isocyanate ne soit utilisé. Par ailleurs, le grade de la société Mitsubishi contient également une faible quantité de lactate (3 % en mol) (*Yokohara, 2008*).

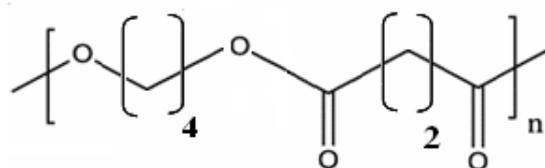


Figure I.3: Structure chimique du PBS

La biodégradation du PBS conduit à l'obtention de ces monomères le butanediol et l'acide succinique (*Anderson, 2004*). Ces produits de dégradation sont connus pour leur biodégradabilité et leur rapide hydrolyse en conditions d'humidité et de températures douces.

II.4. Les polymères biodégradables d'origine renouvelable

Les polymères naturels englobent les polymères issus directement de bactéries ainsi que ceux réalisés par synthèse chimique à base de monomères le plus souvent extraits d'organismes naturels (amidon fermenté issu de plantes ...). Les polymères issus d'organismes naturels sont, soit synthétisés au cours de la croissance de plantes, soit produit afin de servir de stockage d'énergie par des micro-organismes tels que des bactéries, levure ou des champignons.

II.4.1. Les polymères issus de plantes

On distingue plusieurs familles de polymères biodégradables naturels issus de plantes :

- Les polysaccharides (tels que l'amidon, la cellulose, la chitine et le chitosane)
- Les protéines
- Les polydiènes

Afin de moduler leurs propriétés, la plupart de ces composés sont modifiés ou additivés chimiquement afin d'augmenter leurs propriétés. Par exemple, l'amidon et certaines protéines permettent d'obtenir directement des matières plastiques, alors que la cellulose, ainsi que les extraits d'algues, sont utilisables comme additifs. En outre, la chitine et le chitosane sont utilisés dans le secteur médical, des textiles, de la papeterie et celui du traitement des métaux lourds (*Badot, 2009*). Ces matériaux ont en commun de présenter des structures chimiques pouvant se prêter à des attaques enzymatiques telles que l'hydrolyse et/ou de la dégradation oxydante. Dans la majorité des cas, ces deux types de dégradation sont rendues possibles par la structure chimique des matériaux qui contient des hétéroatomes (azote, oxygène ou soufre) qui perturbent la structure carbonée principale et présentent ainsi tout autant de points de clivage (*Timmins, 1994; Müller, 2004*).

Les polysaccharides correspondent à la famille de polymères naturels la plus importante en tonnage, et englobe l'amidon et la cellulose. Il faut savoir que l'amidon a pour principale origine les plantes supérieures telles les pommes de terre, la betterave ou les céréales par exemple, dans lesquelles l'amidon assure le rôle de réserve d'énergétique. Remarquons que l'amidon est constitué d'unités de glycopyranoses reliées par des liaisons osidiques de différents types donnant l'amylose et l'amylopectine qui sont deux principaux constituants.

La cellulose est synthétisée par des végétaux tels que le lin, le coton ou le bois et correspond à une répétition de glucose et de liaisons osidiques. Elle est également appliquée comme renfort dans certains types de matrices, ou modifiée chimiquement afin de pouvoir être mise en forme (comme par exemple dans l'industrie papetière) (*Dufresne, 2008*).

La chitine et le chitosane. La chitine est le deuxième polymère le plus produit dans le monde vivant derrière la cellulose. Elle est issue du squelette de crustacés ou de céphalopodes (calamars...) ou encore de la paroi des champignons (*Kumar, 2000*). On estime que 75 000 t/an de chitine pourraient être fournies par les captures de crustacés à l'échelle mondiale. Le chitosane est produit par désacétylation chimique (en milieu alcalin) ou enzymatique de la chitine. La frontière entre chitosane et chitine correspond à un taux de modification de 50% : en deçà le composé est nommé chitosane, au-delà, chitine. La chitine est généralement bien supportée par les tissus biologiques et est donc utilisé en cosmétique ou dans le traitement des brûlures. En chirurgie, il est utilisé pour les fils chirurgicaux en raison de sa résistance et de sa flexibilité. La chitine est également utilisée pour filtrer les eaux usées : elle forme des chaînes ionisables qui permettent de fixer les éléments organiques en suspension. Elle est aussi insérée dans l'alimentation industrielle (fabrication de jus). Enfin, le chitosane trouve également des applications dans le domaine de l'industrie papetière et dans le traitement des eaux (*Ryachi, 1998*).

Les protéines et les polypeptides correspondent à une autre famille de polymères issus de plantes (soja, maïs, blé, coton). Il s'agit entre autres de la gélatine, du collagène, de la zéine, de la caséine ou du gluten. Ces polymères sont à base d'acides aminés reliés par des liaisons peptidiques. Leurs principales applications se situent au niveau des emballages et des films plastiques réalisés par extrusion ou moulage (*Steinbüchel, 1995*).

La famille **des polydiènes** est principalement représentée par le caoutchouc naturel (ou polyisoprène) principalement obtenu à partir de l'hévéa mais également de certaines plantes. Ce dernier est faiblement biodégradable, mais est susceptible de subir des modifications chimiques sous l'action de certains micro-organismes spécifiques (*Heisey, 1995; Jendrossek, 1997; Linos, 2000; Bereka, 2000*). Ses principales applications sont la cosmétique et l'agro-alimentaire.

II.4.2. Les polymères issus de microorganismes : les polyesters aliphatiques de type polyhydroxyalkanoates

Dans la nature, un groupe spécial de polyesters aliphatiques est conçu par une grande diversité de micro-organismes capables de stocker du carbone (en guise de source d'énergie) au cours de leur processus de survie. Il s'agit de polyhydroxyalkanoates PHA (Figure I.4) (*Steinbüchel, 1995; Tirell 1996, Shima, 2001*), polyesters composés de diverses unités monomères hydroxyalkanoates dont plus d'une centaine a été recensée à ce jour (*Steinbüchel, 1995*). La polymérisation a lieu lors de ce stockage : ces polymères servent de réserve énergétique lorsque, en excès de source de carbone, des conditions de « stress » nutritif apparaissent pour certains éléments tels que l'azote, le soufre, le phosphore, le magnésium ou plus rarement, de « stress » dû à un agent toxique. L'un de ces polyesters, le PHB a été cité dans la littérature dès 1901 alors que des études détaillées ont été réalisées sur lui vers 1925 (*Lu, 2006*) (notamment par le Lemoigne).

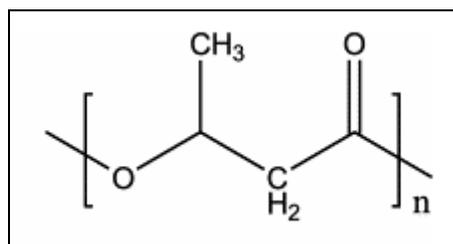


Figure I.4: Structure du PHB

Durant trente années et jusqu'à il y a peu, le PHB a été étudié comme une curiosité académique, même si la crise pétrolière de 1970 a catalysé son étude et plus récemment sa commercialisation. Le problème de la fragilité du PHB a été solutionné par la réalisation de copolymères de ce dernier (selon le même processus) avec du valérate pour donner du PHBV. Ces matériaux ont, tout d'abord, été commercialisés par

la société ICI. ICI avait développé une unité pilote dans les années 80 mais l'intérêt d'un tel projet disparu lorsqu'il apparut complexe de concurrencer les propriétés du polypropylène. Monsanto, qui commercialisait depuis 1996 un copolymère PHBV sur la base des brevets d'ICI, revends ses droits à l'entreprise Metabolix en 2001 et stoppa son activité de fermentation en 2004. En 2005 Metabolix a été récompensé à plusieurs reprises pour le développement et la commercialisation d'une méthode économiquement viable de production des PHA. En parallèle, de nouvelles techniques de synthèse de ces PHA sont en cours de développement à l'heure actuelle, l'entreprise Micromidas a commencé à produire du PHB à partir de bactéries issues de centrales de retraitement d'eaux usées. Cette dernière innovation pour leur obtention laisse entrevoir de réels intérêts écologiques. De nos jours, plus de 100 types de PHA sont répertoriés dans la littérature (Figure I.5). Pourtant le principal verrou au développement économique du plus connu d'entre eux, le PHBV, reste son prix et sa faible tenue en température.

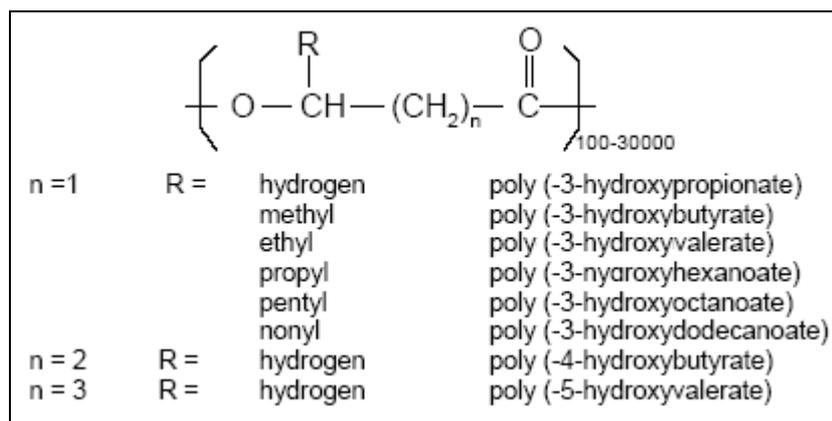


Figure I.5: Principaux poly-hydroxy-alkanoates PHA (Shilpi, 2005)

II.4.3. Les polymères polymérisés chimiquement issus de monomères naturels

On distingue trois types de matériaux dans cette famille :

- Les polypeptides synthétiques
- Les polysaccharides modifiés
- Les polyesters aliphatiques biodégradables issus de ressources renouvelables et polymérisés par voie chimique

Notons, en guise d'introduction, que si ces matériaux sont tous intrinsèquement biodégradables, il se peut que les modifications chimiques qu'ils subissent les conduisent à devenir significativement moins biodégradables (*Quynh, 2007*).

Les polypeptides synthétiques sont produits par polymérisation d'acides aminés naturels. On distingue le poly(acide aspartique), la polylysine, ainsi que d'autres copolymères. Ces matériaux ont notamment rendu possible la réalisation de films multicouches bioactifs (*Okamura, 2002, Avranitoyannis, 1995*) pour applications médicales.

La famille **des polysaccharides modifiés** correspond principalement à de la cellulose modifiée chimiquement afin d'être polymérisée ainsi qu'à des chitosanes ou de la chitine acétylée. Concernant la cellulose modifiée, il est possible de former l'acétate de cellulose qui peut être moulée ou injectée sous forme de films dont la biodégradation reste relativement lente (*Shanta 2000, Slater 2004*).

Parmi **les polyesters** issus de synthèses chimiques à base de ressources renouvelables, on retient le polylactide (PLA) (*Amass, 1998*) (Figure I.6) et le polyamide11 (*Amass, 1998*) qui sont disponibles commercialement. Cependant, de nombreux polyesters sont actuellement en cours de développement. Notons que certains polyesters actuellement issus du pétrole voient leur procédé de synthèse modifié afin de pouvoir être à base de ressources renouvelables, comme c'est le cas du PET, du PVC ou du polybutylène-succinate (PBS) (*Shen, 2005; Shen, 2009*). Le PLA se situe actuellement en première ligne de l'industrie des plastiques biodégradables. Il est issu de produits agricoles et est naturellement biodégradable. Le PLA n'est pas nouveau, mais il est toujours en cours de développement, en particulier en ce qui concerne ses techniques de production, sa sensibilité à l'eau et ses propriétés mécaniques (*Amass, 1998*).

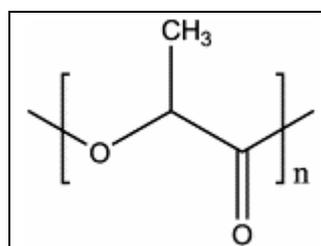


Figure I.6: Structure chimique du poly-lactide (PLA)

II.5. Conclusion

La biodégradation des polymères et en particulier celle des polyesters aliphatiques a été démontrée. La distinction entre biodégradabilité et compostabilité a été réalisée. Il est important, de se référer aux normes en vigueur pour mesurer les différents aspects englobés par le terme de compostabilité (cinétique de fragmentation, d'assimilation et détermination de l'éco-toxicité à court et long terme). De plus, le fait que la majorité des normes en vigueur ne s'appliquent qu'aux emballages, implique d'être vigilant sur leurs possibles évolutions/adaptations à des pièces massives.

Les différentes familles de polymères biodégradables ont également été présentées depuis les polymères biodégradables synthétiques jusqu'aux polymères biodégradables issus de ressources renouvelables. Le PLA est un polyester aliphatique biodégradable issu de ressources renouvelables et polymérisé par voie chimique dont les techniques de synthèses et les principales propriétés sont résumées dans la suite.

I. Le PLA

Le PLA est un polyesters aliphatique et peut être obtenu à partir de diverses ressources renouvelables telles que le maïs ou la betterave. L'amidon extrait de ces ressources est transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique, puis en acide lactique par fermentation. L'acide lactique obtenu sert de monomère à la polymérisation qui conduit au PLA.

L'un des arguments du PLA, en plus de sa bio-sourçabilité, est sa biodégradabilité qui, en conditions de compostage industrielles (65 °C et fort taux d'humidité relative) conduit in fine à du dioxyde de carbone et de l'eau. Le PLA est l'un des rares bio-polyesters aliphatiques disponible en quantités importantes. Ses propriétés mécaniques et thermiques ainsi que sa faible perméabilité aux gaz lui permettent de répondre aux cahiers des charges de diverses applications principalement dans le domaine du biomédical (*Schneider, 1972*). Plus récemment, le PLA a été utilisé sur d'autres marchés tels que celui des emballages et du textile, qui représentent des tonnages annuels importants. Cependant, il existe quelques limitations actuelles, telles que sa tenue à l'eau ou sa résilience qui restent améliorables afin d'assurer un plus large domaine d'application à ce polymère.

I.1. L'acide lactique

Si l'acide lactique est connu pour être à l'origine des crampes des sportifs, c'est parce qu'il peut être généralement produit par les muscles de tous les mammifères durant la glycogénolyse. De plus, l'acide lactique est impliqué dans le cycle de Krebs (processus ultime de dégradation de métabolites, donnant du dioxyde de carbone et de l'eau). Enfin il peut aussi être facilement préparé par la fermentation de dextrose de maïs, de mélasse, de fécule de pomme de terre, de betterave, (*Kaplan, 1998*), qui en sont les principales sources d'obtention industrielles. Aujourd'hui, la méthode de production la plus courante est la fermentation, dans laquelle des amidons de maïs sont convertis en acide lactique par fermentation bactérienne en utilisant des *Lactobacillus* (*Kaplan, 1998*).

L'acide lactique existe sous deux formes énantiomères l'acide-L-lactique et l'acide-D-lactique. Mais comme pour les acides lactiques biologiques, c'est la forme énantiomérique L qui est presque exclusivement obtenue (à plus de 99,5 %). Cependant, il est possible d'obtenir du D-acide lactique à partir de souches modifiées, le D-acide lactique est même disponible commercialement, mais son coup reste encore prohibitif.

I.2. Voies de synthèse chimique

Les premiers travaux réalisés sur la synthèse d'oligomères de PLA, réalisés par Pelouze, datent de 1845. Les premières macromolécules de PLA ont en revanche été obtenues vers 1932 (*Carothers, 1932*).

Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement. La plus ancienne méthode, consiste en **la polycondensation** directe d'acide lactique (Figure I.7). Les oligomères obtenus contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire). En revanche, la deuxième méthode disponible, **la polymérisation par ouverture de cycle du lactide**, permet d'obtenir un PLA obtenu par fermentation, contenant un fort taux d'acide-L-lactique (99,5% en fraction molaire).

Ces deux méthodes sont pourtant limitées. La synthèse par polycondensation nécessite d'atteindre des taux de conversion élevés supérieurs à 99 % pour pouvoir avoir des macromolécules ayant des propriétés mécaniques intéressantes. De plus, la pureté du monomère est souvent problématique pour cette synthèse (acide lactique

obtenu par fermentation, contenant de l'éthanol ou de l'acide acétique). Enfin, l'eau issue de la réaction de polycondensation entre une fonction acide et une fonction alcool, est susceptible de conduire à des réactions d'hydrolyse. Un procédé mis au point par Dean et Starck permet pourtant d'extraire l'eau du milieu réactionnel afin de réduire son influence néfaste (Kim, 2002) afin d'extraire l'eau du milieu réactionnel. Cependant, ce procédé est limité pour les forts taux de conversion, par la viscosité du milieu et ne permet pas non plus d'atteindre de très hautes masses molaires. La société Mitsui Toatsu Chemicals a breveté un procédé de distillation azéotropique permettant d'enlever l'eau au cours de l'étape d'estérification, et ainsi d'atteindre de hautes masses molaires (Enomoto, 1994). Quoiqu'il en soit, une réaction parasite reste possible, lors de la réaction de polycondensation, il s'agit d'une réaction secondaire de dépolymérisation (réaction inverse), où des groupements esters conduisent à des acides et des alcools. Cette réaction conduit à l'obtention d'un lactide (di-mère d'acide lactique).

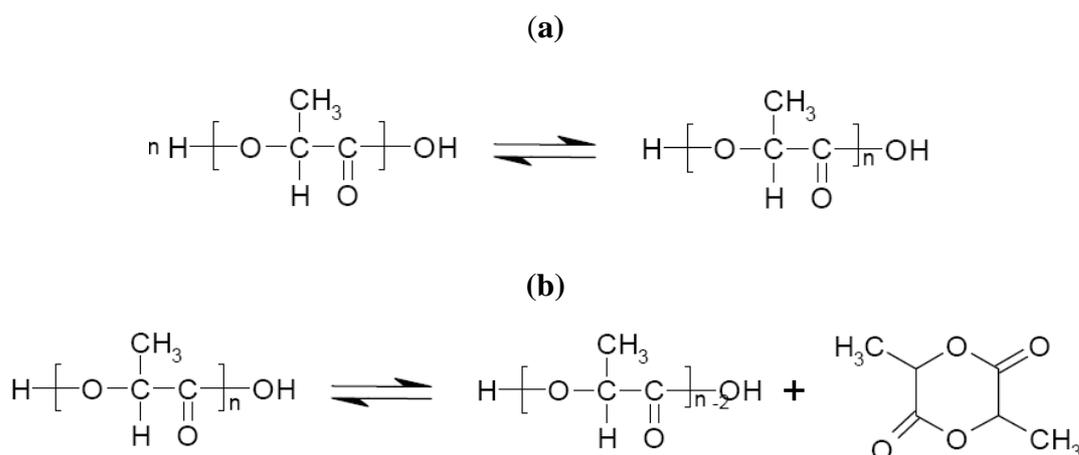


Figure I.7: (a) Réaction de polycondensation d'acide lactique en poly-acide lactique (b) Réaction secondaire lors de la polycondensation de l'acide lactique

La polymérisation par ouverture de cycle du lactide consiste à faire réagir le lactide en présence de catalyseurs afin d'atteindre des masses molaires élevées (Kleine, 1959). Le PLA est alors appelé poly-lactide (Figure I.8). Le procédé est le suivant : l'acide lactique est d'abord polymérisé sous forme d'oligomères de faible masse molaire, afin que la viscosité du milieu reste faible et que l'eau formée puisse être retirée en continu. Cet oligomère joue ensuite le rôle d'intermédiaire, puisqu'il est

dépolymérisé en lactide selon un protocole contrôlé (température supérieure à 200 °C et faible pression inférieure à 1 mbar).

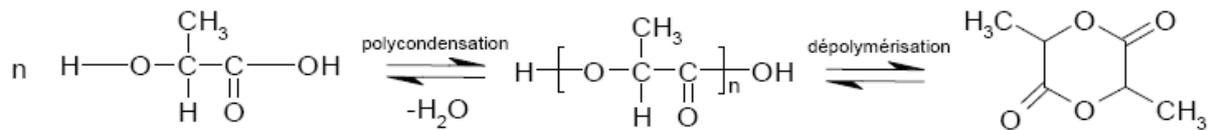


Figure I.8: Synthèse du lactide, le dimère cyclique de l'acide lactique

Il faut remarquer que puisque l'acide lactique existe sous deux formes stéréoisomères, le dimère obtenu à partir de deux acides lactiques peut se présenter sous trois formes énantiomériques différentes (Figure I.9). La stéréochimie des monomères du PLA suit généralement la notation de Fisher. Cependant, il faut savoir que, selon la notation de Cahn Ingold Prelog, l'acide lactique existe sous deux formes énantiomères le (S) acide lactique et le (R) acide lactique. D'autre part, la notation de Fisher, principalement utilisée par les bio-chimistes, note «L » le S acide lactique et «D » le R acide lactique. Cependant, le « (S)-L acide lactique » dévie une lumière polarisée dans le sens positif et peut à ce titre être indicé par un « d » pour dextogyre ou par un « + ». Le schéma suivant résume l'ensemble de ces notations. Dans la suite, seule la notation de Fisher sera utilisée.

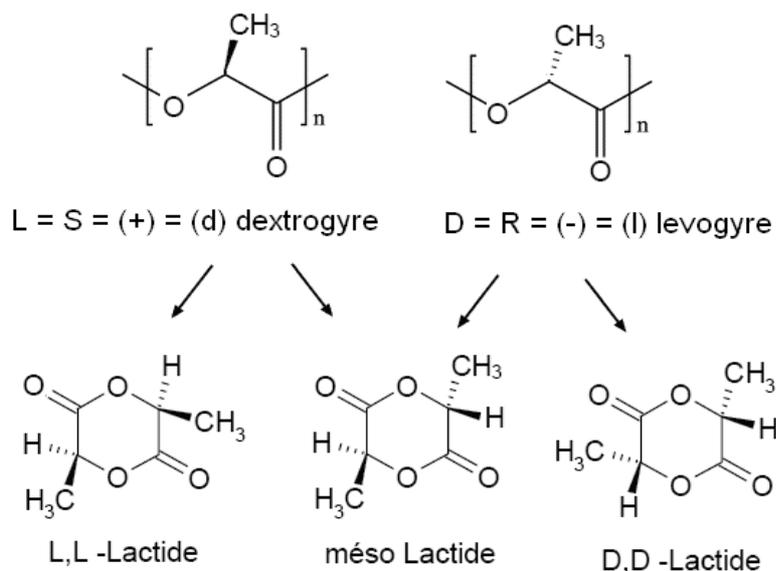


Figure I.9: Dimérisation de l'acide lactique en lactide. Les notations des différentes appellations sont données pour les monomères à titre d'information

La synthèse par ouverture de cycle du lactide, en présence de catalyseurs peut se faire en solution, en masse ou en émulsion (*Nieuwenhuis, 1992*). Les catalyseurs utilisés sont typiquement des complexes d'ions : étain (*Kricheldorf, 1995*), aluminium (*Kowalski, 1998*), plomb, zinc, bismuth, fer, yttrium ou zirconium. Le catalyseur le plus étudié est l'octanoate d'étain $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$. Deux types de mécanismes ont été proposés pour rendre compte de son activité dans la polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Un type de mécanisme considère que $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ n'est ni amorceur, ni catalyseur (Figure I.10). En revanche, un deuxième type de mécanisme suggère que $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$ est co-amorceur ou catalyseur (type acide de Lewis), selon un mécanisme d'insertion coordination (Figure I.11).

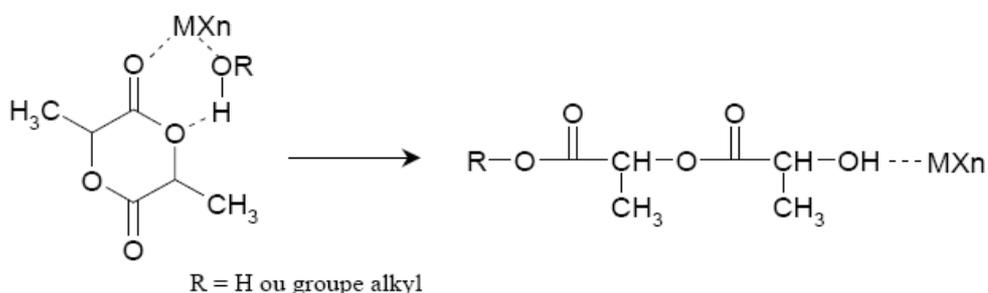


Figure I.10 : Mécanisme communément admis pour l'insertion du lactide en présence d'un acide de Lewis

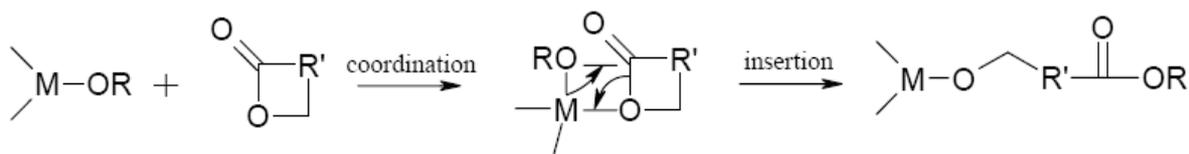


Figure I.11 : Mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle du lactide selon un mécanisme d'insertion coordination

Cette voie d'obtention du PLA présente également des limitations. En effet, ce mode de synthèse est sujet à des réactions de trans-estérification inter ou intramoléculaires, habituellement observées dans le cas de polyesters aromatiques. Les réactions inter-moléculaires influencent particulièrement l'indice de polymolécularité des chaînes synthétisées (Figure I.12 et I.13). Par ailleurs, les réactions intramoléculaires sont susceptibles de conduire à la formation de composés cycliques (lactide ...) qui peuvent altérer les propriétés mécaniques du PLA (*Tsuji, 2007*).

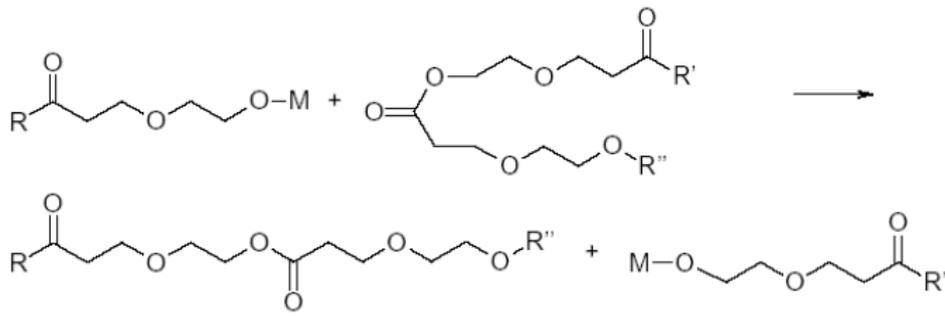


Figure I.12 : Trans-estérification intermoléculaire

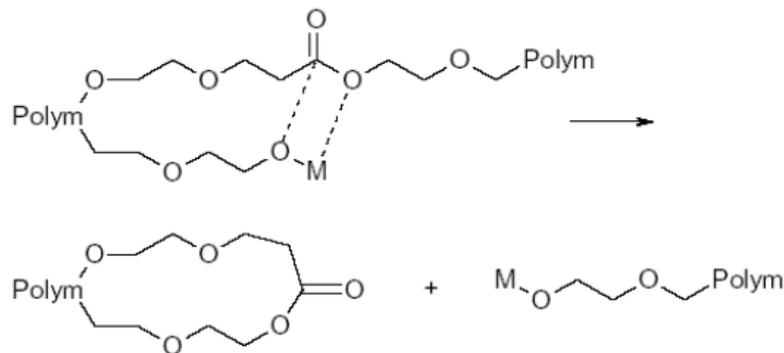


Figure I.13 : Trans-estérification intramoléculaire (ou back-biting)

I.3. Propriétés générales

Typiquement, le PLA est un thermoplastique dont la température de transition vitreuse (T_g) est voisine de 60 °C et la température de fusion varie entre 150 et 180 °C. Le module d'Young du PLA et sa résistance en traction sont élevés, respectivement de l'ordre de 3 GPa et 50-70 MPa. De telles propriétés physiques garantissent un large domaine d'application à ce matériau, comparable à celui du polystyrène ou du PET (*Hartmann, 1998*).

I.3.1. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA sont voisines de celles de certains polymères de grande diffusion tels que le PS ou le PET (Tableau I. 1). Plusieurs types de PLA commerciaux existent actuellement, dont les propriétés diffèrent. Le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique est le plus répandu, il s'agit d'un polymère semi-cristallin dont le module d'Young est d'environ 3 GPa et la contrainte à la rupture est comprise entre 50 et 70 MPa (*Grijpma, 1991*). Les propriétés mécaniques du PLA sont résumées, elles sont caractérisées par une faible tenue au choc, ainsi qu'une faible élongation (Tableau I. 1).

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés de plusieurs polymères commerciaux synthétiques avec le PLA (Dorgan, 2010)

	PET	PS	PLA
Module d'Young (MPa)	2450	3400	3830
Elongation à la rupture (%)	25	2	4
Choc Izod (J/m)	35	28	24
Module en flexion (MPa)	2900	3420	3700

Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, sont en revanche amorphes. Enfin, deux types de matériaux sont également décrits dans la littérature : les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréoblocs P(L-b-D)LA, qui présentent des propriétés mécaniques et thermiques supérieures grâce à l'existence d'interactions par complexation en phase cristalline entre les deux polymères (Li, 2001). Les propriétés élongationnelles sont légèrement plus élevées pour le P(LcoD)LA, mais restent faibles. En outre, les propriétés des mélanges stéréocomplexés en traction n'ont pas été étudiées à notre connaissance.

I.3.2. Propriétés thermiques

Plusieurs formes cristallines existent pour le PLA (Carthier, 2000). Par ailleurs, sa cinétique de cristallisation, a été largement étudiée. Cette dernière est relativement lente. Cette limitation est particulièrement contraignante pour les applications de moulage par injection. En revanche, il est possible de bien contrôler la cristallinité du PLA lors de sa mise en œuvre, ce qui peut permettre d'obtenir des propriétés mécaniques précises, adaptées en particulier à certaines applications médicales (Carthier, 2000).

La valeur de l'enthalpie de fusion du cristal parfait de PLA communément admise dans la littérature est de 93.7 J.g^{-1} (Kricheldorf, 1987). Plusieurs études du pic de fusion du PLA ont montré qu'il pouvait se présenter sous la forme d'un pic double (Tsubakihara, 2004), pouvant être relié soit à l'existence de plusieurs phases cristallines, soit à un phénomène de fusion / re-cristallisation.

Parmi les différents PLA commerciaux existant actuellement, le PLA contenant un faible taux d'acide-D-lactique présente une température de fusion autour de $150 \text{ }^\circ\text{C}$

et une température de transition vitreuse vers 65 °C (*Grijpma, 1991*). Les PLA homopolymères ont une température de la fusion vers 180 °C. Les mélanges P(L)LA/P(D)LA et les stéréoblocs P(L-b-D)LA présentent un deuxième point de fusion entre 200 et 230 °C, correspondant aux phases cristallines complexées (*Hirata, 2008*). Les copolymères commerciaux P(LcoD)LA statistiques, à fort taux d'acide-D-lactique, qui sont amorphes, ont en revanche une température de transition vitreuse légèrement plus basse (entre 55 - 58 °C).

La dégradation du PLA a été étudiée dans différentes conditions en particulier à haute température. La dégradation du PLA étant comprise entre 240 et 260°C (*Tsuji, 2003-a*) la fenêtre de processabilité est large, permettant d'envisager un grand nombre de techniques de mise en forme.

Si les mécanismes décrits sont bien souvent différents, les produits de dégradation obtenus sont similaires. Par exemple, à haute température, la liaison C-O a été identifiée comme étant la plus fragile (*Gupta, 1982*) dans différentes conditions de vieillissement : hydrolyse, thermo-vieillessement, dépolymérisation « zipper-like » (*Jamshidi, 1998; Södegard, 1994*), dégradation thermo-oxydante (*Södegard, 1994; McNaeil, 1985*), réaction de trans-estérification (*Garozzo, 1986; Kopinke, 1996; Zhang, 1992*). Plusieurs paramètres ont été identifiés comme pouvant influencer ces différentes dégradations, comme le taux de catalyseur résiduel (*Zhang; 1992*), le taux de monomère résiduel, la nature des bouts de chaîne, le taux de cristallinité, le ratio L/D lactide (taux d'acide-D-lactique) ...

I.4. Conclusion

Plusieurs types de PLA ont été synthétisés et étudiés au niveau de leurs propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques. Cependant, plusieurs propriétés, telles que la résilience, nécessitent d'être améliorées pour que ce polymère puisse être compétitif face aux polymères de grande diffusion.

II. Modulation des propriétés mécaniques

Dans cette partie, les différentes voies de modification du PLA sont détaillées (mélange, modification chimique) avec pour principale contrainte, la conservation de la biodégradabilité (compostabilité) et, dans la mesure du possible, de la biosourçabilité de l'ensemble.

Ces travaux de thèse portent principalement sur l'amélioration de la tenue au choc du PLA (Chapitre III) qui est un paramètre déterminant pour la mise au point ultérieure de composites à base de fibres. C'est pourquoi l'amélioration du PLA par mélange est principalement détaillée. Les divers types de mélanges polymères avec le PLA sont détaillés en distinguant les mélanges incorporant des polymères non biosourcés et/ou non biodégradables, des mélanges à base de biopolymères exclusivement.

D'autres voies d'amélioration du PLA ont été étudiées, dans la littérature, concernant en particulier sa tenue au choc et son élongation (et ce sans perte trop importante de son module). On retient principalement la plastification, la modification de la structure chimique (copolymérisation ...) et l'additivation.

II.1. Modification des propriétés mécaniques par modifications chimiques

Cette étude non exhaustive de la littérature présente plusieurs types de modifications chimiques à base de PLA. L'objectif est de rendre compte de l'impact de ces modifications sur les propriétés du PLA. Seules les copolymérisations d'acide lactique ou de lactide les plus traitées sont abordées. De plus, les aspects écologiques tels que la bio-sourçabilité et la biodégradabilité sont également envisagés. Puis l'utilisation d'allongeurs de chaînes ainsi que divers types de réticulations chimiques sont traités.

II.1.1. Copolymérisation

Afin d'améliorer la résistance au choc du PLA, de nombreuses stratégies ont été développées (*Anderson, 2008*). Une première approche consiste à faire varier la masse molaire, la cristallinité (*Perego, 1996*) ou la stéréochimie. En effet, dans la mesure où

l'acide lactique est une molécule chirale, le contrôle de la stéréochimie du P(D-co-L)LA et donc de la tacticité, permet de contrôler précisément le taux de cristallinité et ainsi les propriétés mécaniques. Il est possible de copolymériser le di-lactide ou l'acide lactique avec plusieurs co-monomères. Différents types de copolymères à base de lactide ou d'acide lactique, obtenus par polycondensation, ouverture de cycle ou post-polymérisation à partir de macro-amorceurs ont été listés dans la littérature (*Södergard, 2002*).

Les propriétés mécaniques accessibles par copolymérisation sont très nombreuses. D'une part, il est possible d'obtenir des propriétés intermédiaires de celles des homopolymères correspondant aux monomères constituant les copolymères. La faible aptitude à cristalliser des copolymères à base de polyesters, leur confère une bonne élongation à la rupture, ainsi qu'une résilience élevée avec, en contrepartie, de faibles modules d'Young (*Amass, 1998*).

En étudiant l'ensemble des copolymères, il apparaît que le contrôle des synthèses de copolymères par ouverture de cycle n'est pas simple et qu'il ne permet pas d'atteindre facilement de hautes masses molaires (*Amass, 1998*). Il en est de même pour les synthèses par polycondensation. De plus, l'obtention de grandes quantités nécessite l'utilisation de techniques de synthèses continues. Or la grande majorité des études sont réalisées en réacteur batch.

II.1.2. Allongeurs de chaînes et réticulation

II.1.2.1. Allongeurs de chaînes

Il existe deux procédés différents pour utiliser les allongeurs de chaîne, la polycondensation en phase solide et la polycondensation à l'état fondu (durant l'extrusion). Industriellement, la polycondensation en phase solide est réalisée dans des sécheurs tubulaires, sous vide et sous haute température pendant de longs temps de réactions (12 – 20 heures), comme c'est le cas pour le recyclage du PET. Un procédé moins coûteux, plus flexible et plus rapide consiste à ajouter des allongeurs de chaîne directement lors de l'extrusion du polymère (post-polymérisation). Cette dernière approche est traitée dans la suite. Les allongeurs de chaîne traditionnels des polyesters sont des di-anhydrides, des bis-oxazolines ou des di-époxydes qui réagissent avec les groupements hydroxydes ou acides de la macromolécule.

Ces réactifs permettent une augmentation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque. Plusieurs allongeurs de chaînes ont été testés avec le PLA, comme par exemple des diols, des diacides, des diamines ou diisocyanates (*Edlund, 2003*) et en particulier des diisocyanates biosourcés LDI (*Lee, 2006*) à base de lysine. Par exemple, l'utilisation du MDI _ di-isocyanate de diphenyle de méthylène _ (*Edlund, 2003; Rizzarelli, 2004*) à 175°C permet l'augmentation de la masse molaire du PLA de 5800 à 15000 g/mol, ainsi que de sa température de transition vitreuse de 48,6 à 67,9°C. En outre l'utilisation du HMDI _ méthylène,bis (4-cyclohexyl di-isocyanate)_ a également été réalisée (*Woo, 1995*).

Certains polymères possédant une fonctionnalité supérieure à 2 pouvant également jouer le rôle d'allongeurs de chaîne lorsque ces derniers sont utilisés en faibles quantités (fractions massiques typiquement inférieures à 1%). Par exemple, l'effet de composés porteurs de fonctions époxy a été étudié avec le PLA (*Randall, 2009; Nangeroni, 2009; Pilla, 2009*). Ces études montrent l'augmentation de viscosité en fondu en fonction du taux d'incorporation de polymère fonctionnel, sans que l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence de sollicitation ne soit significativement modifiée. Ces observations suggèrent que la structure chimique des macromolécules reste globalement inchangée et que les réactions ne conduisent qu'à un allongement et non à un branchement.

Les réactions des allongeurs de chaînes sont principalement des polycondensations dont certaines peuvent être catalysées. Dans le cas de polymères fonctionnels à base de groupements époxy (*Clariant, 2008*) par exemple, les réactions avec les fonctions acides ou hydroxydes peuvent être catalysées par divers catalyseurs tels que ceux à base de Zinc (*Randall, 2009*).

Il faut noter que de nombreux allongeurs de chaînes sont à base de di-isocyanate et/ou contiennent des groupements phényle. La dégradation de ces composés peut présenter des problèmes éco-toxicologique (*Lee, 2006*) lors de la biodégradation, mais aussi lors de leur utilisation (*Peters, 1970*), tout comme pour les catalyseurs de ces réactions.

II.1.2.2. Réticulations sur les matrices de PLA

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 le corps des chaînes _peroxydes, photo-réticulants ou monomères trifonctionnels (*Södergard, 2002*). Plusieurs exemples ont déjà été traités avec le PLA dans la littérature, notamment le ENR « caoutchouc naturel époxydé » (*Yew, 2005*) un élastomère naturel fonctionnalisé époxy qui a permis la compatibilisation de mélanges à base de PLA. De plus, des composés multi-fonctionnels ont été utilisés tels que le LTI, un tri-isocyanate à base de Lysine (*Todo-a, 2007; Todo-b, 2007*). Ces derniers ont permis l'augmentation de la résistance en traction ainsi que la résilience des matrices de PLA. Par ailleurs, le LTI a été évalué comme agent compatibilisant de mélanges de polyesters. Enfin, le tri-phényl phosphite a été utilisé avec le PLA comme agent de réticulation et a conduit à une amélioration des propriétés mécaniques (*Wang, 1998*). Par ailleurs, cette même étude a montré la possibilité de compatibiliser des mélanges polyesters à partir de tri-phényl-phosphite.

Certains types d'agents de réticulation radicalaires ou photo induits peuvent entraîner une dégradation du PLA (*Yew, 2005; Mitomo, 2005*). Par exemple, la stabilité du PLA dans le fondu en fonction du type de peroxyde a été évaluée (*Sodërgard, 1995*). Alors que certains peroxydes stabilisent le fondu, d'autres ont l'effet inverse. De plus, des mélanges polyesters ont été compatibilisés en extrusion, à l'aide d'initiateurs de peroxydes, montrant la possibilité de greffage mais aussi de réticulation (*Semba, 2006; Semba, 2007*). Dans ces conditions, une amélioration de la résilience a été démontrée. Dans le cas des matrices irradiées par des rayons gamma, la dégradation de ces dernières peut être particulièrement prononcée (*Nugroho, 2001*). Dans ce cas précis, une baisse des propriétés mécaniques, de la température de fusion et de la transition vitreuse sont observées et reliées à la baisse de masse moléculaire. Pour autant, la biodégradation du PLA est ralentie à cause de l'apparition pour certains échantillons de réticulations. Cette étude montre aussi que la baisse de masse molaire est plus importante dans l'air que sous vide (Figure I.14) (*Nugroho, 2001*).

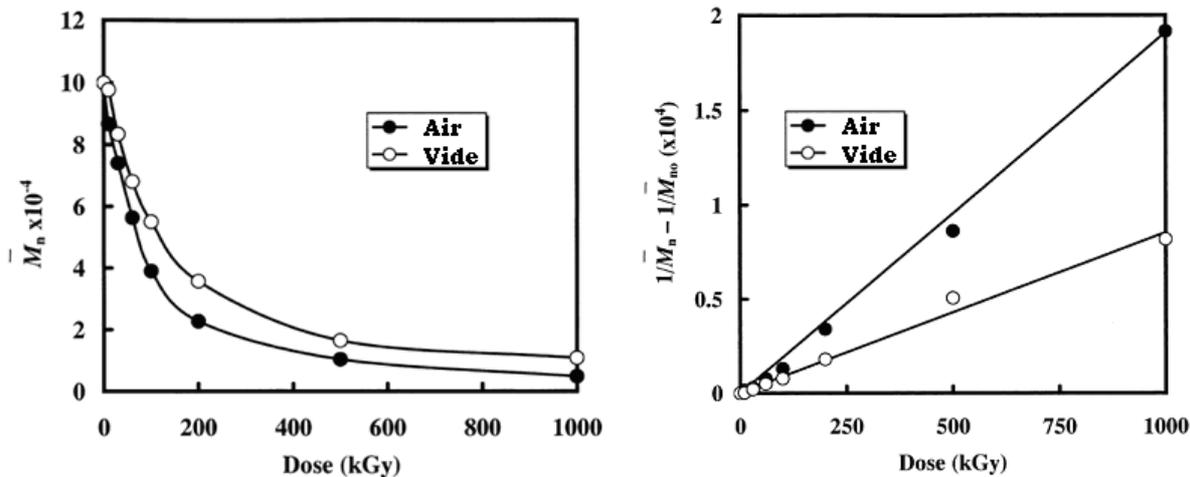


Figure I.14 : Evolution de la cinétique de dégradation du PLA en fonction des doses d'irradiation et du type d'atmosphère sous rayonnement gamma (Nugroho, 2001)

Malgré ces dégradations, d'autres références ont également montré l'obtention de taux de réticulation importants dans le cas de mélanges de PLA contenant des monomères photo-sensibles (Figure I.15). Dans le cas de l'utilisation de TAIC (tri-allyl-isocyanurate), l'obtention de réticulations (évaluées par la mesure du taux de gel) est d'autant plus rapide que les doses d'irradiation et les taux de monomères photo-sensibles, sont élevés (Jin, 2002). Avec cette approche il est possible d'améliorer le module d'Young et la résistance en traction (Mitomo, 2005).

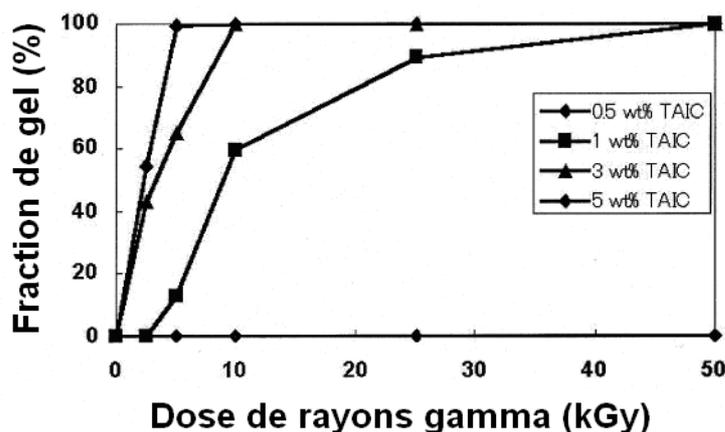


Figure I.15 : Evolution du taux de gel mesurée par extraction de solvant d'échantillons de PLA après irradiation sous rayonnement gamma en présence d'agents de réticulation (Jin, 2002)

II.2. Modulation des propriétés mécaniques du PLA par mélange

La réalisation de mélanges est une approche très simple à mettre en œuvre en comparaison avec d'autres approches comme la copolymérisation. En ce qui concerne l'amélioration de la résilience du PLA par mélange, la littérature est abondante. Dans la suite, la théorie de l'amélioration de la résilience des thermoplastiques est traitée. Puis, les différentes approches ayant permis l'augmentation de la tenue au choc du PLA sont détaillées. Parmi ces dernières on distingue les mélanges incorporant spécifiquement des modifiants au choc, des mélanges polymères non compatibilisés et comptabilisés. En conclusion, la plastification et l'additivation de différentes charges dans le PLA sont abordées.

II.2.1. Introduction à la théorie du renforcement au choc des thermoplastiques

La tenue au choc des thermoplastiques à fort module d'Young (polyamide, polylactide ...) peut-être nettement améliorée par l'incorporation de particules d'élastomère. Cette dispersion de particules d'élastomère de dimensions microniques ou submicroniques dans une matrice polymère, rend possible l'augmentation de l'énergie dissipée lors d'un choc et le passage d'un comportement fragile à un comportement ductile. La fragilité des polymères semi-cristallins provient de leur sensibilité à des contraintes lors de sollicitations comparables à celles de tests au choc. La redistribution de ces contraintes dans la matrice favorise la déformation plastique. Cette redistribution est réalisable par l'incorporation de particules caoutchoutiques. On peut donc par cette méthode obtenir un comportement ductile dans des conditions où la matrice seule serait fragile.

La littérature sur le renforcement met en évidence le rôle de la cavitation ainsi que celui de la décohésion des particules, permettant une redistribution locale des contraintes ainsi qu'une déformation plastique de la matrice.

Les études consacrées au renforcement de thermoplastiques ont également permis de déterminer plusieurs critères concernant les caractéristiques mécaniques de la matrice et de l'additif (rapport des modules, adhésion) ainsi que la morphologie de leur mélange (tailles de particule maximale et minimale, distance inter-particulaire critique..).

En conclusion, il faut retenir que le renforcement des thermoplastiques est essentiellement lié au confinement de la matrice entre les phases dispersées, c'est-à-dire à la distance inter-particulaire des nodules. Lorsque ce confinement est suffisant, les ligaments de matrices entre les particules cavitées se déforment plastiquement dissipant ainsi l'énergie du choc avant qu'une rupture fragile ne se propage dans le matériau (Yee, 1986). Le phénomène n'est donc fonction en première approximation que du confinement minimum entre particules et non de la taille et de la nature de ces dernières (Wu, 1985).

Dans la suite, différentes approches permettant l'augmentation de la tenue au choc du PLA sont résumées. Parmi ces dernières, on distingue les mélanges incorporant des plastifiants, de ceux à base de modifiants au choc et des mélanges polymères.

II.2.2. Mélanges non réactifs à base de PLA

Les mélanges de PLA sont réalisés afin de pallier les limitations en terme d'élongation à la rupture et en résilience. On retient la plastification et le mélange avec des polymères de bas module d'Young. Parmi les polymères à faible module d'Young on retient notamment les modifiants au choc, dont un certain nombre sont déjà disponibles commercialement, alors que d'autres sont uniquement cités par des études fondamentales. A l'heure actuelle, les matériaux commerciaux sont majoritairement non biodégradables et non biosourcés.

Par ailleurs, la compatibilité de ces mélanges étant presque systématiquement faible, plusieurs études se sont attachées à compatibiliser ces mélanges. Les facteurs premiers qui semblent piloter la compatibilité du PLA avec d'autres polymères sont les interactions par liaisons hydrogène ainsi que les interactions dipôle / dipôle dans une moindre mesure (Krast, 2006). Dans la suite, les références traitant des systèmes présentant une certaine compatibilité avec le PLA, sont distinguées de celles traitant des mélanges incompatibles.

II.2.2.1. Plastification

Cette voie, simple par son principe, est très fournie dans la littérature du PLA (Kulinski, 2005; Pillin, 2006; Martin, 2001; Assouline, 2001, 2001; Pluta, 2006; Piorkowska, 2006; Jacobsen, 1999; Scapin, 2003; Park, 2004; Ljungberg, 2002; Zhang, 2004; Ljungberg, 2003-a; Ljungberg, 2003-b; Ljungberg, 2005). Les plastifiants utilisés sont le PEG _polyéthylène glycol_ ou d'autres types d'esters _dérivés d'acide lactique,

du lactide, des esters citrique, stéarate d'éthyle, adipate d'isodécyle ... Dans le cas de l'incorporation de 10% en masse d'oligomères de PEG (Kulinski, 2005) de 400 à 600 g/mol dans une matrice de PLA, les mélanges amorphes présentent une élongation en traction de 500% contre 20% dans le cas des mélanges à plus forts taux de cristallinité. Des études comparables étudient l'incorporation de PEG de faible masse moléculaire (1500 g/mol), capable de produire un matériau plastifié présentant une résilience élevée pour une incorporation de 10 % en masse (Jacobsen, 1999). Le PBGA est également utilisé comme plastifiant macromoléculaire et permet d'obtenir une transition fragile à ductile pour des taux d'incorporation allant de 5 à 9 % en masse (Ren, 2006). Il faut noter cependant que l'effet du plastifiant dépend très fortement du rapport L/D du PLA.

Une autre étude montre que l'ajout de 17,3 % en masse de lactide au PLA afin d'obtenir une élongation à la rupture de 288 % (Sinclair, 1996). Cependant, la migration du lactide dans la matrice est observée. Pour contrer cette diffusion, le lactide a été remplacé par des oligomères de PLA et a permis d'atteindre de bons résultats également (Martin, 2001). Les citrates d'esters ont également été testés et ont permis d'améliorer très significativement l'élongation à la rupture malgré de très fortes baisses du module d'Young (Labrecque, 1997). En effet, dans la majorité des mélanges plastifiés, une chute drastique du module et de la contrainte seuil sont enregistrés.

En conclusion, on peut noter que la chute de température de transition vitreuse et de module, ajoutée aux problèmes de diffusion du plastifiant durant les vieillissements, ainsi que la possible alcoololyse en fondu du PLA montrent les limitations de cette approche complexe.

II.2.2.2. Mélanges incompatibles avec le PLA et utilisation de modifiants au choc commerciaux

De nombreux polymères ont été mélangés au PLA. Les polymères biodégradables et/ou biosourcés sont abordés en premier. Parmi les mélanges incorporant du PLA et un autre bioplastique, on retient principalement les mélanges incorporant le PPD (Pezzin, 2003), le PPC (Ma, 2006), le PTAT (Liu, 2005), le PBAT (Jiang, 2006; Wang, 2005), le PEG, le PPG (Auras, 2004; Wang, 2005; Chen, 2003), l'amidon (Jin, 2000), le PBS (Fischer, 2004, McCarthy, 1999-b) et la PεCL (Huang, 2006; Lopez-Rodriguez, 2006). Les mélanges avec les polyesters biosourcés représentent également un volume important de publications, le PLA a été mélangé à

divers PHA, à savoir le PHB, PHBV et le PHB/PHH (*Ohkoshi, 2000, Huang, 2006; Wang, 2005*). Dans le cas du PHB/PHH une publication récente met en avant une amélioration de l'aptitude à la déformation par dispersion de PHB/PHH dans le PLA : l'énergie de rupture est multipliée par 7 pour 10% en masse de ce composé dispersé dans une matrice de PLA (*Noda, 2004*). D'autres types de polymères ont également été étudiés, tels que le PMMA (*Avella, 2000*), le PVC, le PEHD (*Anderson, 2003*), le PEBD (*Wang, 2001-a*), et le PI (*Shibata, 2006*).

Par ailleurs, l'augmentation de la résilience du PLA a été obtenue grâce au mélange de divers modifiants au choc commerciaux. Il s'agit de modifiants de type core-shell de type copolymères à base d'éthylène obtenus par copolymérisation d'éthylène et autres oléfines fonctionnelles/substituées telles que l'acrylate de butyle, le méthacrylate de glycidyle, l'acétate de vinyle... Les grades Biomax ont été utilisés pour la modification de films de PLA (*Byrne, 2009*). Le Biostrength (noté BSTR dans les chapitres suivants) est adapté aux applications translucides pour les grades à base d'acrylate, alors que ceux à base de butadiène sont adaptés aux applications opaques (*Murariu, 2007; Murariu 2008*). Par ailleurs, l'incorporation de Lotader AX8900 (noté LTD dans la suite) dans des mélanges PLA (*Hugues, 2007*) ou PLA/polyamide 11 (*Brulé, 2007*) a récemment été utilisé afin de permettre l'amélioration de la résilience de ces mélanges. De plus, le LTD porte des fonctions époxy, qui, aux faibles températures de mise en forme peuvent conduire à des taux de réticulation modérés ainsi que, potentiellement, à une certaine compatibilisation. Le Tableau I. 2 liste quelques uns des principaux grades commerciaux connus à ce jour, utilisés pour l'amélioration de la résilience du PLA. Aucune mesure d'écotoxicité, ou de biodégradabilité, n'a été publiée pour ces mélanges.

Les mélanges incorporant 5 à 10 % en masse d'ABS (*Yoon, 2000, Yongjin, 2009*) ont permis l'amélioration de la résilience du PLA tout en conservant un module d'Young élevé. L'utilisation du SAN et le PMMA-g-PB est décrite dans la littérature et permet d'atteindre des améliorations de résilience de l'ordre d'un facteur 25 pour un taux d'incorporation de 5 à 15 % en masse (*McCarthy, 1999-a*). Plus récemment, NatureWorks a également communiqué sur l'utilisation de modifiants au choc hautement caoutchoutiques pour modifier la résilience du PLA (*Natureworks, 2010*). Parmi ceux-ci, le plus efficace fut le Blendex™ 33846, un terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène contenant 70 % de caoutchouc butadiène. L'incorporation de Blendex à 20 % en masse a permis une amélioration de résilience d'un facteur 20, et l'élongation

à la rupture est augmentée de 200 %. Un autre agent est le Pellethane™ 46, un composé à base de polyuréthane, qui via incorporation de 30 % en masse permet des améliorations comparables.

Tableau I.2 : Principaux grades commerciaux améliorant la résilience du PLA
(Vroman, 2009; Natureworks, 2010)

Nom commercial	Producteur	Ref.
Biostrength™	Arkema	(Murariu, 2007; Murariu 2008)
Paraloid™	Rhom&Haas	(Rohm and Haas, 2008)
Biomax® Strong	Dupont	(DuPont, 2007)
OnCap Bio Impact T	PolyOne	(PolyOne, 2008)
Lotader AX 8900	Arkema	(Brulé, 2007)
PLA dc S511™	Sukano	(Sukano, 2010)
Grindsted® Soft-n-safe	Danisco SA	(Danisco, 2010)
Kostil	Polimeri Europa	(Natureworks, 2010)
Blendex™ 33846	Crompton corporation	(Natureworks, 2010)
Pellethane™ 46	Dow chemical compagny	(Natureworks, 2010)

II.2.2.3. Mélanges présentant une certaine compatibilité avec le PLA

Peu de polymères sont compatibles entre eux, cependant le PLA est miscible dans certaines proportions avec l'EVA (Gajria, 1996; Yoon, 1999), le PVOH (Lee, 2005), le Poly-4-vinyl-phénol (Zhang, 1998; Meaurio, 2005), et l'EVOH. Dans le cas représentatif du PVOH, l'élongation d'un mélange réalisé en extrudeuse de PLA/PVOH 90/10 en masse, permet d'obtenir une élongation en traction de 250 %. Les résiliences de ces matériaux ne sont en revanche pas connues.

Une autre approche, plus complexe, consiste à mélanger le PLA à un copolymère à base de PLA. Une étude intéressante a notamment été réalisée en mélangeant un PLA-co-εCL statistique de hautes masses molaires (170 000 g/mol) au

PLA (Tsuji, 2003-b). Pour un taux d'incorporation du copolymère de seulement 10% en masse, l'élongation du mélange passe de 4 à 180%.

II.2.3. Mélanges compatibilisés à base de PLA

De nombreuses études se sont intéressées à la compatibilisation de mélange à base de PLA. Pour beaucoup d'études, des réactions de polycondensation sont utilisées pour parvenir à compatibiliser les mélanges. La littérature est très riche en ce qui concerne les mélanges PLA/PεCL. En effet il existe des descriptions détaillées de leurs mélanges non compatibilisés (Kim, 2000; Maglio, 2004; Lopez-Rodriguez, 2006; Tsuji, 1996; Tsuji, 1998-a; Choi, 2002), compatibilisés de façon non réactive (Meaurio, 2005; Maglio, 2004; Lopez-Rodriguez, 2006; Tsuji, 1996; Tsuji, 1998-a; He, 2004) et compatibilisés de façon réactive (van Aert, 2001). De façon générale, dans le cas des compatibilisations non réactives, les meilleurs agents de compatibilisation permettent une amélioration de la dispersion de la phase de PεCL dans le PLA, la taille des domaines diminuant d'une décade (de 10 μm à 3 μm) pour un taux d'incorporation de 5% en moyenne de copolymères di-bloc (Maglio, 1999) ou tri-bloc (Tsuji, 2003-b) à base de lactide et d'ε-caprolactone. Par ailleurs, le LTI a également été évalué comme agent compatibilisant de mélanges PLA/PεCL et a permis d'accéder à des résiliences élevées (Todo-a, 2007; Todo-b, 2007). Les mélanges PLA/PεCL ont également été compatibilisés, à l'aide de peroxydes (Semba, 2006; Semba, 2007). Enfin, le tri-phényl phosphite a également été utilisé sur ces mélanges et a permis d'obtenir un effet compatibilisant en fondu et une amélioration de la dispersion de la PεCL (Wang, 1998).

Le PHB a été incorporé à 50 % en masse dans le PLA en présence de compatibilisants tels que le PVAc, de copolymères diblocs PEG-b-PLA ou de copolymères triblocs correspondant (Yoon, 2000). De même, le PHBV (Iannace, 1994) et le PHO (Takagi, 2004) ont pu être compatibilisés au PLA. La fonctionnalisation du PHO par des groupements époxy a permis d'améliorer la compatibilité entre les deux constituants (Takagi, 2004).

L'augmentation de la compatibilité du PEG de hautes masses molaires et du PLA a été réalisée à l'aide de PVAc et a permis une augmentation d'élongation à la rupture de l'ordre de 400% (Kim, 2001). De même, dans le cas des mélanges PI/PLA, l'incorporation de PVAc, ou d'un copolymère greffé PI-g-PVAc permet de nettes améliorations de la compatibilité (Yoon, 2000).

L'utilisation de copolymères diblocs PLA-b-PEP ne permet pas d'amélioration significative pour des mélanges PLA/PEHD _polyéthylène de haute densité_ (Anderson, 2004). En revanche, dans le cas des mélanges PLA/PEBD, l'utilisation de copolymères semblables permet d'obtenir de nettes améliorations au niveau de la dispersion et des propriétés mécaniques (Wang, 2001-b).

II.3. Conclusion

Cette étude bibliographique montre qu'il est possible d'améliorer l'élongation à la rupture et la résilience du PLA à partir de divers mélanges. Dans le cadre de cette étude, la recherche d'une faible perte de module d'Young combinée à une augmentation de résilience, implique de s'intéresser en priorité aux mélanges de polymères ainsi qu'au renforcement du PLA par des modifiants à l'impact. Cependant, ces pistes d'étude nécessitent de s'intéresser à l'origine ainsi qu'à la biodégradabilité des matériaux mélangés au PLA. A notre connaissance, aucun modifiant au choc commercial, n'est issu de ressources renouvelables ou biodégradables. En outre, les mélanges les plus prometteurs avec le PLA, incorporant des polyesters aliphatiques biodégradables, sont à base de PBS ou de PeCL qui sont tous deux issus du pétrole. La plastification du PLA ainsi que de la synthèse de nouvelles matrices par copolymérisation ont été écartées. Les limitations ainsi que la complexité de ces voies d'études ont suggéré de s'intéresser en priorité aux mélanges de polymères. En effet, le cahier des charges suivi pour cette étude implique de mettre au point des matrices présentant une bonne tenue au vieillissement et de pouvoir obtenir de grandes quantités de matériaux. C'est pourquoi les choix se portent principalement sur les matériaux disponibles commercialement. Le chapitre 3 fait suite à cette étude bibliographique en synthétisant les principaux résultats de l'étude des propriétés mécaniques de mélanges à base de PLA incorporant des modifiants à l'impact ou des polyesters aliphatiques à faible module d'Young.

Dans la suite, les principaux phénomènes de dégradation du PLA sont résumés en distinguant les phénomènes d'hydrolyse des phénomènes d'oxydation. Un intérêt particulier est accordé à la tenue à l'eau des mélanges ainsi qu'à celle des mélanges compatibilisés. Pour terminer, les principaux facteurs de biodégradation du PLA et de ses mélanges seront traités.