

#PLA

CARACTÉRISTIQUES, UTILISATIONS, VOIES DE SYNTHÈSE ET TRAITEMENT

TABLE DES MATIÈRES

CARACTÉRISTIQUES	5
Généralités	5
Propriétés mécaniques	7
Cristallinité & Activité optique	9
Amélioration des propriétés: matériaux composites et supports actifs	11
UTILISATIONS	15
Vue d'ensemble	15
Art & Mode	17
Secteur médical	19
Intérieur & Bâtiment	21
Industrie agroalimentaire	23
SYNTHÈSE	25
Modes de production	25
Voie biologique pure	29
Voie biochimique	31
Réactions parasites	37
DÉGRADATIONS	39
Décomposition thermique	39
Hydrolyse	43
Application au compostage	47
RÉFÉRENCES	49

ABRÉVIATIONS

cf.	se reporter à	PLGA	poly(lactide-co-glycolide)
e.g.	par exemple	PGA	acide polyglo
EVA	éthylène-acétate de vinyle	PP	polypropylène
FDA	food & drugs administration	PS	polystyrène
GRAS	generally recognized as safe	PVC	poly(chlorure de vinyle)
PEG	poly(éthylène glycol)	ROP	ring-opening polymerization
PET	poly(téréphtalate d'éthylène)	scCO ₂	dioxyde de carbone supercritique
PLA	acide polylactique		

CARACTÉRISTIQUES

Généralités

Depuis les années 1940 les polymères synthétiques sont devenus prédominants dans la majorité des secteurs de l'industrie. Des composés d'origine pétrolière — polypropylène (PP), polystyrène (PS), poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ou poly(chlorure de vinyle) PVC — sont depuis lors les références, notamment pour les packagings, du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques et protectrices et de leur faible coût de production. Cependant ils posent des problèmes en termes de ressources, de toxicité des usagers (migration des monomères et oligomères dans les aliments) et d'environnement (déchets et réchauffement climatique).



Figure 1: Wallace Hume Carothers, chimiste au Centre de Recherche DuPont et inventeur du nylon et du néoprène (ici démontrant ses propriétés élastiques).

Mais retirer les plastiques des packagings et des produits industriels ne semble pas la solution puisque cette décision entraînerait une hausse de leur poids et de la consommation énergétique d'usinage.

Bien que connu depuis 1932, après sa découverte par Carothers (Figure 1), l'acide polylactique (PLA) n'est que depuis peu la cible d'attention, principalement grâce à l'amélioration des moyens de production et de synthèse chimique et à l'intérêt porté par l'opinion publique aux matériaux renouvelables et biodégradables.

Effectivement le PLA est un polyester qui peut être produit industriellement à partir de ressources renouvelables comme le maïs ou la betterave sucrière et possède de nombreuses propriétés qui en font une bonne alternative aux autres polymères synthétiques.

CARACTÉRISTIQUES

Propriétés mécaniques

Les PLA sont des polymères ductiles clairs et incolores, qui peuvent donc être étirés en films ou fibres fines. De par leur structure aliphatique, c'est-à-dire une chaîne moléculaire linéaire avec des atomes de carbone saturés, ils ont un point de fusion (près de 160 °C) et une température de transition vitreuse¹ de 60 °C. Cette valeur de transition vitreuse confère aux PLA un grand module d'élasticité et un faible allongement à la rupture (près de 4 %), à température ambiante, mais limite leur utilisation avec les procédés thermiques.

Cependant les PLA sont sensibles à la température et restent trop fragiles pour être choisis comme substitut des plastiques utilisés pour les produits de consommation. Les dégradations thermiques qui se produisent lors des procédés de transformation industriels vont altérer la structure des PLA, et donc leur poids moléculaire, leur rhéologie² et leurs propriétés mécaniques.

Il est possible de transformer les PLA selon plusieurs procédés industriels: séchage et extrusion, moules à injection, moulage par soufflage (injection, extrusion), extrusion de films à plat, thermoformage, tressage de fibres ou formation d'ultra-fines par électrospinning.

1 phénomène réversible de transition entre la forme dure et relativement cassante et la forme « fondue » ou caoutchouteuse d'un matériau

2 l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée

CARACTÉRISTIQUES

Cristallinité & Activité optique

Le taux de cristallinité est un paramètre important dans l'étude des polymères, puisqu'il induit des propriétés différentes pour les transformations thermiques ou mécaniques (dureté, module d'élasticité, allongement à la rupture, point de fusion, rigidité, etc.). Ce taux est représentatif de la quantité de régions cristallines (à apposer à amorphes) du polymère.

Les PLA se trouvent sous trois formes cristallines (α et α' , β , γ , et les stéréocomplexes) qui sont caractérisées par des conformations en hélices et des symétries de mailles différentes. Ces formes apparaissent sous des contraintes thermiques et/ou mécaniques particulières:

- forme α : cristallisation fondue ou froide
- forme β : étirement mécanique de la forme α la plus stable
- forme γ : cristallisation dans un substrat d'hexaméthylbenzène

Durant la première phase d'hydrolyse les propriétés élastiques ne changent pas, mais faiblissent rapidement lors des réactions sur la partie cristalline du PLA. Du fait de l'augmentation de cristallinité il y a également une baisse de la transparence du matériau.

Les PLA sont des polymères chiraux (on ne peut pas les superposer à leur image dans un miroir). N'ayant ni plan ni centre de symétrie, ce sont des molécules qui sont optiquement actives et dévient la lumière polarisée. Suivant la forme de lactide (D ou L) réagissant pour former le PLA on obtient des structures différentes qui n'auront pas la même activité optique.

Un PLA isotactique¹ et optiquement actif est aussi sous forme cristalline, tandis qu'une structure atactique² et optiquement inactive est amorphe.

1 le monomère qui forme le PLA est toujours dans la même disposition

2 les monomères qui composent le PLA se succèdent sans ordre donné

CARACTÉRISTIQUES

Amélioration des propriétés: matériaux composites et supports actifs

Bien qu'ayant d'importantes qualités, les PLA sont cependant limités par leur fragilité et leur faible résistance thermique. C'est pourquoi de nombreux blends avec d'autres polymères, co-polymères et matériaux composites ont été développés, afin de modifier leurs propriétés mécaniques ou leur aspect. La porosité des films et plaques de PLA permet aussi d'y déposer des substances actives, en faisant un candidat idéal pour les packagings alimentaires.

Pour pallier le caractère raide et cassant des PLA ceux-ci peuvent être préparés par blend avec du poly(éthylène glycol) (PEG) acrylique et de faible poids moléculaire pour améliorer ses propriétés plastiques. Il peut être rendu plus dur grâce à un blend d'éthylène-acétate de vynile (EVA) à 50 % mass. d'acétate de vynile; dans ce cas il a été montré que les résultats de tests d'impact et de module d'élasticité étaient meilleurs.

On recense de nombreuses études sur le renforcement des propriétés des PLA, et particulièrement:

- L'insertion de nano-enduits dans les matrices polymériques a permis de former des PLA nanocomposites avec des propriétés physico-chimiques significativement améliorées.
- Un biocomposite avec particules de caoutchouc a montré un renforcement du PLA: l'allongement à la rupture et la force d'impact est améliorée avec un taux 10 % mass. de poudre de caoutchouc.
- La stabilité thermique du PLA a été améliorée avec des extensions de la chaîne de polymère par 9 fonctions méthacrylate de glycidyle (GMA). Le polymère obtenu est connu sous la désignation Joncryl® et est utilisé en imprimerie et packaging comme surcouche ou vernis.

Avec l'amélioration des techniques d'encapsulation il est désormais possible de concevoir des packagings que l'on dit « actifs » puisque contenant des molécules qui vont agir sur les matières ou l'air en contact. Ils permettent notamment

d'améliorer la durée de vie des aliments et de garantir leur qualité et l'intégrité de leurs propriétés gustatives et sensorielles.

Les concepts les plus largement répandus comprennent les récupérateurs d'oxygène et éthylène (composé responsable du mûrissement des fruits), les émetteurs et récepteurs de dioxyde de carbone, les régulateurs de moisissures, antimicrobiens ou bactériostatiques, les libérateurs d'antioxydants et des capteurs ou diffuseurs de saveurs ou odeurs.

Le transfert d'antioxydants a été étudié à partir de film de copolymère poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) à 50:50, et d'autres chercheurs ont travaillé sur la fixation ou l'échange d'antimicrobiens, vitamines, huiles marines ou produits phytochimiques, prébiotiques et enzymes stabilisées.

En 2013 un film de biocomposite PLA/sciures de bois a été développé avec un procédé de revêtement par diffusion permettant l'incorporation d'une molécule à activité anti-listeria: la pédiocine. L'ajout des particules de bois est un élément principal dans la fixation de cette molécule sur le film de PLA hydrophobe, qui peut être ajouté jusqu'à près de $11 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ après séchage à sec du film. Un modèle suggère l'inhibition de 99 % de la population de *Listeria monocytogenes* sur des tranches de porc crues stockées au frais.

De plus, le matériau composite préparé avec séchage à sec présente une augmentation de sa résistance à la traction et de son élongation à la rupture (jusqu'à près de 5 %). Ce changement peut-être expliqué par le refroidissement lent durant lequel on observe la formation de phases cristallines qui améliorent la résistance mécanique. Parallèlement, cette réorganisation crée une densification qui réduit le volume libre du film et entraîne une structure plus compacte.

Le film PLA/sciure ayant une solubilité dans l'eau très faible il conserve plus efficacement ses substances actives et ses propriétés mécaniques, en comparaison avec d'autres bio-polymères (polymères à base polysaccharide ou protéine) dont la solubilité aqueuse varie entre 5-50 %. Il est attendu de ce matériau qu'il soit stable au contact d'aliments humides de températures fraîches à ambiantes.

Pour le secteur médical et pharmaceutique, des matrices membranaires à micro-tubules (MTAM) en PLA ont été préparées avec du glucose et de l'albumine de sérum bovin (ASB), un dispositif permettant de simuler le transport des composés biologiques durant la régénération des nerfs.

Le PLA permet alors d'étudier les processus de transfert des médicaments, un avantage important puisqu'il est également possible de permettre la diffusion de médicaments inclus dans une matrice PLA au sein de l'organisme. Les microsphères de polymère peuvent contenir des protéines ou facteurs de croissance et sont préparées par émulsion, techniques d'évaporation de solvant ou de dissolution/précipitation. Les substances actives sont libérées grâce à la création d'une

#PLA_CARACTÉRISTIQUES

masse de micro-sphères insérées dans la cible ou bien en suspension dans un milieu injectable dans l'organisme.

À ce jour le PLA peut être utilisé comme porteur de médicaments ou agents tels que la bupivacaïne (anesthésique), la rapamycine (immunosuppresseur), melittine (inhibiteur enzymatique et antimicrobien¹), fluorouracil (antimétabolique utilisé dans le cas des certains cancers), amoxicilline (antibactérien courant à spectre large), le facteur de croissance neurale (protéine pour la croissance et survie des cellules nerveuses, utilisée dans le traitement de certaines affections oculaires), ou gentamicine (antibiotique).

1 détruit la levure *Candida albicans*, inhibe la bactérie à l'origine de la maladie de Lyme, élimine les infections à *Mycoplasma hominis* (infection pelvienne) et *Chlamydia trachomatis* (MST Chlamydirose)

UTILISATIONS

Vue d'ensemble

Parce qu'ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques et chimiques à un coût peu élevé, les PLA sont de plus en plus employés dans de multiples secteurs.

La première utilisation commerciale du PLA date de 1974 avec la mise sur le marché aux U.S.A d'un copolymère de PLA-PGA (acide polyglycolique) connu sous le nom de Vicryl®, un fil absorbable stérile destiné à la suture.

Le PLA, avec le PGA, est par ailleurs le polyester parmi le plus sujet à recherche dans les polymères biodégradables. Il est non-toxique et biocompatible, tant sous forme polymère que par ses produits de dégradation qui sont présents naturellement dans le corps humain. Il est utilisé très largement dans les domaines pharmaceutiques et biomédicaux où l'action des organismes vivants va permettre sa biodégradation *in vivo* en quelques jours. On le trouve aussi dans les emballages spécialisés pour les produits pharmaceutiques, les médicaments, les compresses et pansements.

De par sa structure et les sous-produits issus de sa décomposition le PLA est aussi classé et reconnu comme sans risque pour l'Homme (GRAS) par la FDA, et peut donc être utilisé en packaging alimentaire.

Enfin, les possibilités de déformation du PLA le rendent très utile en impression 3D, une technique qui est très largement utilisée pour le prototypage et le développement de nouveaux produits. Dans les domaines du design on retrouve ce polymère versatile dans des projets artistiques ou d'architecture.

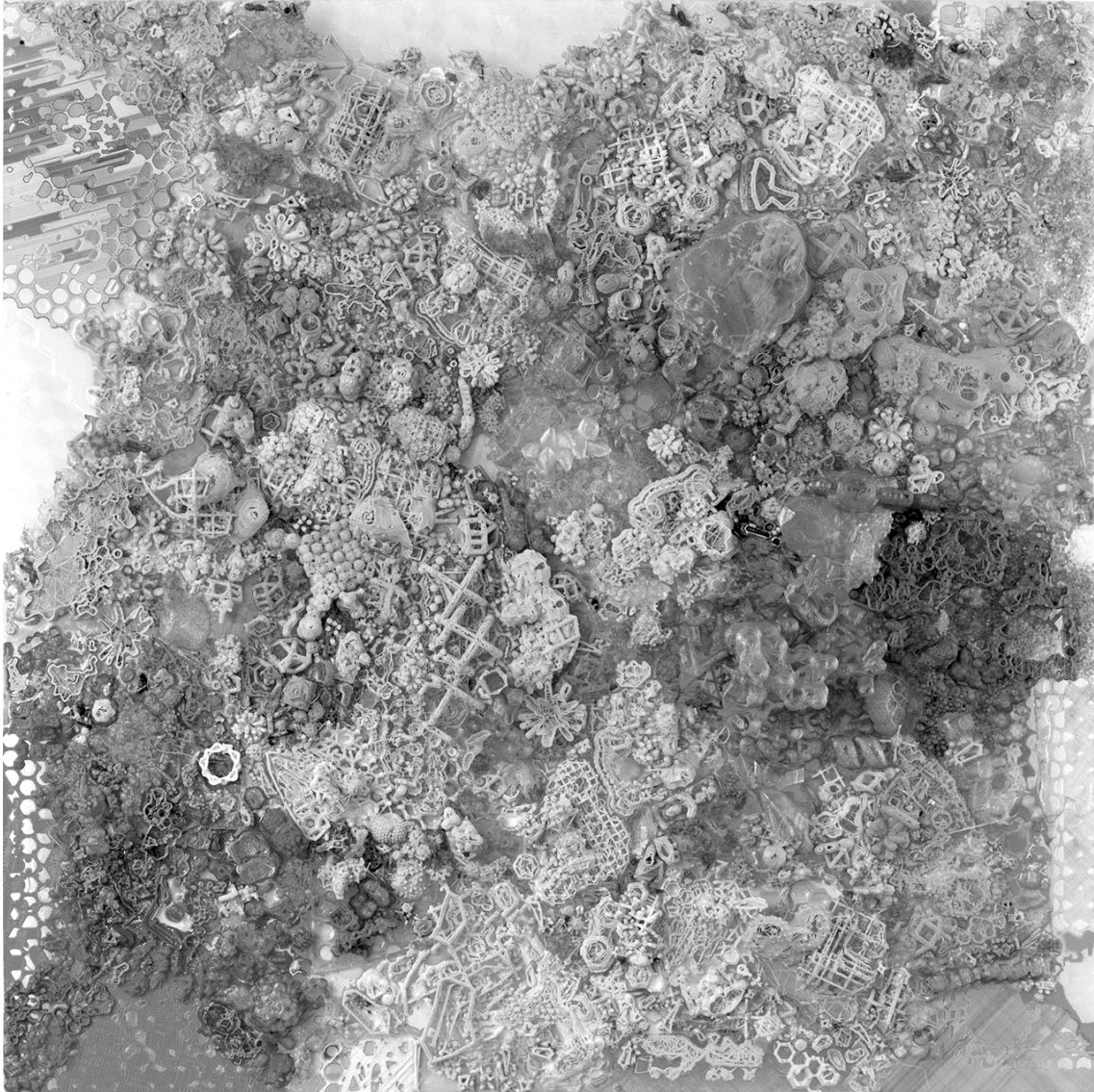


Figure 2: extrait de la série « Nano-Nonobjective-Oriented Ontographs », Shane Hope, 2013. Impressions, collages et peinture de PLA à partir d'informations collectées dans des bases de données de protéines.

UTILISATIONS

Art & Mode

Les possibilités de transformation du PLA le rendent propice à son utilisation par les artistes (Figure 2) et les designers textiles (Figure 3). De plus en plus d'œuvres sont en développement avec ce matériau, entièrement ou en inclusions.

Si les exemples à l'heure actuelle sont surtout symboliques, la popularisation du PLA dans les produits de consommation est à prévoir.



Figure 3: (gauche) robe inBloom, la plus longue robe imprimée à partir d'une imprimante 3D de bureau (213 cm). Elle est composée de 191 pièces (450 h d'impression) pour un total de 1,7 kg de PLA flexible, soit près de 90 € de filament.

(haut) Kna Plus Tate and Kusha eco-bags, sacs compacts en PLA, biodégradables, légers et résistants.

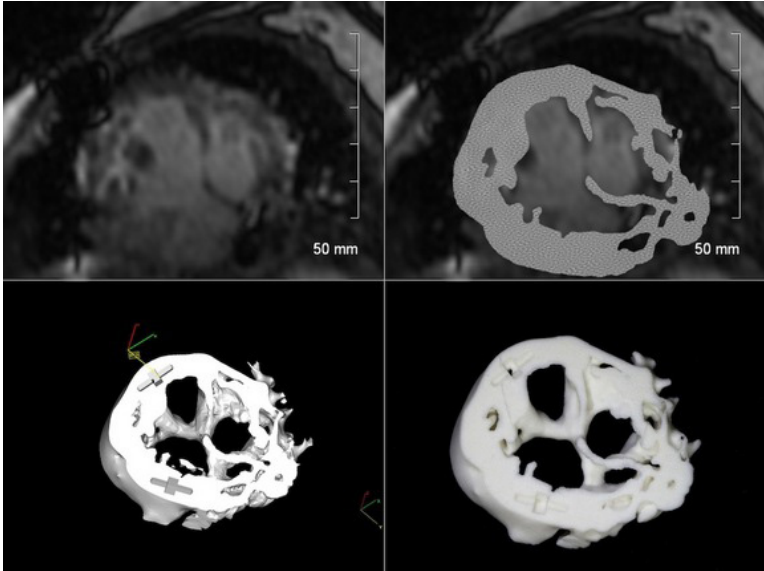


Figure 4: reproduction d'une vertèbre par reproduction 3D en PLA à partir d'un scan IRM (gauche) et impression 3D d'un coeur (bas)



UTILISATIONS

Secteur médical

Effectivement, étant biodégradable et biocompatible, les PLA vont avoir un grand nombre d'applications dans le domaine pharmaceutique et biomédical. On les retrouve utilisés pour les sutures, comme supports de fixation des os, comme systèmes de transport des substances actives ou participant à la fabrication de tissus.

La FDA a donc accepté son usage en tant que matériau médical du fait de ses qualités importantes dans ce cadre particulier: la dégradation du PLA dans l'organisme produit des monomères ou oligomères d'acide lactique, un composé métaboliquement inoffensif; de plus ses propriétés mécaniques permettent de le former sous fibres très fines et apportent la possibilité de l'utiliser comme matériau de suture ou comme matrice poreuse pour la reconstruction de tissus (notamment osseux). La capacité des PLA a pouvoir développer de nouvelles propriétés par combinaison avec d'autres copolymères ou par modifications de sa structure chimique augmente sa portée d'action (Figure 4).

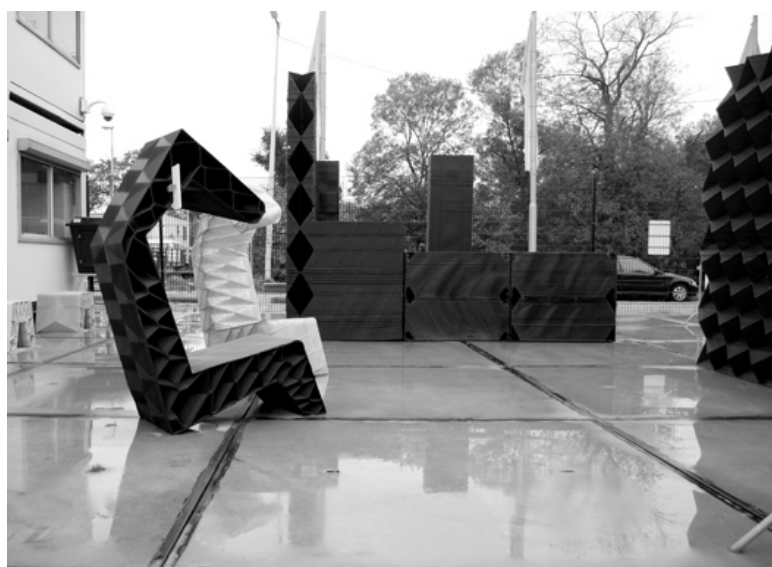
C'est la masse molaire du PLA qui va déterminer son utilisation biomédicale; des PLA a haute masse moléculaire vont être plus élastiques, plus résistants et donc permettre leur formation en plaques et vis orthopédiques utilisables pour des implants, tandis que les PLA de plus faible poids moléculaire peuvent servir dans l'organisme sous forme de microsphères pour le transport et le transfert de médicaments ou la formation de fibres de suture absorbables.

Contrairement aux prothèses en métal qui peuvent créer des complications dues à la sensibilité des patients (notamment le nickel) et impliquent une opération de retrait, les prothèses en PLA se dégradent dans l'organisme où ses propriétés de barrière gaz et liquide sont intéressantes.

La vitesse de dégradation dans l'organisme dépend de la forme de l'objet et est un facteur important dans le cadre de cette utilisation. En effet une prothèse en PLA qui n'est pas assez durable dans le temps ne permettra pas une régénération aussi complète qu'avec une prothèse métallique; l'emploi de PLA renforcé (copolymères) est alors conseillé. La porosité optimale pour le PLA et son utilisation en matrice pour la formation d'os est de 200-600 μm .



Figure 6: «Echoviren », structure entièrement faite en blocs de PLA imprimés au coeur du parc de Redwood (Californie), pour le projet Project 387 Residency. Il relie l'architecture, l'art et la technologie pour explorer la dialectique entre l'Homme, la machine et la Nature. La structure devrait se décomposer naturellement entre 30 et 50 ans. Smith|Allen, 2013 (haut). « Canal House », projet de bâtiment en PLA et abris extérieurs en développement à Amsterdam et prévu pour 2017. DUS▲ Architects, 2014 (droite).



UTILISATIONS

Intérieur & Bâtiment

Dans le cadre d'une nouvelle dynamique orientée vers la conciliation de l'activité humaine et de l'environnement, des designers ont élaboré des structures en PLA, dans une démarche de production ou artistique.

La biocompatibilité du PLA permet en effet de l'utiliser comme support du développement végétal (Figure 5) ou bien de créer des structures de refuge, itinérante ou fixes (Figure 6).



Figure 5: «Terramac» une matrice en PLA pour support de mousse végétale. Déposé avant ensemencement il permet de fixer et d'encourager la pousse des graines pour créer un parterre en volume. Exposition « Time of moss », Makoto Azuma, 2009.



Figure 8: contenant à emporter en PLA, qui remplace le plastique ou la Styrofoam, par Pai Chang-Hsuan (haut) et gobelet jetable en PLA par Ingeo (droite)



UTILISATIONS

Industrie agroalimentaire

La capacité de protection du PLA contre la pénétration de gaz et liquide permet son application pour les produits alimentaires, mais sa faible protection contre le transfert d'oxygène est à prendre en compte. On retrouve en particulier le PLA pour les emballages de produits frais (légumes, salades, etc.) ou sous forme de bouteilles pour l'eau et le lait à courte date de consommation.

Le contact avec la nourriture est autorisé puisque les PLA sont composés d'acide lactique. La migration de monomères ou dimères d'acide lactique est très faible et ne représente pas de risque pour la santé (l'absorption d'acide lactique migrant est 700 fois inférieure à la prise d'acide lactique d'un enfant allaité).

Du fait de son point de fusion bas et de sa déformation à chaud, il est conseillé de l'utiliser pour le scellage à chaud des packagings ou le thermoformage. Mais c'est peut-être dans le domaine de l'emballage écologique que les PLA peuvent avoir le plus d'avenir du fait de leur biodégradabilité, où l'utilisation d'un PLA modifié ou ajouté à un autre matériau peut être une solution de réduction des déchets.

On peut alors imaginer que des boîtes de consommables issus de la restauration rapide ou de la vente à emporter puissent être facilement biodégradées, ou des packagings plus légers et plus facilement recyclables que le verre ou les plastiques actuels (Figures 7 et 8). L'ajout de molécules actives au PLA est une piste à suivre pour la conservation des propriétés des aliments.



Figure 7: bouteilles alimentaires en carton avec un film PLA interne

SYNTHÈSE

Modes de production

Les PLA peuvent être obtenus par plusieurs procédés aux applications et résultats différents. Les voies de synthèse ont évolué et se sont multipliées depuis la condensation de Carothers et, aujourd'hui, les PLA sont produits industriellement à partir d'un monomère cyclique: le lactide, di-lactone de l'acide lactique.

La production de PLA se fait principalement à partir de maïs dont la fermentation permet la conversion de l'acide lactique en lactide (Figure 9). Comparés aux autres biopolymères les PLA ont de nombreux avantages, tels qu'une économie importante d'énergie, un impact carbone réduit, la reconversion des packagings en acide lactique par hydrolyse ou alcoololyse, la production de matériaux compostables hybrides (papier-plastique) et la modification des propriétés physiques des PLA par assemblage avec d'autres polymères, et par voie de conséquence la réduction des déchets et la stimulation de l'activité agricole.

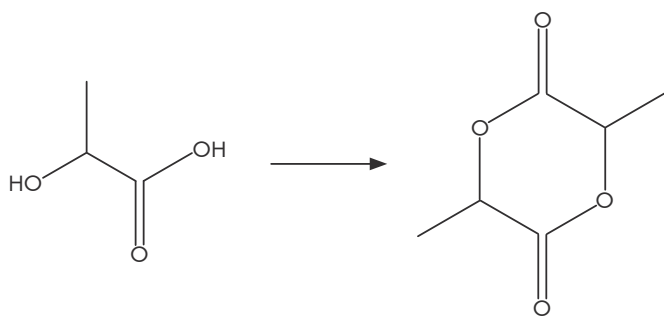


Figure 9: estérification de l'acide lactique (gauche) en lactide (droite). Une transformation qui est réalisée au laboratoire, sans solvant et sous chauffage léger.

La voie de production la plus simple et utilisée en industrie est basée sur trois grandes étapes: l'agriculture, avec la culture du végétal, la biologie (fermentation en acide lactique) et chimique (polymérisation). Cependant des chercheurs ont mis au point d'autres réactions exclusivement biochimiques ou chimiques pour la production de PLA.

Les PLA, étant des polyesters, peuvent être préparés par polycondensation d'un acide carboxylique ou par polymérisation par ouverture de cycle (ROP¹) d'une lactone ou di-lactone, entre autres (e.g. le lactide).

¹ Ring-Opening Polymerization

SYNTHÈSE

Recyclage des déchets

Par sa prime voie de production, la fermentation microbienne, les PLA peuvent être un moyen de revaloriser les déchets organiques des collectivités. Les restes alimentaires sont découpés et pris en charge par une bactérie pour former l'acide lactique qui permet la polymérisation par voie chimique.

L'utilisation d'une bactérie propionique a montré la formation de P(L)LA avec un bon rendement et une haute activité optique. Les propriétés de ces PLA sont comparables à ceux obtenus à partir de l'acide lactique commercialisé.

Un tel procédé réduit l'impact carbone et les dépenses d'énergie tout en diminuant les déchets organiques produits: on réalise une production de 7 kg de PLA pour 100 kg de déchets (soit près de 34 % du carbone total).

Parmi les micro-organismes employés pour la dégradation des oligomères lactides et de l'acide lactique on retrouve des moisissures (e.g *Fusarium moniforme*) ou des bactéries (e.g *Pseudomonas putida*). La production d'acide lactique peut se faire à partir des restes alimentaires, les déchets des repas piscicols ou les boues de l'industrie papetière. Les résidus non transformables en PLA peuvent aussi être utilisés comme source d'énergie par combustion.

SYNTHÈSE

Voie biologique pure

Bien que la voie de synthèse bio-chimique des PLA soit efficace et produise des polymères à longue chaîne il existe des désagréments qu'elle ne peut éviter. Cela inclut principalement les risques sanitaires et environnementaux engendrés par les procédés chimiques et les catalyseurs employés lors des co-polymérisation visant à améliorer les propriétés mécaniques du PLA.

Les réactions respectueuses de l'environnement existent afin de remplacer les voies classiques utilisées en industrie chimique, mais il est aussi possible de créer des PLA par voie totalement biologique. Malgré un rendement bas et des PLA de faible poids moléculaire, une synthèse par fermentation possède plusieurs avantages par rapport à des procédés chimiques grâce à l'action métabolique des micro-organismes et au stockage des produits au sein des cellules.

Le mécanisme *in vivo* étant enzymatique, il peut utiliser une grande diversité d'acide carboxylique comme monomère et il s'affranchit des réactions parasites et des empoisonnements dus aux catalyseurs. Les problèmes de mélange qui surviennent avec l'augmentation de la viscosité lors des réactions chimiques sont aussi évités et on peut donc avoir, potentiellement, des PLA de poids moléculaire très important grâce à la rencontre plus facile des monomères sur les polymères à chaîne longue. La source principale pour la formation de PLA est le glucose qui est décomposé en pyruvate suivant différentes voies possibles (Figure 10). Le pyruvate peut ensuite amener à la création directe de PLA ou être décomposé intermédiairement en lactate (ces deux molécules sont les formes conjuguées de l'acide pyruvique et de l'acide lactique).

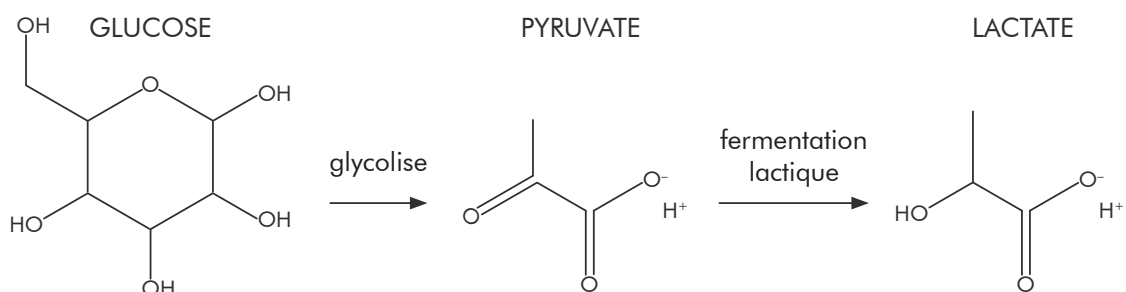


Figure 10: la glycolyse (rupture de cycle du glucose) entraîne la formation de phosphoenolpyruvate (PEP), fournissant grâce à une enzyme de l'énergie et du pyruvate. La fermentation lactique décompose le pyruvate en lactate.

SYNTHÈSE

Voie biochimique

La production industrielle de l'acide lactique est basée sur la fermentation bactérienne des polysaccharides (fermentation lactique). En effet la synthèse purement chimique de l'acide lactique comporte des désavantages: capacité de production réduite à cause des sous-produits non désirés, création d'un mélange de stéréo-isomères¹ L(+) et D(-) et hauts coûts de production.

Au contraire la fermentation lactique est stéréo-sélective et permet de fabriquer uniquement le stéréo-isomère L(+) utilisé comme monomère pour la polymérisation (la méthode homofermentative possède de meilleurs rendements).

Une souche de lactobacille est utilisée sous atmosphère appauvrie en oxygène pour produire l'acide lactique à partir des glucides, à pH acide (5.4 à 6.4) et entre 38 et 42 °C.

L'acide polylactique est ensuite synthétisé par voie chimique directement à partir de l'acide lactique ou après son estérification en lactide.

La première production d'acide polylactique vient de Carothers lors de ses travaux sur les polyesters et la recherche d'un polymère synthétique à haut poids moléculaire (>4.000 Da). Par condensation d'acide lactique (ici estérification), sous vide et en retirant l'eau formée, il fut capable de produire un PLA de faible poids moléculaire (Figure 11).

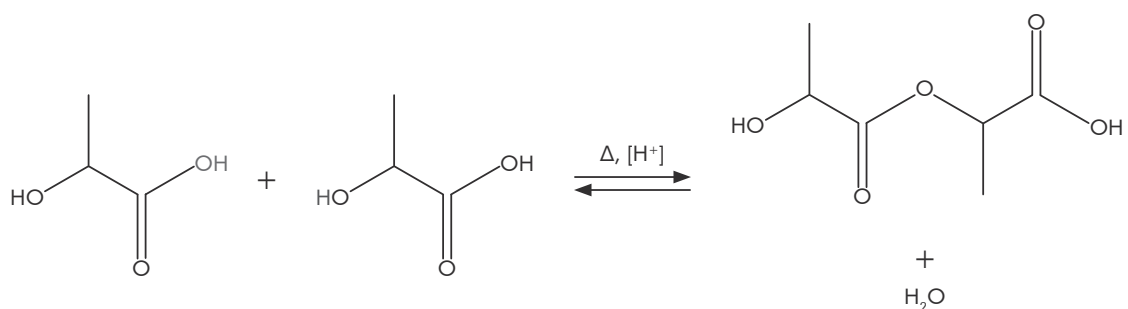


Figure 11: estérification de l'acide lactique à chaud et par catalyse acide. La réaction est réversible et demande que l'on retire l'eau au fur et à mesure afin de favoriser la réaction vers la synthèse du PLA. Par estérifications successives de l'oligomère produit on synthétise des polymères de plus en plus grands.

¹ deux molécules dont la formule et la composition sont les mêmes mais dont l'arrangement spatial est différent, ce qui peut affecter leurs propriétés physico-chimiques.

Le désavantage principal de la polycondensation est ce besoin de retirer l'eau en continu, ce qui requiert des conditions extrêmes (hautes températures et pression réduite), ajouté à des temps de réaction très longs. Cette préparation produit des PLA avec une grande disparité de longueur de chaîne.

La production de PLA par polycondensation peut créer des polymères à haut poids moléculaire plus facilement avec l'emploi d'un azéotrope¹ et de catalyseurs spécifiques. La solution azéotrope permet de faciliter la distillation (pression réduite moins importante) et la récupération du PLA par tamis moléculaire.

Avant d'être employé comme monomère du PLA, le lactide doit être produit par décomposition de l'acide lactique à chaud et extrêmement purifié avant la polymérisation. Cela augmente donc les coûts de production des PLA à partir de lactides.

En général l'industrie préfère utiliser la polymérisation à ouverture de cycle (ROP, Figures 12 et 14) pour obtenir des PLA à haut poids moléculaire, optiquement et cristallographiquement purs.

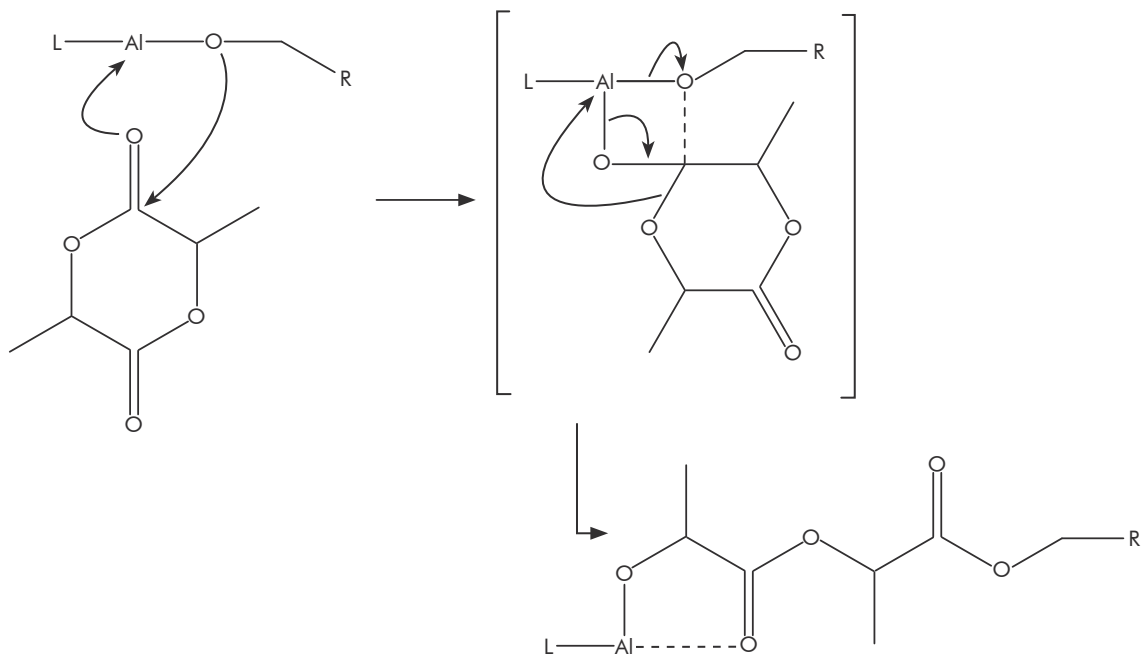


Figure 12: mécanisme de polymérisation à ouverture de cycle initiée par un catalyseur métallique (ici aluminium). La molécule de lactide est d'abord coordonnée avec le centre métallique par son oxygène cétonique. Le carbone associé est alors activé et subit l'attaque nucléophile du ligand au métal. Ce procédé mène à l'ouverture du cycle et la création d'une liaison métal-alkoxyde. D'autres molécules de lactide peuvent s'insérer à la suite avec régénération de la liaison métal-alkoxyde.

¹ un mélange d'au moins deux liquides dont la composition n'est pas modifiée par distillation (les vapeurs contiennent la même concentration que l'azéotrope).

Les conditions pour cette réaction requièrent des contenants scellés et secs, une pression réduite et de fortes températures mais permettent l'utilisation de multiples initiateurs contenant de l'étain, du zinc ou de l'aluminium (Figure 13) (e.g. le tetraphénylstannane, l'octanoate d'étain, l'isopropoxyde d'aluminium), ou des catalyseurs anioniques (e.g. le méthylate ou tert-butylate de potassium, le butyl lithium).

Le plus actif reste l'octanoate d'étain qui permet d'obtenir un mélange avec un stéréo-isomère majoritaire (faible degré de racémisation) à hautes températures et a également une faible toxicité (ce qui fait qu'il est accepté par la FDA).

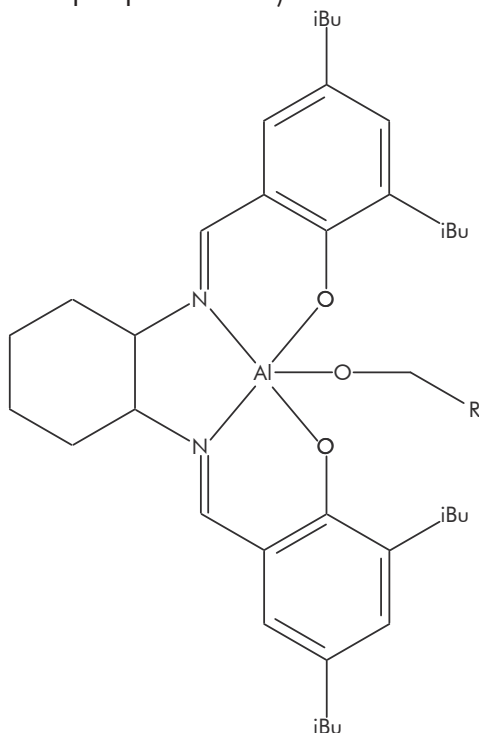
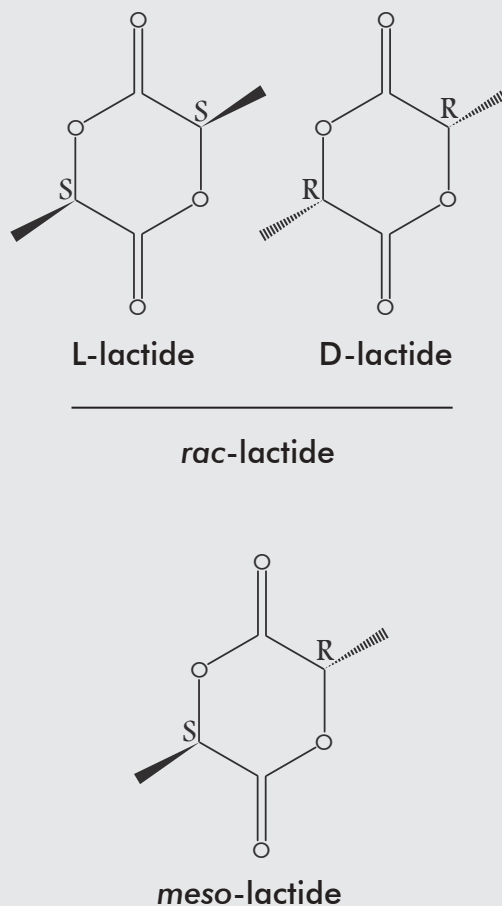


Figure 13: exemple de catalyseur aluminium (base de Schiff) pour la ROP sélective des lactides.

Le fait d'avoir un catalyseur stéréo-sélectif permet de sélectionner préférentiellement le stéréo-isomère qui sera polymérisé en premier.

Ainsi, suivant la composition des lactides obtenus par synthèse chimique, on peut créer des PLA de différente stéréochimie. Lorsque les L-lactide et D-lactide sont dans des proportions égales (mélange racémique) on parle de rac-lactide.



Un mélange 50:50 d'acides poly-(L)-lactique et poly-(D)-lactique (respectivement P(L)LA et P(D)LA) donne lieu à un polymère stéréocomplexe à point de fusion significativement plus haut (vers 224 °C).

L'usage d'un solvant organique peut créer d'autres problèmes comme son élimination, la contamination du polymère formé ou des difficultés dans la synthèse. Une autre méthode de synthèse propose d'utiliser des fluides à l'état supercritique, i.e. des liquides qui se comportent comme des gaz et qui tirent des avantages à ce double-état: un pouvoir dissolvant comparable à celui des liquides et les propriétés de transport du gaz. Le dioxyde de carbone supercritique (scCO_2) est très populaire pour cette utilisation puisqu'il est propre, relativement peu cher et possède de bonnes propriétés physiques.

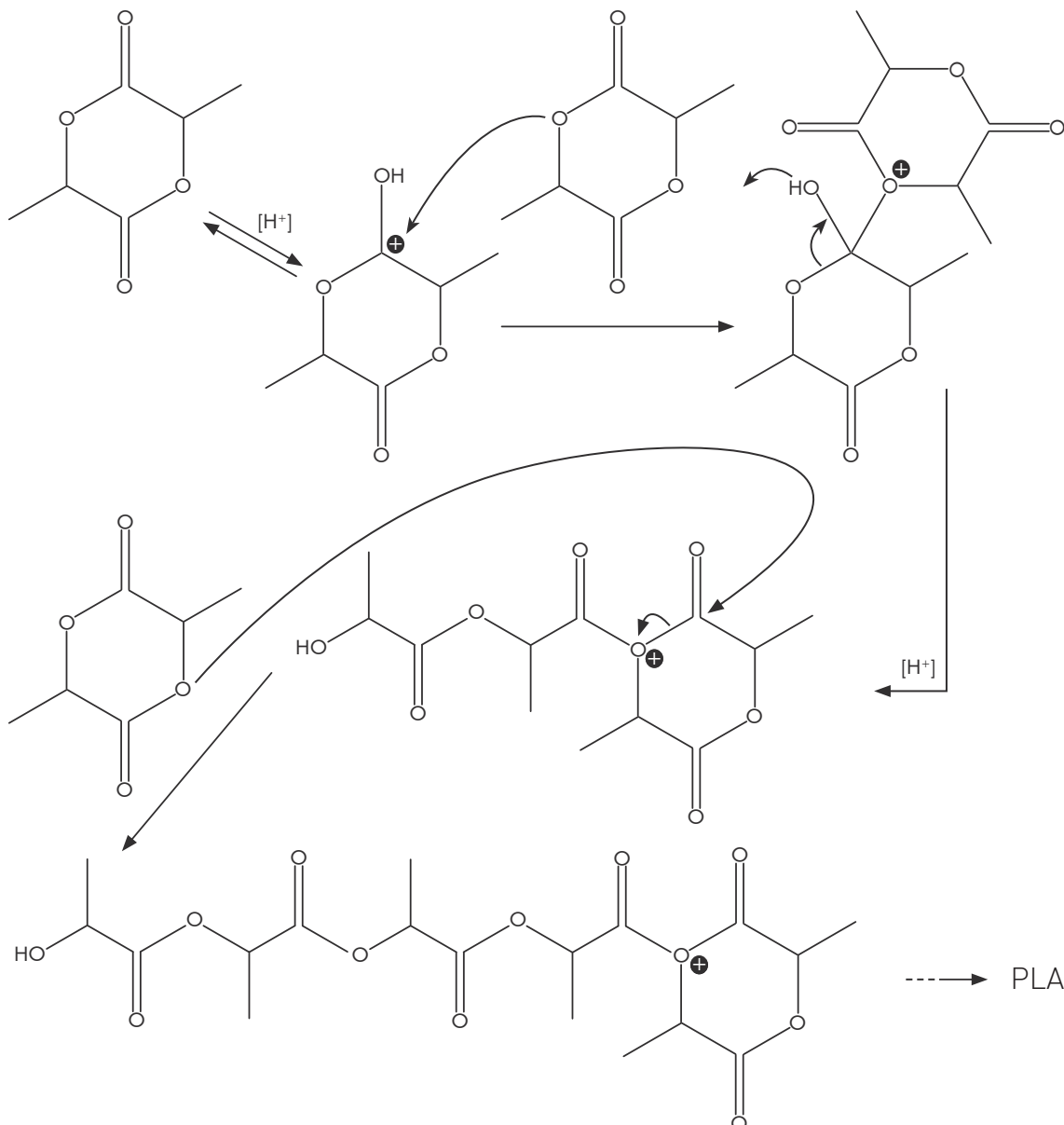


Figure 14: mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle initiée sous fortes conditions acides, après purification de lactides par distillation sous vide.

Les procédés de polycondensation directe sont moins coûteux (puisqu'utilisant l'acide lactique relativement bon marché) cependant les équilibres chimiques limitent la production de PLA à haut poids moléculaire. On arrive cependant à produire du P(L)LA à de très bonnes puretés grâce à des réactions de polycondensation en deux étapes par catalyse avec l'acide paratoluènesulfonique (APTS). Il est également possible d'obtenir des PLA lourds par polycondensation sous certaines conditions: en milieu fondu/solide dans un système binaire de chlorure d'étain dihydraté/APTS. Par cette réaction une molécule de 20 000 Da est d'abord préparé, cristallisé à plus de 1000 °C et chauffé à 140 °C durant 10-30h pour amener une polycondensation supplémentaire. De façon relativement courte on peut alors synthétiser des P(L)LA de haut poids moléculaire (plus de 500 000 Da) avec de bons rendements. Cette réaction produit donc des PLA en poids comparable à ceux préparés par ROP.

La combinaison des voies chimiques et biologiques n'est pas exclusivement représentée après la production de l'acide lactique par fermentation, mais aussi lors de la polycondensation (Figure 15). On peut effectivement produire des PLA par ROP catalysée par une enzyme (la lipase) à 37 °C. L'addition de gel de silice en solvant organique a aussi été étudiée dans ce cas et permet d'améliorer la conversion de l'acide lactique (98 %) et la stabilité de la lipase, tout en captant l'eau résiduelle.

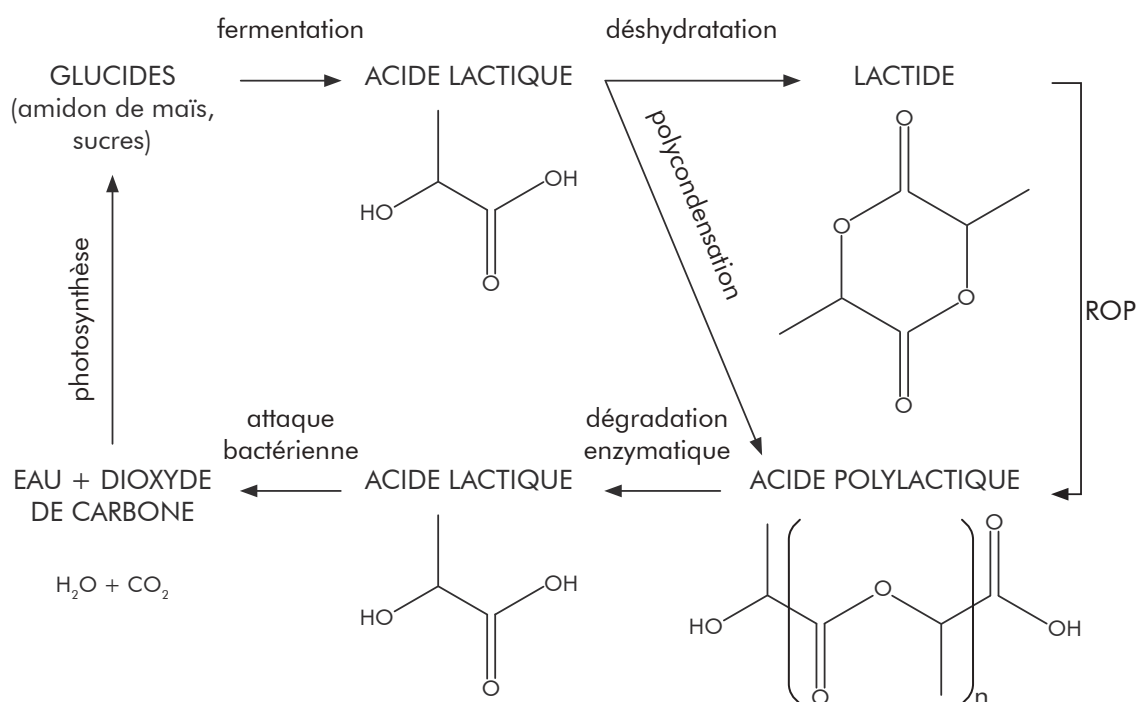


Figure 15: cycle de production des PLA par voie biochimique. L'acide lactique est produit par fermentation des polysaccharides. La chimie entre en jeu pour polymériser l'acide lactique (polycondensation/estérification) ou le lactide (polymérisation par ouverture de cycle) en PLA. L'action des organismes vivants permet la dégradation biologique de l'acide polylactique en fournissant de l'eau et du dioxyde de carbone réutilisés par les plantes pour la photosynthèse.

SYNTHÈSE

Réactions parasites

La polymérisation des PLA comporte des désagréments provenant principalement des conditions de réaction. En particulier les états fondus lors de certains procédés chimiques jouent un rôle important dans la favorisation des dégradations thermiques. Celles-ci peuvent prendre plusieurs formes et on les retrouve aussi avec les technologies de transformation en industrie :

- hydrolyse par la présence, même minime, d'eau
- dépolymérisation type « fermeture éclair » (zip-like)
- scission oxydative aléatoire
- transestérification intermoléculaire formant des esters (Figure 16), ou
- transestérification intramoléculaire formant des lactides de faible masse moléculaire

Il a été montré que la transestérification, inter- ou intramoléculaire peut avoir lieu à partir de 200 °C, accompagnée de la formation de monoxyde ou dioxyde de carbone (cf. #PLA_DÉGRADATIONS). Cette transestérification apparaît également lors de la ROP où elle concurrence la formation de PLA à haut poids moléculaire.

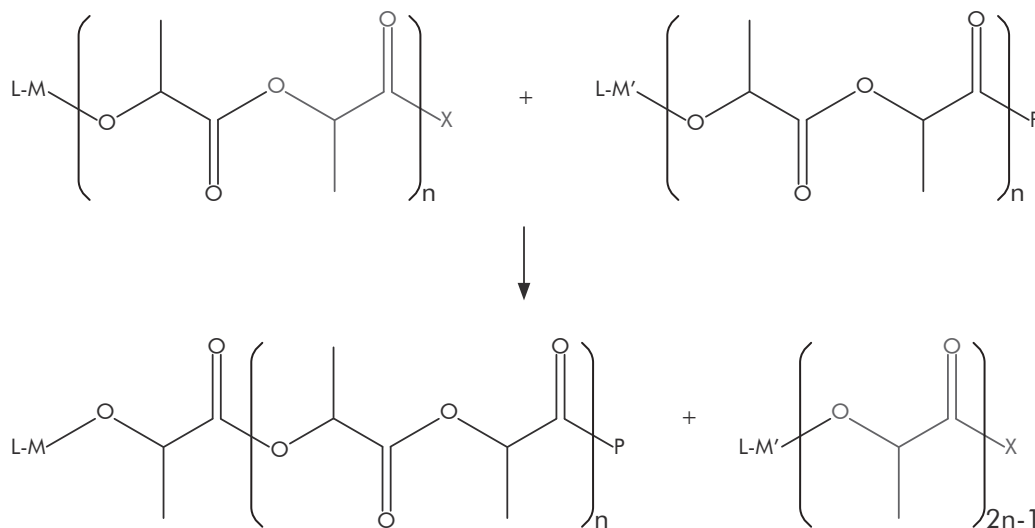


Figure 16: réaction de transestérification entre deux molécules de PLA avec ligand métal (L-M). On la retrouve notamment en tant que réaction parasite de la polymérisation à ouverture de cycle par catalyse métallique car elle diminue l'homogénéité des longueurs de chaîne des PLA produits.

DÉGRADATIONS

Décomposition thermique

La mise en forme et le traitement des PLA par des procédés employant ou générant de hautes températures, tout comme la synthèse en état fondu, est source de diverses dégradations thermiques. Les dégradations thermiques surviennent à des températures inférieures au point de fusion du PLA.

Cette altération peut être un échange d'ester (transestérification) par rétroscission¹ ciblant les terminaisons —OH des molécules (zip-like). Les produits de la réaction dépendent de la position à laquelle la réaction a lieu: elle peut ainsi donner lieu à la formation d'un lactide simple, d'un cycle oligomérique, ou du monoxyde de carbone et de l'acétaldéhyde (Figure 17). L'augmentation de la température n'induit pas une production d'acétaldéhyde élevée puisque, si cette dernière est favorisée dès 230 °C, elle décroît à partir de 440°C. En effet à cette température l'acétaldéhyde est décomposé en monoxyde de carbone et méthane.

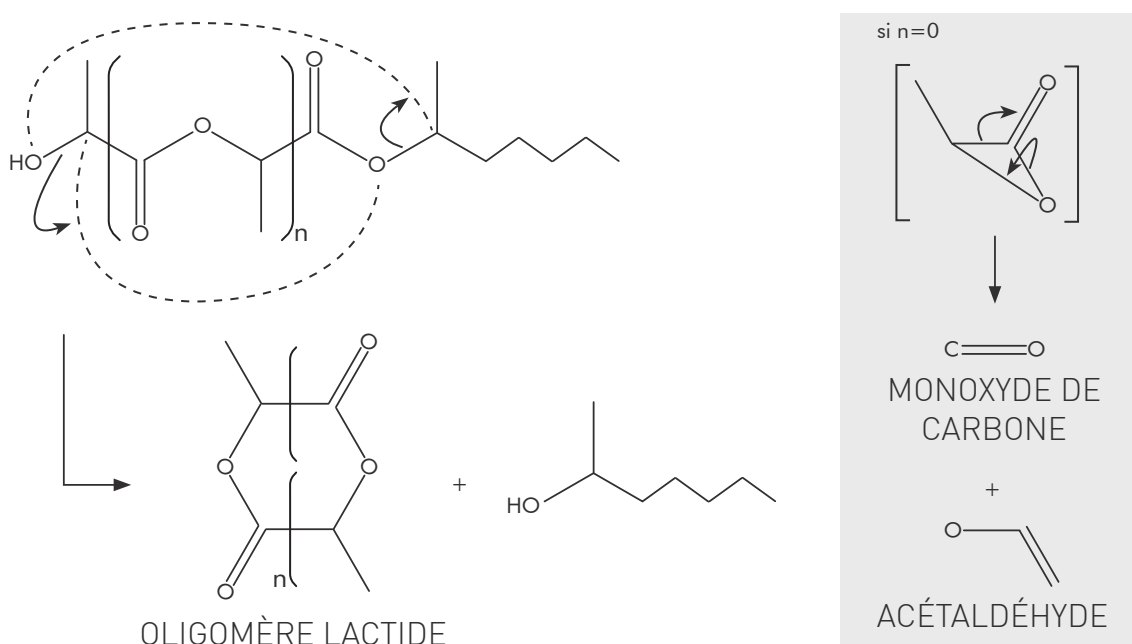


Figure 17: intra-décomposition des PLA en oligomères de lactide (si $n=1$ on forme un lactide). Une décomposition en fin de chaîne peut produire du monoxyde carbone et de l'acétaldéhyde.

¹ la rétroscission, ou *backbiting*, est caractéristique d'une transestérification intramoléculaire amenant à la formation d'un cycle: la molécule se courbe sur elle-même pour permettre la création d'une liaison.

À très haute température (270°C) les chaînes de polymères peuvent s'homolyser, c'est-à-dire qu'une liaison de la chaîne principale se coupe et ses électrons se répartissent sur chacun des atomes voisins pour former deux radicaux.

À plus hautes températures encore, de 300 à 500 °C, apparaissent des réactions de cis-élimination et thermo-oxydatives. On observe alors des ruptures aléatoires de liaison (Figure 18).

Si la formation d'acétaldéhyde ne pose pas de problème majeur, celle des lactides est indésirable d'un point de vue industriel. En effet les vapeurs de lactides peuvent former à la longue des couches de matière sur les équipements de transformation et les encrasser. Ce problème est généralement résolu en augmentant la température des équipements pour réduire les phénomènes de condensation.

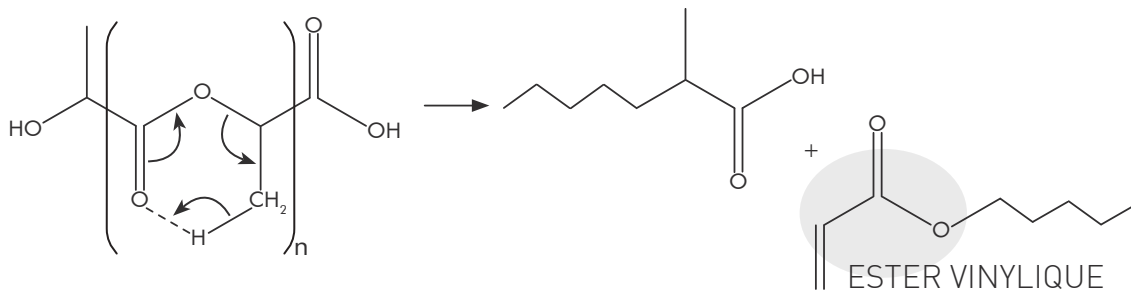


Figure 18: mécanisme de rupture de chaîne par transfert d'hydrogène, réaction aléatoire sur l'ensemble du polymère, amenant la formation d'un PLA de plus petite longueur de chaîne et un PLA terminé par un ester vinylique.

L'acétaldéhyde (ou éthanal) est un composé volatil et aromatique produit naturellement dans certains végétaux (on en retrouve dans les feuilles, fruits mûrs, café, etc.).

Si sa toxicité est suspectée il est considéré comme non nocif pour l'Homme et est présent dans de nombreux produits alimentaires. Cependant son caractère cancérigène, présumé suivant ses effets mutagènes chez les animaux, implique une certaine prudence dans l'utilisation des PLA pour les contenants et emballages alimentaires. D'une manière plus pragmatique, la migration de l'acétaldéhyde dans les produits induit un arrière-goût pouvant affecter ses propriétés gustatives.

C'est également un liquide très réactif et inflammable (il forme des composés explosifs en contact de certains métaux).

DÉGRADATIONS

Hydrolyse

En présence d'eau les PLA peuvent subir des ruptures de liaison (hydrolyse) sur toute la longueur de la chaîne de polymère (Figure 19). La catalyse peut être acide ou basique et va influencer la vitesse de dégradation, tout comme la quantité d'eau présente, la température ou encore la structure du polymère.

De par leur caractère hydrophile les PLA peuvent s'hydrolyser dans un milieu abiotique² très rapidement; les liaisons esters en sont les cibles. On retrouve ces phénomènes d'hydrolyse principalement entre 150 et 215 °C en industrie. Il est possible de créer des conditions plus douces d'hydrolyse avec une catalyse acide ou basique (e.g. dans une solution de phosphate à pH =7 et 37 °C).

Lors d'une catalyse acide ce sont les liaisons en fin de chaîne qui vont être coupées tandis que les scissions apparaissent aléatoirement et plus lentement lors d'une catalyse basique. Le poids moléculaire du PLA est aussi un facteur important dans la vitesse de réaction.

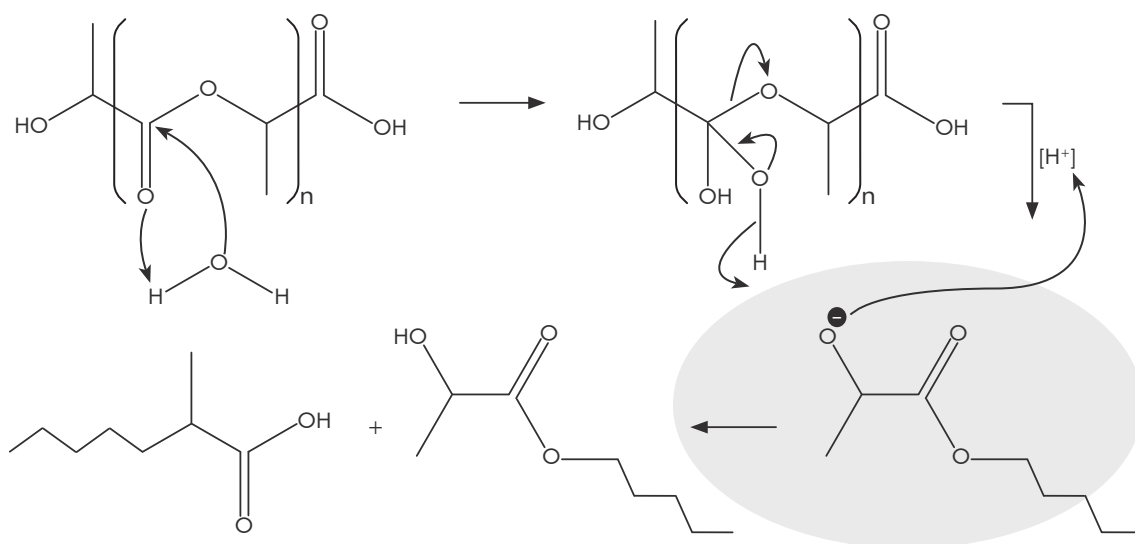


Figure 19: mécanisme d'hydrolyse des PLA avec rupture de chaîne formant deux autres molécules de PLA. La molécule d'eau libère un proton en se fixant et entraînant la rupture de liaisons; proton capté par l'oxygène anionique de la terminaison alcool.

2 c'est-à-dire tout milieu qui n'est pas un organisme vivant ou sans intervention d'une enzyme

L'hydrolyse peut aussi se faire par l'action d'une enzyme ou de l'activité microbienne, auquel cas c'est la cristallinité du PLA qui va principalement dicter la vitesse de réaction. Ces dégradations ont été récemment étudiées puisqu'elles ne requièrent pas de températures hautes. Les PLA sont d'abord hydrolysés pour donner des oligomères de faible poids moléculaire qui sont ensuite minéralisés dans l'environnement en dioxyde de carbone et en eau.

Une incubation avec de la protéinase K est utilisée à cette fin; des études ont montré une stabilité de poids moléculaire d'au moins 19 heures pour du PLA pur. La lipase peut hydrolyser les P(L)LA à faible poids moléculaire et certains copolymères, mais pas les P(D)LA. Une souche d'*Amycolatopsis*, isolée de sols, permet de dégrader 60% d'un film de PLA après 14 jours.

Cependant les micro-organismes capables de dégrader les PLA sont peu distribués dans les sols ce qui les rend moins facilement dégradés que d'autres polymères synthétiques. L'étude des dégradations microbiennes prend sens pour les packagings contenant des micro-organismes (bactéries lactiques) ou des champignons.

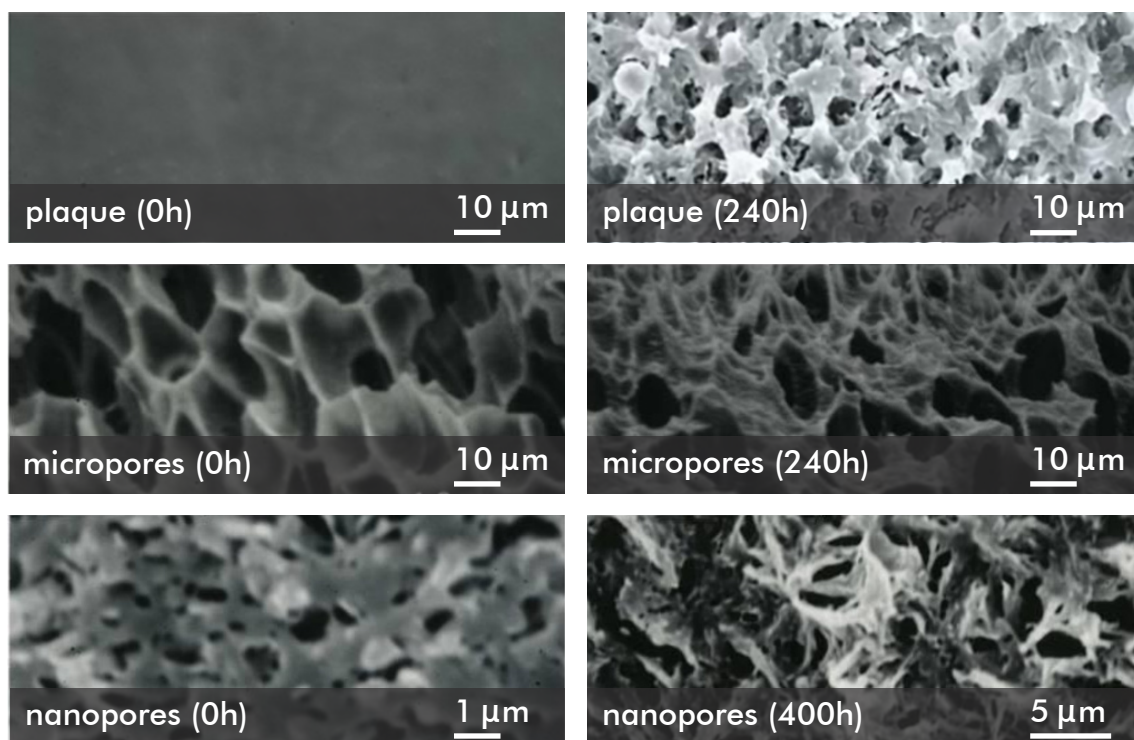


Figure 20: photographie par microscopie électronique à balayage (SEB) d'une surface de PLA pur avant et après dégradation enzymatique (plaque: 240 h; micropores: 240 h; nanopores: 400 h). La surface lisse est rendue poreuse par les dégradations ayant lieu sur les parties amorphes du PLA. L'aspect de surface des structures micropores et nanopores n'a pas subi d'altération significative, ce qui indique que l'hydrolyse se fait de façon plus importante au coeur de la matière. (Kido, 2014)

#PLA_DÉGRADATIONS

Des études en conditions in vivo pendant 28 jours ont montré que la dégradation du PLA s'accompagne de la libération d'acide lactique et que celle-ci augmente avec la quantité de PLA à faible poids moléculaire.

Le processus de diffusion de l'eau implique que plus une pièce de PLA est grande, plus rapide est sa dégradation. La surface du matériau se dégrade plus lentement que son centre: l'érosion a lieu de l'intérieur (Figure 20). Ainsi des films ou microsphères de PLA mettront plus de temps à être dégradés que des plaques ou des perles. De plus, c'est d'abord les régions amorphes du PLA où l'eau se diffuse en premier, avant les régions cristallines. On a donc une augmentation de la cristallinité du composé dans la première phase d'hydrolyse.

DÉGRADATIONS

Application au compostage

Dans le corps le PLA est dégradé par hydrolyse et les cellules prennent en charge les oligomères solubles formés pour former de l'acide lactique. On peut reproduire ces réactions pour traiter les déchets de PLA avec de bons rendements sans l'aide de catalyseurs qu'il faudrait ensuite retirer. À hautes températures (250 °C) et forte pression hydrique on décompose jusqu'à 90 % en 10-20 minutes.

Cependant les dégradations environnementales sont plus difficilement effectuées, principalement parce que les PLA sont résistants aux attaques de micro-organismes à température ambiante. De fait un compost de jardin ne peut permettre de dégrader efficacement les déchets de PLA. Dans le sol, il a été montré que des films de PLA de pureté optique différente sont réduits de 20 à 75 % après 20 mois.

Il faut opérer une hydrolyse préliminaire à 58 °C afin de réduire le poids moléculaire du polymère avant de permettre la biodégradation. En plaçant des bouteilles de PLA dans des conditions de compost réel (compost avec fumier, copeaux de bois et surplus alimentaire à 65 °C) on note une fragmentation dès le quatrième jour et une décomposition totale en un mois.

Dans le cas de la mise en place de tels systèmes le problème du tri des déchets se pose, notamment puisque le PET est très présent dans les packagings et s'apparente au PLA. Il existe néanmoins des études qui montrent l'efficacité des systèmes automatisés à distinguer les PLA du PET (93 %).

RÉFÉRENCES

- Amass, W., Amass, A., Tighe, B., (1998) A Review of Biodegradable Polymers: Uses, Current Developments in the Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyesters, Blends of Biodegradable Polymers and Recent Advances in Biodegradation Studies. *Polymer International*, Vol. 47, pp. 89-144. Elsevier
- Chisholm, M. H., (2010) Concerning the ring-opening polymerization of lactide and cyclic esters by coordination metal catalysts. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 82, No. 8, pp. 1647–1662. IUPAC
- Choi, K.-M., et al., (2013) Plasticization of poly(lactic acid) (PLA) through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending. / *European Polymer Journal*, Vol.49, pp. 2356–2364. Elsevier
- De Silva, R.T., et al., (2014) 3-D computational model of poly (lactic acid)/halloysite nanocomposites: Predicting elastic properties and stress analysis. *Polymer*, Vol. 55, pp. 6418-6425. Elsevier
- Hung, W.-C. , et al., (2015) Permeation of biological compounds through porous poly(L-lactic acid) (PLLA) microtube array membranes (MTAMs). *European Polymer Journal*, Vol. 67, pp. 166–173. Elsevier
- Jahno, V. D., et al., (2007) Chemical synthesis and in vitro biocompatibility tests of poly (L-lactic acid). *Journal of Biomedical Materials Research, Pt. A* DOI 10.1002. Wiley InterScience
- Jamshidian, M., et al., (2010) Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, Vol. 9. Institute of Food Technologists®
- Kido, Y., Sakai, R., John, B., Okamoto, M., Seppälä, J.V., (2014) Preparation and Enzymatic Degradation of Porous Crosslinked Polylactides of Biomass Origin. *Int. J. Mol. Sci.*, Vol. 15, n°6, pp 9793-9808. MDPI Open Access
- Kohn, F. E., et al., (1983) The Mechanism of The Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide. *Eur. Polym..L*, Vol. 19, No. 12, pp. 1081-1088. Pergamon Press Ltd

- Lasprilla, A.J.R., et al., (2012) Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances*, Vol. 30, pp. 321–328. Elsevier
- Lim, L.-T., et al., (2008) Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, Vol. 33, pp. 820–852. Elsevier
- Lopes, M. S., Jardini, A. L., and, Filho, R. M., (2014) Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications. *Chemical Engineering Transactions*, Vol. 38, pp. 331-336. AIDIC
- Ma, P., et al., (2012) Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. *European Polymer Journal*, Vol. 48, pp. 146–154. Elsevier
- Park, S. J., et al., (2012) Biosynthesis of lactate-containing polyesters by metabolically engineered bacteria. *Biotechnology Journal*, Vol. 7, pp. 199–212. Wiley-VCH
- Petchwattana, N., Covavisaruch, S., (2014) Mechanical and Morphological Properties of Wood Plastic Biocomposites Prepared from Toughened Poly(lactic acid) and Rubber Wood Sawdust (*Hevea brasiliensis*). *Journal of Bionic Engineering*, Vol. 11, pp. 630–637. ScienceDirect
- Pivsa-Art, S., et al., (2013) Synthesis of Poly(D-lactic acid) Using a 2-Steps Direct Polycondensation Process. *Energy Procedia*, vol. 34, pp. 604 – 609. Elsevier
- Porter, K. A., (2006) Ring Opening Polymerization of Lactide for The synthesis of Poly (Lactic Acid). University of Illinois.
- Sakai, K., et al., (2004) Making Plastics from Garbage. *Journal of Industrial Ecology*, Vol. 7, No. 3-4, pp. 63-74. MIT Press
- Woraprayote, W., et al., (2013) Anti-listeria activity of poly(lactic acid)/sawdust particle biocomposite film impregnated with pediocin PA-1/AcH and its use in raw sliced pork. *International Journal of Food Microbiology*, Vol. 167, pp. 229–235. Elsevier
- Yang, J. E., et al., (2013) Microbial production of lactate-containing polyesters. *Microbial Biotechnology*, Vol. 6, pp. 621–636. Wiley InterScience
- Yu, N. Y. C., et al., (2010) Biodegradable Poly(α -hydroxy acid) Polymer Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol. 93b, No. 1, pp. 285-295. Wiley InterScience



rCP design global

60 rue Blaise Pascal - 37 000 Tours

tel +33 (0)2 47 75 25 25 / fax +33 (0) 2 47 20 10 56

www.rcp.fr / blog.rcp.fr

www.pinterest.com/rcpdesignglobal/

www.myfrenchtram.com

