Développement d'une méthodologie d'évaluation de la dégradabilité, dédiée à l'éco-conception. Application à des formulations à base de polyesters biosourcés et biodégradables.

Emma Delamarche

▶ **To cite this version:**

Emma Delamarche. Développement d'une méthodologie d'évaluation de la dégradabilité, dédiée à l'éco-conception. Application à des formulations à base de polyesters biosourcés et biodégradables.. Matériaux. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSEI036 . tel-03405892

HAL Id: tel-03405892
https://theses.hal.science/tel-03405892

Submitted on 27 Oct 2021

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

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

N°d'ordre NNT : 2021LYSEI036

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N°34
Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères

Soutenue publiquement le 23/06/2021, par :
Emma Delamarche

Développement d'une méthodologie d'évaluation de la dégradabilité, dédiée à l'éco-conception. Application à des formulations à base de polyesters biosourcés et biodégradables.

Devant le jury composé de :

BAYARD Rémy, Maître de Conférences - HDR, INSA de Lyon	Co-directeur de thèse
GUENTHER SOARES Bluma, Professeure, Université Fédérale de Rio de Janeiro	Examinatrice
LEROY Eric, Directeur de Recherche, CNRS (GEPEA UMR 6144)	Rapporteur
LIVI Sébastien, Maître de Conférences, INSA de Lyon	Examinateur
MASSARDIER Valérie, Maître de Conférences - HDR, INSA de Lyon	Directrice de thèse
PERRIN Didier, Professeur, Mines d'Alès	Rapporteur

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **https://www.edchimie-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	**M. Stéphane DANIELE** C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne **directeur@edchimie-lyon.fr**
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **https://edeea.universite-lyon.fr** Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	**M. Philippe DELACHARTRE** INSA LYON Laboratoire CREATIS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 **philippe.delachartre@insa-lyon.fr**
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	**M. Philippe NORMAND** Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX **philippe.normand@univ-lyon1.fr**
EDISS	**INTERDISCIPLINARITE SCIENCES-SANTE** **http://ediss.universite-lyon.fr** Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	**Mme Sylvie RICARD-BLUM** Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 **sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr**
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** **http://edinfomaths.universite-lyon.fr** Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	**M. Hamamache KHEDDOUCI** Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 **hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr**
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** **http://ed34.universite-lyon.fr** Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	**M. Stéphane BENAYOUN** Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 **stephane.benayoun@ec-lyon.fr**
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** **http://edmega.universite-lyon.fr** Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	**M. Jocelyn BONJOUR** INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX **jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr**
ScSo	**ScSo*** **https://edsciencessociales.universite-lyon.fr** Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	**M. Christian MONTES** Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 **christian.montes@univ-lyon2.fr**

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Résumé

En réponse aux problématiques posées par la persistance des matériaux polymères conventionnels tels que les polyoléfines dans l'environnement, ainsi que par l'utilisation de ressources fossiles, de nombreuses alternatives biosourcées et/ou biodégradables apparaissent sur le marché. Dans une démarche d'éco-conception, lors de la formulation d'un nouveau matériau pour en moduler les performances, les propriétés d'usage, la mise en œuvre, mais aussi la fin de vie doivent être considérées dans le but de proposer des compromis visant à réduire l'empreinte environnementale globale.

La thèse propose une méthodologie visant à guider l'anticipation de la fin de vie dès l'étape de conception, en particulier en vue de valorisations organiques par traitement biologique. Cette méthodologie mise en place vise à favoriser le développement de matériaux à fin de vie contrôlée et à identifier les paramètres influençant leur dégradation.

Un ensemble d'études permettant d'évaluer l'hydrolysabilité abiotique et enzymatique, la biodégradabilité dans des boues de station d'épuration, ainsi que la fragmentation dans des milieux scénarisés, ont été mis en place, à l'aide de séries de films biodégradables. Il s'agit de matériaux à base de polyesters : poly(butylène succinate) ou poly(butylène succinate-co-adipate), mélangés avec de la lignine, de l'acide polylactique ou de l'amidon. Afin d'assurer la compatibilité de ces mélanges, des liquides ioniques et solvants eutectiques ont été employés. L'impact de ces additifs sur les propriétés de biodégradabilité des matériaux polymères a été peu étudié dans la littérature. La thèse permet dans une certaine mesure d'établir un lien entre formulation et dégradabilité, grâce à la caractérisation des échantillons à l'état initial et au suivi de leurs propriétés après dégradation, et de proposer des pistes visant à la conception de matériaux à dégradabilité contrôlée.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Principales abréviations

A-M	Méthylsulfate de tris(2-hydroxyéthyl)méthylammonium
ATG	Analyse thermogravimétrique
$CDCl_3$	Chloforme deutéré
$CHCl_3$	Chloroforme
DES	Solvant eutectique (mélange chlorure de choline:glycérol dans le chapitre 3)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
LI	Liquide ionique
MEB	Microscopie électronique à balayage
NaOH	Hydroxyde de sodium
PBS	Poly(butylene succinate)
PBSA	Poly(butylène succinate-co-adipate)
P-Cl	Chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium
PLA	Acide polylactique
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
THF	Tetrahydrofurane
Tc	Température de cristallisation
Tg	Température de transition vitreuse
Tm	Température de fusion
$\overline{M_n}$	Masse molaire moyenne en nombre
$\overline{M_w}$	Masse molaire moyenne en masse
I	Indice de dispersité
ΔH_m	Enthalpie de fusion
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Sommaire général

Résumé ... 4

Principales abréviations ... 5

Sommaire général ... 6

Remerciements ... 12

Introduction générale ... 13

Chapitre 1 : Etude bibliographique ... 15

1 Contexte général ... 15

1.1 Production de plastiques ... 15

1.2 Impact environnemental ... 15

1.2.1 Utilisation de ressources fossiles ... 15

1.2.2 Fin de vie « non contrôlée » des déchets plastiques ... 15

1.2.3 Conséquences sur la biosphère ... 16

1.3 Les « biopolymères » ... 16

1.3.1 Définitions ... 16

1.3.2 Biopolymères courants ... 17

1.3.3 Enjeux de la production de plastiques biosourcés et/ou biodégradables ... 19

1.3.4 Réglementation ... 21

1.3.5 Marché des plastiques biosourcés et/ou biodégradables ... 21

2 Dégradation des matériaux polymères ... 22

2.1 Définitions ... 22

2.2 Scénarios de fin de vie contrôlée ... 23

2.2.1 Compostage ... 24

2.2.2 Méthanisation ... 24

2.2.3 Recyclage enzymatique ... 25

2.3 Mécanismes de dégradation des polymères ... 25

2.3.1 Mécanismes généraux ... 25

2.3.2 Mécanismes abiotiques ... 26

2.3.3 Mécanismes biologiques ... 28

2.4 Facteurs d'influence de la biodégradabilité des polymères ... 31

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.4.1 Facteurs liés aux caractéristiques du matériau 31
2.4.2 Facteurs liés à l'environnement 35
2.4.3 Adapter la biodégradabilité des polymères 37
2.5 Méthodes d'évaluation de la dégradabilité 41
2.5.1 Milieux abiotiques 41
2.5.2 Milieux biotiques 41
2.5.3 Paramètres de suivi 43
2.5.4 Evaluation de l'écotoxicité 44
3 Mélanges de polyesters biodégradables 46
3.1 Polyesters 46
3.1.1 Poly(butylène succinate) (PBS) 46
3.1.2 Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA) 51
3.1.3 Poly(acide lactique) (PLA) 53
3.1.4 Mélanges PBS/PLA 61
3.2 Amidon et lignine 62
3.2.1 Amidon 62
3.2.2 Lignine 64
3.3 Liquides ioniques et solvants eutectiques 66
3.3.1 Définitions 66
3.3.2 Propriétés générales 68
3.3.3 Toxicité et biodégradabilité 69
3.3.4 Utilité dans les matrices polymères 69
4 Conclusion 70

Chapitre 2 : Méthodologie 71

1 Formulations étudiées 71
1.1 Produits 71
1.1.1 Matrices polymères 71
1.1.2 Autres constituants 71
1.1.3 Additifs compatibilisants 72
1.2 Mise en œuvre 73
1.2.1 Matériaux à base de PBS (chapitre 3) 74
1.2.2 Matériaux à base de PBSA et d'amidon 77

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2 Mise en place d'une méthodologie de suivi de la dégradation de matériaux polymères 79
3 Essais de dégradation 81
3.1 Hydrolyse enzymatique 81
3.1.1 Lipase de *Pseudomonas cepacia* 81
3.1.2 Protéinase K de *Tritirachium album* 82
3.2 Biodégradation en milieux aqueux 82
3.3 Essais de désintégration 85
3.3.1 Enfouissement dans un sol 85
3.3.2 Enfouissement dans un compost 86
3.3.3 Eau permutée 87
3.3.4 Atmosphère humide 87
4 Outils de caractérisation 88
4.1 Hydrophobie de surface 89
4.2 Morphologie (Microscopie Electronique à Balayage) 89
4.3 Suivi de masse 89
4.4 Propriétés thermiques (Calorimétrie différentielle à balayage) 90
4.5 Analyses de masses molaire par Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) 90
4.6 Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) 91
4.6.1 Echantillons solides 91
4.6.2 Identification des produits de dégradation solubles dans l'eau 97
4.7 Analyse thermogravimétrique 97

Chapitre 3 : Séries à base de poly(butylène succinate) 98
1 Introduction 99
2 Formulations modèles PBS et PLA 100
2.1 Caractérisation 101
2.1.1 Observations visuelles 101
2.1.2 Masses molaires moyennes 101
2.1.3 Hydrophobie de surface 104
2.1.4 Propriétés thermiques 104
2.1.5 Conclusions sur l'état initial 110
2.2 Tests d'hydrolyse 111
2.2.1 Hydrolyse en milieu basique 111

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2 Hydrolyse enzymatique 116
2.2.3 Conclusion 124
3 Mélanges PBS/lignine 126
3.1 Caractérisation de l'état initial 126
3.1.1 Masses molaires moyennes initiales 126
3.1.2 Caractéristiques thermiques 126
3.1.3 Morphologie (MEB) 127
3.1.4 Conclusions sur les caractéristiques initiales des échantillons PBS/lignine 128
3.2 Essais de dégradation 129
3.2.1 Essai de d'hydrolyse enzymatique 129
3.2.2 Essais de biodégradation (boues de station d'épuration) 130
3.2.3 Essais de désintégration 136
3.3 Conclusion générale sur la série PBS/lignine 148
4 Mélanges PBS/PLA 149
4.1 Caractérisation de l'état initial 149
4.1.1 Epaisseur des films et angle de contact 149
4.1.2 Masses molaires moyennes initiales 150
4.1.3 Caractéristiques thermiques 151
4.1.4 Morphologie 152
4.1.5 Conclusions 154
4.2 Essais de dégradation 155
4.2.1 Essais d'hydrolyse enzymatique 155
4.2.2 Essais de biodégradation (boues de station d'épuration) 159
4.2.3 Essais de désintégration 162
4.3 Conclusion générale sur la série PBS/PLA 170
5 Conclusion 172

Chapitre 4 : Série à base de poly(butylène succinate-co-adipate) et d'amidon .. 173

1 Introduction 173
2 Formulations modèles PBSA 173
2.1 Caractérisation 174
2.1.1 Masses molaires moyennes 174
2.1.2 Hydrophobie de surface 175

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.3 Propriétés thermiques 175
2.1.4 Conclusion 177
2.2 Essais de dégradation 177
2.2.1 Hydrolyse basique 177
2.2.2 Hydrolyse enzymatique 180
2.3 Conclusion sur les formulations modèles PBSA 185
3 Mélanges PBSA/Amidon 186
3.1 Caractérisation à l'état initial 186
3.1.1 Hydrophobie de surface 186
3.1.2 Masses molaires moyennes 187
3.1.3 Exsudation des additifs 187
3.1.4 Propriétés thermiques (DSC) 190
3.1.5 Morphologies 192
3.1.6 Conclusions sur les caractéristiques initiales 192
3.2 Essais de dégradation 193
3.2.1 Essais d'hydrolyse enzymatique 193
3.2.2 Essais de biodégradation (boues d'épuration) 195
3.2.3 Essais de désintégration 205
3.2.4 Conclusion des essais de dégradation 215

Discussion générale 219
1 Méthodologie 219
1.1 Choix des milieux d'étude et paramètres de suivi 219
1.2 Compréhension des mécanismes 221
1.3 Echantillons étudiés 222
2 Pistes proposées pour l'élaboration de composites à biodégradabilité contrôlée 223
2.1 Phases « prédégradées » qui se dégradent à partir d'un seuil de température 223
2.2 Mélanges de polyesters avec composés biodégradables 224
2.3 Fuite de composés biodégradables 224
Conclusion générale 225
Références bibliographiques 227
Annexes 249

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

1 Annexe A : Mise en place des essais d'hydrolyse enzymatique 249
1.1 Lipase de Pseudomonas cepacia 249
1.1.1 Spécificité et température d'essai 249
1.1.2 Influence de la masse molaire moyenne initiale 250
1.1.3 Influence de la cristallinité 251
1.1.4 Conclusions 253
1.2 Protéinase K de Tritirachium album 254
1.2.1 Spécificité 254
1.2.2 Influence du degré de cristallinité 254
1.2.3 Concentration en enzyme 256
1.2.4 Conclusions 257
2 Annexe B : Clichés MEB 258
2.1 Séries PBS (chapitre 3) 258
2.1.1 Surface d'échantillons de formulations modèles après hydrolyse basique 258
2.1.2 Surface de films après enfouissement, série PBS/lign 261
2.1.3 Surface de films après enfouissement, série PBS/PLA 264
2.1.4 Surface de mélanges PBS/PLA après hydrolyse basique 269
2.2 Séries PBSA (chapitre 4) 270
2.2.1 Surface formulations modèles après hydrolyse basique 270
2.2.2 Tranches échantillons PBSA/amidon à l'état initial 272
2.2.3 Surface de films après essais d'hydrolyse enzymatique 274
3 Annexe C : Spectres RMN 278
3.1 Produits de dégradation (chapitre 3) 278
3.2 Produits de dégradation séries PBSA (Chapitre 4) 282
3.2.1 PBSA seul 282
3.2.2 PBSA/amidon 283
3.2.3 Mélanges avec additifs 284
4 Annexe D : Photographies essais de désintégration (séries PBS, chapitre 3) 289
5 Annexe E : ATG des mélanges PBSA/Amidon 291
6 Annexe F : Normes et labels 292

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Remerciements

Ce manuscrit est le résultat de trois années passées au sein des laboratoires Ingénierie de Matériaux Polymères (IMP, UMR 5223) et Déchets Eaux Environnement Pollutions (DEEP, EA 7429). Mes remerciements vont tout d'abord à mes directeurs de thèse, Valérie Massardier et Rémy Bayard, pour la proposition du sujet, le suivi, et leurs conseils et leur disponibilité tout au long du projet. Je voudrais également remercier les membres du jury, Eric Leroy, Didier Perrin, Bluma Guenther Soares, et Sébastien Livi, d'avoir accepté et pris le temps d'évaluer ce travail.

Je remercie l'ensemble du personnel de l'IMP et du DEEP, pour leur accueil chaleureux et leur bienveillance, notamment Isa et Mallou pour leur patience et leur gentillesse, Agnès pour son aide précieuse et le temps consacré à la SEC, Carlos et Patrick pour leurs conseils en RMN, Ahmed et Alvaro qui ont pris le temps de partager leurs compétences et connaissances en biologie, Guilhem pour son aide technique, David pour les innombrables mesures de COT que j'ai pu demander, et la recherche de protocole permettant de mesurer des teneurs en amidon, ainsi qu'Hervé et Nathalie pour leur aide dans le recherche de méthodes et leur partage de connaissances techniques au DEEP. Je remercie également Sébastien, Raphaël, Agnès et Luanda pour leurs idées et suggestions, ainsi que leur apport de connaissances sur les matériaux étudiés. Un grand merci également à Elia, Edson, Agathe et Amandine qui ont apporté une aide immense et qui ont été force de propositions.

Je tiens enfin à remercier tous les doctorants et post-doctorants des laboratoires IMP et DEEP pour leur bonne humeur quotidienne et les conversations riches, et notamment toutes les personnes avec qui j'ai eu l'honneur de partager un bureau : Guillaume, David, Jérémy, Marc, Amel, Marie, Baptiste, David, Houssem.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Introduction générale

Ces dernières décennies, la question environnementale soulevant de nombreuses inquiétudes, la filière de production de matériaux plastiques propose des alternatives ayant des impacts réduits sur les écosystèmes. Ainsi, de nouveaux polymères sont développés afin de limiter la consommation de ressources fossiles et réduire les émissions de gaz à effet de serre. Il s'agit d'une part de produire des polymères à partir de ressources renouvelables et, d'autre part, d'optimiser les filières de valorisation des plastiques en fin de vie. C'est pourquoi, lors de la conception d'un nouveau produit, son impact environnemental est étudié afin qu'il soit le plus faible possible, de la production du matériau à sa fin de vie. Afin d'adapter des propriétés d'un polymère à l'application souhaitée, ainsi qu'aux conditions de mise en œuvre, il est courant de le mélanger avec des additifs (charges minérales, composés organiques, autres polymères, etc.). La « recette » du matériau, c'est-à-dire l'ensemble des additifs ajoutés à des teneurs données dans une matrice polymère, est appelée formulation. Les polymères biodégradables et biosourcés sont ainsi rarement employés seuls et nécessitent ainsi d'être formulés afin que leurs propriétés conviennent à un cahier des charges donné. Dans une démarche d'éco-conception, les propriétés d'usage (propriétés mécaniques, barrière, etc.), de mise en œuvre (viscosité, propriétés thermiques, etc.) et la **fin de vie** des nouveaux matériaux doivent être considérés dans le but de réduire leur empreinte environnementale. Dans le cas des matériaux polymères biodégradables, est-il possible de concevoir un produit avec biodégradation contrôlée ? Si oui, comment ? Quels choix d'additifs sont judicieux ? Quelles voies de fin de vie sont pertinentes à étudier ? Une méthodologie permettant d'aider au design de nouvelles formulations doit alors être développée.

Les travaux de thèse présentés se **focalisent sur l'intégration de la fin de vie au cours de l'étape de conception**, et plus précisément de la biodégradabilité (« recyclage organique »). L'objectif est alors **de mettre en place une méthodologie** permettant de :

- développer des matériaux à fin de vie contrôlée. Ceux-ci doivent être fonctionnels pendant leur durée d'utilisation, tout en étant recyclables en fin de vie par voie biologique ;
- identifier les mécanismes associés à la dégradation des polymères en fonction des caractéristiques des matériaux plastiques étudiés.

La méthodologie développée doit permettre d'évaluer la propriété de dégradabilité de nouveaux matériaux, simplement et rapidement lors de l'étape de conception. Elle sera mise en place à l'aide de séries de films de mélanges polyesters formulés au sein du laboratoire dans le but de fabriquer de nouveaux matériaux biodégradables hydrolysables et biodégradables (films d'emballage ou de paillage) à fin de vie maîtrisée. Il s'agit de mélanges à base de polyesters additivés avec des agents de compatibilisation : liquides ioniques (LI) ou solvant eutectique (DES). L'impact de l'ajout de liquide ionique ou solvant eutectique sur les propriétés de biodégradabilité des matériaux polymères étant peu étudié dans la littérature, l'étude a également pour objectif d'identifier leurs principaux facteurs d'influence sur la propriété de dégradabilité et de comprendre les mécanismes de (bio)dégradation afin d'établir un lien entre formulation et comportement en fin de vie.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

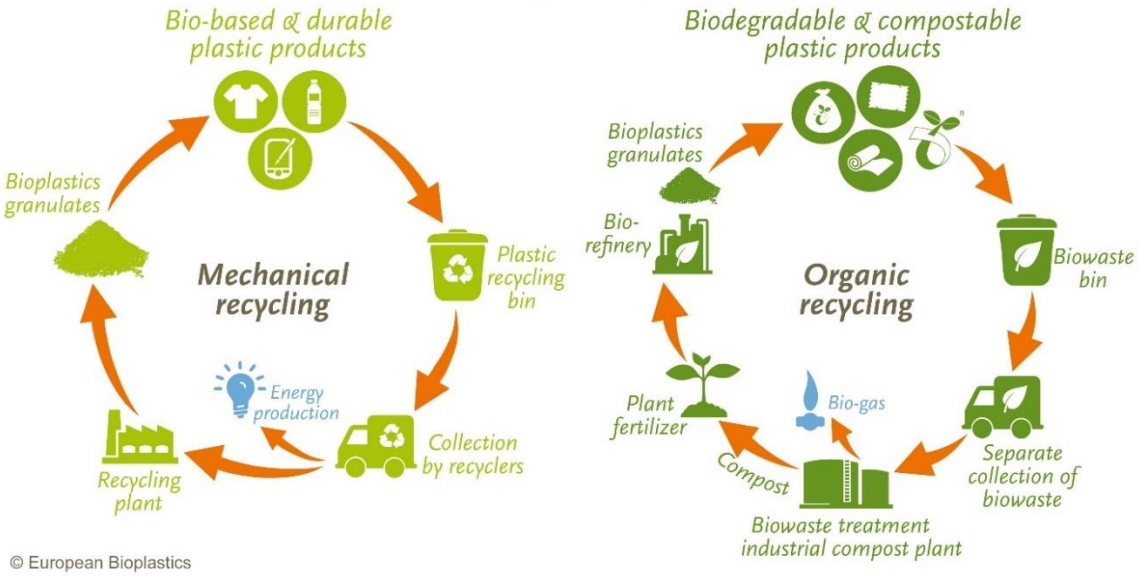


Figure 1 : Economie circulaire appliquée dans le cadre de plastique biosourcés et/ou biodégradables (European Bioplastics).

Dans un premier temps, après avoir précisé le contexte et les enjeux de la fin de vie des matériaux plastiques, les mécanismes de dégradation et les facteurs influents seront documentés. L'étude se focalisant sur les matériaux biodégradables, seuls les scénarios de fin de vie compatibles avec un recyclage « organique » sont considérés. Sur la base de documents et normes disponibles dans la littérature, différents protocoles de dégradation peuvent être envisagés. Après avoir sélectionné les environnements et les techniques de suivi adaptées (chapitre 2), la méthodologie mise en place est appliquée à l'aide de trois séries distinctes de formulations à base de polyesters. Il s'agit de mélanges à base de poly(butylène succinate) (PBS) avec de la lignine ou de l'acide poly lactique (PLA) (chapitre 3), ainsi que de mélanges de poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA) avec de l'amidon (chapitre 4). L'étude des propriétés à l'état initial sera effectuée, afin de comprendre quelles caractéristiques sont les plus pertinentes à évaluer. Des liquides ioniques et solvants eutectiques sont utilisés comment agents de compatibilisation. La méthodologie mise en place devant permettre en outre de caractériser les mécanismes de dégradation, elle évaluera l'influence de ces additifs compatibilisants sur la biodégradabilité, ce qui jusqu'à présent a été peu étudié dans la littérature scientifique. Pour ce dernier point, la mise en œuvre de formulations simplifiées contenant seulement un polyester et un liquide ionique ou solvant eutectique permettra d'isoler le rôle de ces additifs.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1 CONTEXTE GÉNÉRAL

1.1 PRODUCTION DE PLASTIQUES

Depuis les années 1950, plus de 7 milliards de tonnes de matériaux plastiques ont été produites. Cette production est toujours en augmentation. En 2015, ce sont 381 millions de tonnes de plastiques qui ont été produites [1]. Le tiers de ces matériaux est destiné à la fabrication de produits à usage unique (dont une moyenne de 35 millions de bouteilles plastiques et 500 milliards de sacs plastiques produits chaque année) [2]. L'emballage est le secteur consommant le plus de plastiques (146 millions de tonnes en 2015), suivi du secteur de la construction (65 millions de tonnes). En Europe, en 2015, l'emballage représentait près de 40% de la demande en plastiques [3]. Or, les emballages ayant une faible durée d'usage, ils sont la principale source de déchets plastiques : en 2011, environ 63% des déchets plastiques étaient issus d'emballages [4].

1.2 IMPACT ENVIRONNEMENTAL

1.2.1 Utilisation de ressources fossiles

Les polymères les plus produits sont des polyoléfines (polyéthylène et polypropylène), issues de ressources pétrolières non renouvelables [5]. 6% du pétrole mondial est utilisé pour la production de matériaux polymères. Cette proportion est croissante et pourrait atteindre près de 20% en 2050 [6]. Or, la dépendance vis-à-vis des ressources fossiles n'est pas acceptable dans une démarche de préservation des ressources non renouvelables. Cependant, en raison du faible coût du pétrole, les alternatives biosourcées, plus coûteuses, sont encore relativement peu développées [7].

1.2.2 Fin de vie « non contrôlée » des déchets plastiques

En 2015, il est estimé que 275 millions de tonnes de déchets plastiques sont produites par an [8]. Le secteur de l'emballage représente 141 millions de tonnes de déchets pour l'année 2015 [1]. A l'échelle mondiale, 20% de ces déchets sont recyclés, 25% incinérés, et 55% sont mis en décharge dans des installations de stockage de déchets.

Cependant, une part non négligeable de déchets plastiques n'est pas récupérée et se retrouve de façon non contrôlée dans l'environnement. Cette proportion de « déchets non gérés » varie selon les pays et régions du monde : en 2010, environ 0,08% des déchets plastiques ne seraient pas collectés en France, et 27,7% en Chine. A l'échelle mondiale, environ 12% des déchets n'étaient pas collectés en 2010 et sont abandonnés dans l'environnement. 8 millions de tonnes (3% des déchets totaux) seraient transférés non intentionnellement dans les océans [1].

Près de 80% de déchets plastiques présents dans les océans sont d'origine continentale [9]. Une partie proviendrait des matériaux de pêche (filets, cordes, etc.) laissés en mer. Les fleuves transportent les déchets terrestres vers les océans. En 2015, le fleuve Yang Tsé aurait apporté 330 000 tonnes de déchets, soit 4% de la production annuelle de déchets constituant une pollution marine [10].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

1.2.3 Conséquences sur la biosphère

1.2.3.1 Sols

Les déchets plastiques abandonnés dans la nature ont des conséquences sur l'environnement. Ils contribuent à l'endommagement des sols notamment en étant barrière à l'eau et à l'air. Ils sont également néfastes à la fertilité des sols, en provoquant une inhibition de la dégradation d'autres substances [11].

1.2.3.2 Gyres ou continents de plastique

Les déchets plastiques flottants entrant dans les océans s'accumulent en formant des « continents de plastiques » [2], affectant les organismes marins qui peuvent les ingérer, ce qui engendre une perturbation de la chaîne alimentaire [12]. Les déchets les plus gros peuvent causer des étranglements, ainsi que des congestions intestinales chez certains animaux marins tels que les tortues, oiseaux ou mammifères [11].

1.2.3.3 « Microplastiques »

5 000 milliards de particules de plastiques seraient présentes dans les eaux terrestres et marines [13]. En masse, il s'agit principalement de particules macroscopiques. En revanche, en nombre, ce sont majoritairement des microplastiques (taille inférieure à 0,5 mm). Les microplastiques se retrouvent dans tous les océans. Leur nature hydrophobe implique que les polluants présents dans l'eau viennent s'y adsorber [14]. De plus, elles peuvent contenir des additifs toxiques et des sous-produits organiques susceptibles d'être solubilisés suite à l'hydrolyse biotique ou abiotique des polymères. Ces particules solides et sous-produits solubles sont ensuite ingérés par les organismes. Une perturbation de la répartition des organismes marins a ainsi été observée [12].

Les microplastiques ne sont pas spécifiques aux océans. Ils sont en effet retrouvés dans tous les milieux, jusque dans les neiges arctiques [15]. En 2019, Cox et al. ont estimé que les Américains consomment entre 39 000 et 52 000 particules de microplastiques par an, ou même entre 74 000 et 121 000 si l'inhalation est prise en compte. Les dangers sur la santé humaine des microplastiques sont à l'heure actuelle encore peu connus [16].

De plus, les déchets plastiques persistent dans l'environnement pendant des décennies, voire des siècles. Ainsi, des fragments de plastiques datant des années 50 et 60 peuvent être trouvés dans les océans [17].

1.3 LES « BIOPOLYMERES »

En raison des problèmes causés par les plastiques conventionnels, des alternatives durables sont à développer. C'est pourquoi les « biopolymères » sont en plein essor. Ils sont utilisés dans l'objectif de réduire l'empreinte environnementale des matériaux plastiques.

1.3.1 Définitions

Il convient avant tout de définir certains termes couramment employés :

- « Biopolymère » ou « bioplastique » sont des termes englobant les polymères et matériaux plastiques biosourcés et/ou biodégradables. Afin d'éviter les confusions, l'emploi de ces termes sera évité dans ce document.
- Biosourcé : un matériau biosourcé est produit à partir d'une ressource renouvelable. Plusieurs familles de polymères biosourcés sont à distinguer (voir Figure 3). Premièrement, il existe des polymères naturellement présents et produits dans la nature, que l'on peut récupérer par des

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

procédés d'extraction (amidon, cellulose, protéines, etc.). Ensuite, il existe des polymères naturellement synthétisés par des micro-organismes, tels que les polyhydroxyalkanoates (PHA). Enfin, il existe des polymères biosourcés synthétiques, produits à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme l'acide polylactique (PLA) [18].

- Biodégradable : un matériau biodégradable désigne un matériau polymère susceptible d'être dégradé et transformé en dioxyde de carbone (CO_2) ou méthane (CH_4), en biomasse, et en eau sous l'action de micro-organismes [19], [20].

Il faut être vigilant toutefois à ne pas confondre les termes « biosourcé » et « biodégradable », deux propriétés qui ne sont pas strictement liées. En effet, il existe des polymères biosourcés qui ne sont pas biodégradables, tels que le polyéthylène produit à partir d'éthanol issu de cultures agricoles, et des polymères pétrosourcés et biodégradables comme la polycaprolactone (PCL) (voir Figure 2).

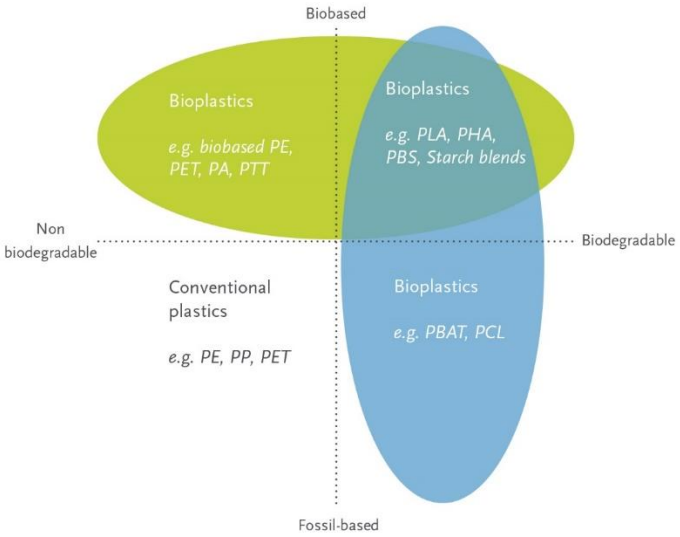
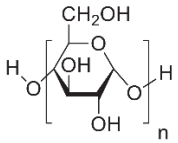


Figure 2 : Principaux « bioplastiques » [21].

1.3.2 Biopolymères courants

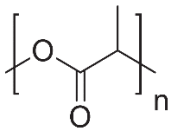
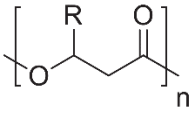
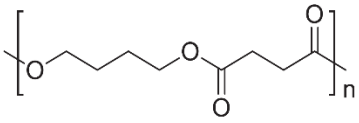
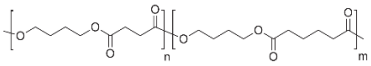
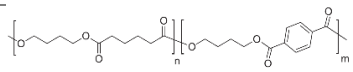
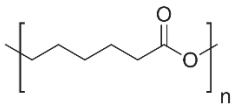
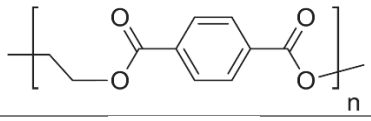
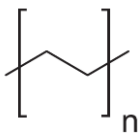
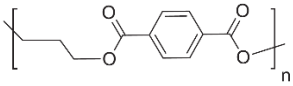
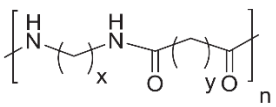
Les principaux « biopolymères » (polymères biosourcés et/ou biodégradables) ainsi que leur production annuelle sont présentés dans le Tableau 1. Les grandes familles de polymères biosourcés sont indiquées en Figure 3.

Tableau 1 : Principaux « biopolymères », d'après [22].

Polymère	Structure	Part bio-sourcée (%)	Production annuelle (tonnes)	Exemples de producteurs	Applications
A base d'amidon		100	384 000	Novamont, Futuramat, Limagrain	Emballages alimentaires, films et sacs compostables, vaisselle jetable

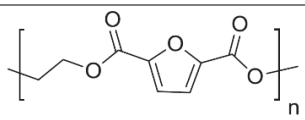
E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Acide polylactique (PLA)		100	217 000	Total Corbion, NatureWorks, Shimadzu Corporation, Toyobo	Emballages, medical, impression 3D, textiles, électronique
Poly(hydroxyalcanoates) (PHA)		100	30 000	NaturePlast, BioMatera, Bio-On, Danimer Scientific, TianAn Biologic Materials, Tianjin GreenBio Materials, Yield10 Bioscience	Emballages, sacs compostables, ingéniérie tissulaire
Poly(butylène succinate) (PBS)		Jusqu'à 100	97 000	Mitsubishi Chemical, PTT MCC Biochem, SK Chemicals	Films pour emballages alimentaires, sacs compostables, filets de pêche, industrie automobile
Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA)		~50	Pas d'information	SK Chemicals, Showa Denko K.K.	Films, filaments, pour agriculture, pêche
Poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT)		0	152 000	Novamont, BASF, Zhuhai Wango Chemical Co., JinHui ZhaoLong, Eastman	Films alimentaires, sacs compostables, revêtements résistants à l'eau
Polycaprolactone (PCL)		0	Pas d'information	Ingevity	Emballages, sacs, films, médical, chaussures
Poly(éthylène téréphtalate) biosourcé (bio-PET)*		20	560 000	Coca-Cola	Emballages
Polyéthylène biosourcé (Bio-PE)*		100	200 000	Braskem	Emballages, films, sacs
Poly(triméthylène téréphtalate) (Bio-PTT)*		30	194 000	DuPont, Shell Chemicals	Fibres textiles, tapis, textiles non tissés
Polyamides biosourcés (Bio-PA)*		Jusqu'à 100	245 000	DSM, Evonik, Arkema	Automobile, électronique, biens de consommation, sport, loisir

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Poly(éthylène furanoate) (PEF)*		100	En développement	Total Corbion	Emballages (remplacement du PET)

**polymères non biodégradables*

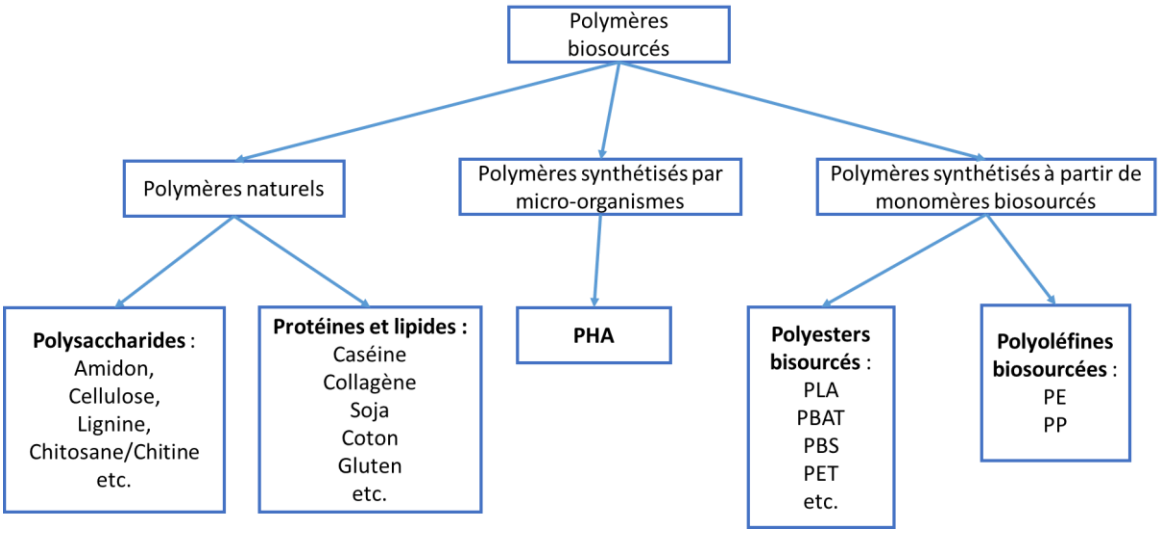


Figure 3 : Principales familles de polymères biosourcés (adapté de [23]).

1.3.3 Enjeux de la production de plastiques biosourcés et/ou biodégradables

1.3.3.1 Conserver des propriétés satisfaisantes

L'un des enjeux majeurs de l'éco-conception est de développer des alternatives aux matériaux polymères conventionnels en proposant de nouveaux polymères biosourcés et/ou biodégradables, tout en conservant des propriétés d'usage équivalentes. Le polymère alternatif doit présenter des propriétés mécaniques compatibles avec les usages ciblés des matériaux développés, disposer de propriétés barrières adaptées (pour les applications alimentaires notamment), de propriétés rhéologiques adaptées à leur mise en œuvre, etc. [24]. Les polyoléfines biosourcées ont l'avantage d'avoir exactement les mêmes propriétés physico-chimiques que les polyoléfines pétrosourcées, puisqu'il s'agit des mêmes polymères. Biosourcées ou non, les polyoléfines se dégradent très lentement dans l'environnement, ce qui peut poser problème si elles sont disséminées dans les milieux naturels [25]–[27]. Otake et al. (1995) ont étudié l'enfouissement de polyéthylène basse densité (PEBD), de polystyrène (PS), de poly(chlorure de vinyle) (PVC) et de résines formaldéhyde sur une durée de 32 ans. Seul le PEBD présentait des traces d'oxydation et de biodégradation.

1.3.3.2 Economiser la ressource

Selon les ressources renouvelables utilisées, les polymères biosourcés peuvent être classés en trois générations distinctes [28], [29] :

- Les polymères biosourcés de première génération, produits à partir de composés issus de plantes riches en carbohydrates, plantes comestibles telles que le blé, le maïs, la canne à sucre, la pomme de terre, le riz ou encore les plantes oléagineuses. Ce sont des agro-ressources qui permettent de produire une quantité importante de carbohydrates avec de hauts rendements de production. Cependant, l'utilisation de terres agricoles est sujet à controverse dans la mesure où cet usage

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

entre en compétition avec l'usage alimentaire des ressources agricoles [28], [30]. En 2019, près de 0,8 millions d'hectares sont dédiés à la production d'agro-ressources utilisées pour la synthèse de polymères biosourcés à l'échelle mondiale (voir Figure 4) [31].

- Les polymères biosourcés de deuxième génération sont issus d'agro-ressources non dédiées à l'alimentation : résidus agricoles riches en cellulose tels que les biomasses ligno-cellulosiques et agro-ressources oléagineuses permettant la production d'huiles non alimentaires. Cependant, la production de dérivés cellulosiques constitue une utilisation de terres agricoles, au détriment de la production d'agro-ressources alimentaires [28], [30].
- La troisième génération de polymères biosourcés est issue de micro-organismes (bactéries, champignons et micro-algues), ou d'algues. Ces biomasses ont l'avantage de ne pas mobiliser de terres agricoles, bien que leur production nécessite également des ressources (C, N, P, K …) [28], [29].

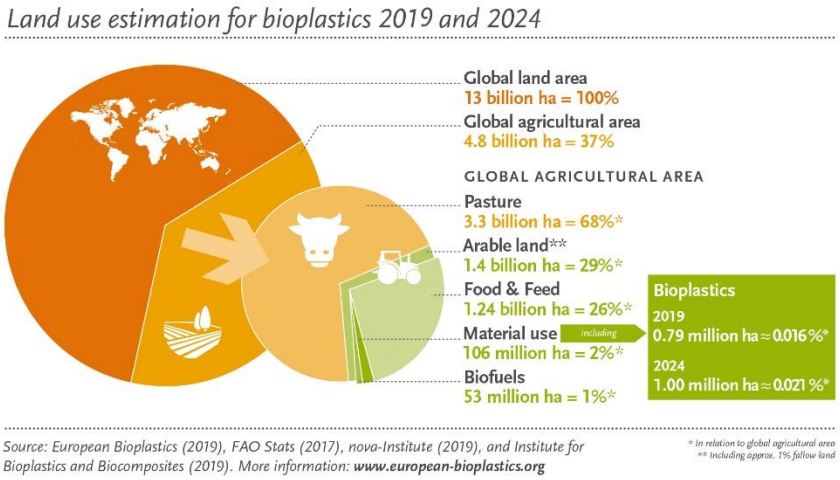


Figure 4 : Utilisation mondiale des terres pour la production de polymères biosourcés [31].

Dans le but d'économiser au mieux les ressources pétro- ou biosourcées, la valorisation des produits plastiques biosourcés et/ou biodégradables après usage est nécessaire. Ainsi, un plastique biosourcé et compostable pourrait permettre d'être valorisé comme fertilisant afin de produire de nouveaux plants permettant la production de matériaux biosourcés. Dans une optique d'économie circulaire, le déchet doit être lui-même une ressource (voir Figure 5) [29].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

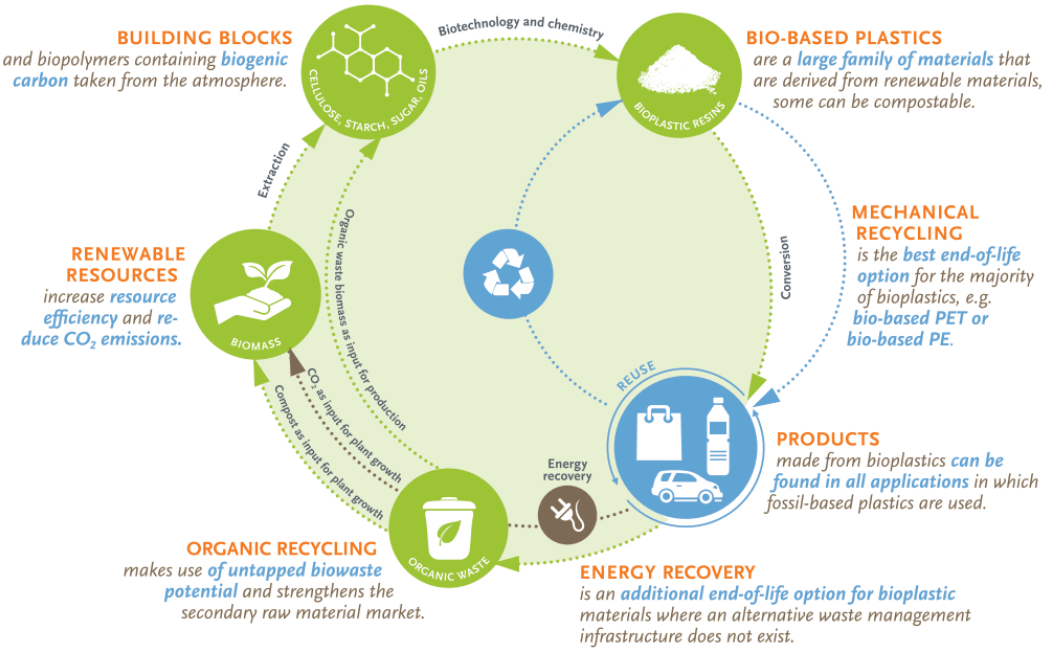


Figure 5 : Economie circulaire adaptée aux plastiques biosourcés [29].

L'utilisation de ressources et d'énergie nécessaires à la production, la recyclabilité, le potentiel à pouvoir être valorisé en fin de vie, constituent des paramètres clés de l'analyse de cycle de vie (ACV), qui permet d'évaluer l'impact d'un produit au cours de sa durée de vie, depuis sa production jusqu'à son traitement en fin de vie.

1.3.4 Réglementation

La réglementation tend à imposer les polymères biosourcés et biodégradables dans les applications de la vie quotidienne et notamment pour les produits à usage unique. Ainsi en France, la loi n°2015-992 du 18 aout 2015 (loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte), impose, depuis 2017 que les sacs à usage unique distribués sur les lieux de vente doivent être compostables et partiellement biosourcés (50% de part biosourcée depuis 2020). La loi « anti-gaspillage » de 2020 prévoit la fin des emballages à usage unique en matériaux plastiques d'ici 2040. De plus, les mentions « biodégradable », ou encore « respectueux de l'environnement » vont être interdites sur les produits et emballages, afin de limiter toute confusion chez les consommateurs, la définition de « biodégradable » ne faisant pas l'objet d'un consensus scientifique.

1.3.5 Marché des plastiques biosourcés et/ou biodégradables

En 2019, la production mondiale de plastiques biosourcés et/ou biodégradables s'élève à 2,1 millions de tonnes, dont 53% de la production destiné à l'emballage. Le marché des « bio-emballages » est en pleine expansion. Selon les estimations actuelles de l'association internationale European Bioplastics (2020b), la production de « bioplastiques » devrait atteindre 2,43 millions de tonnes en 2024, dont 1,33 millions de tonnes de polymères biodégradables, comme illustré par la Figure 6.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

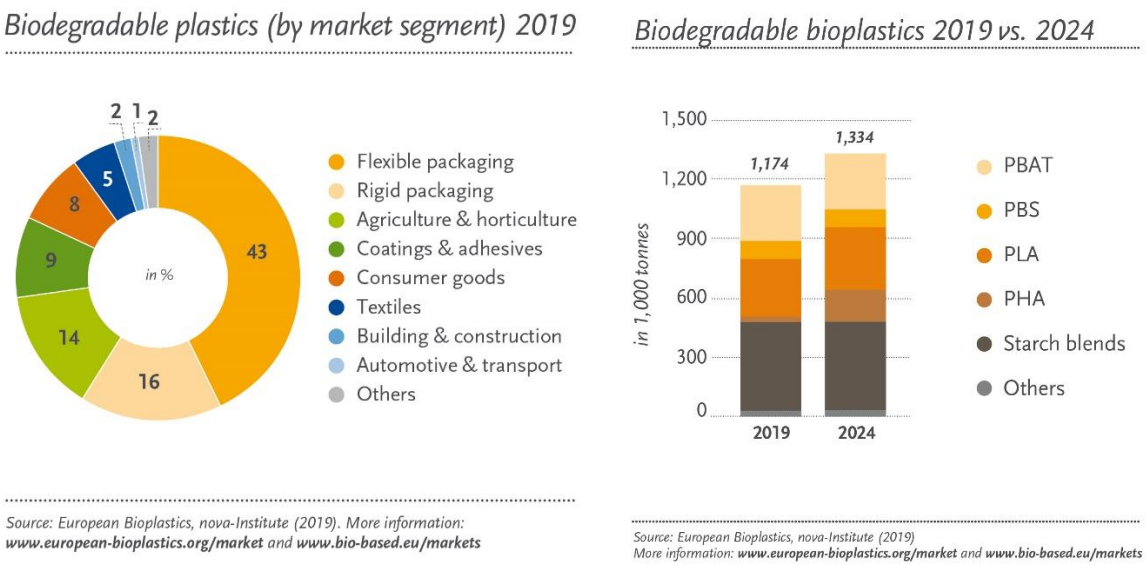


Figure 6 : Proportions de « bioplastiques » produits par application (gauche), et tonnages de la production de plastiques biodégradables (droite) [32].

Les plastiques biosourcés sont plus chers que leurs équivalents pétrosourcés, en raison du faible coût actuel du pétrole, des procédés de production qui sont moins bien développés, et de la faible capacité de production [33]. Les critères des analyses de cycle de vie des produits biosourcés sont précisés dans la norme européenne EN 16760.

2 DEGRADATION DES MATERIAUX POLYMERES

Le fort impact environnemental des matériaux plastiques conventionnels implique ainsi la mise en place de réglementations, ainsi qu'une forte demande en alternatives moins néfastes pour les écosystèmes, ce qui est propice au développement rapide des plastiques biosourcés et/ou biodégradables. Les travaux de thèse se focalisant sur les matériaux biodégradables, les mécanismes de dégradation, ainsi que les scénarios de fin de vie envisagés, doivent au préalable être clairement définis et présentés.

2.1 DEFINITIONS

- **Détérioration**, ou dégradation, désigne l'évolution d'une propriété quelconque de matériau au cours de son vieillissement. Il peut s'agir de perte de masse, de fragmentation, de perte de propriétés mécaniques, de masse molaire, etc. Aucun mécanisme spécifique n'est associé avec les termes détérioration et dégradation [34].
- La **désintégration** désigne un stade avancé de détérioration. Après étape de fragmentation importante, le matériau étudié a été divisé en petits fragments ou particules [35].
- L'**érosion** désigne de façon générale toute **perte de masse** d'un échantillon due à la perte d'oligomères, monomères, ou bien de fractions non dégradées. L'érosion peut avoir lieu à la surface d'un échantillon, tout comme dans son ensemble. Dans le cas de l'érosion en surface, les propriétés physico-chimiques, telles que la masse molaire moyenne du polymère, sont peu affectées [36].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- La **biodégradation** désigne une dégradation causée par **l'action de micro-organismes** [34]. Le terme biodégradation englobe parfois un ensemble d'étapes, qui sont dans un premier temps une étape de fragmentation sous l'influence de paramètres biotiques ou abiotiques, pouvant donner lieu à la production de particules ayant une masse molaire plus faible, ainsi qu'à une surface spécifique plus importante, permettant une action plus efficace des micro-organismes. Ces derniers sont ensuite à l'origine de l'étape de minéralisation biologique ou bioconversion définie ci-après [37].
- La **bioconversion** désigne un procédé de conversion des polymères en éléments simples et de bioassimilation par les micro-organismes des métabolites issus de la biodégradation des polymères : production d'eau, de dioxyde de carbone (CO_2) et/ou du méthane (CH_4), ainsi qu'une nouvelle biomasse [38], [39].

2.2 SCENARIOS DE FIN DE VIE CONTROLEE

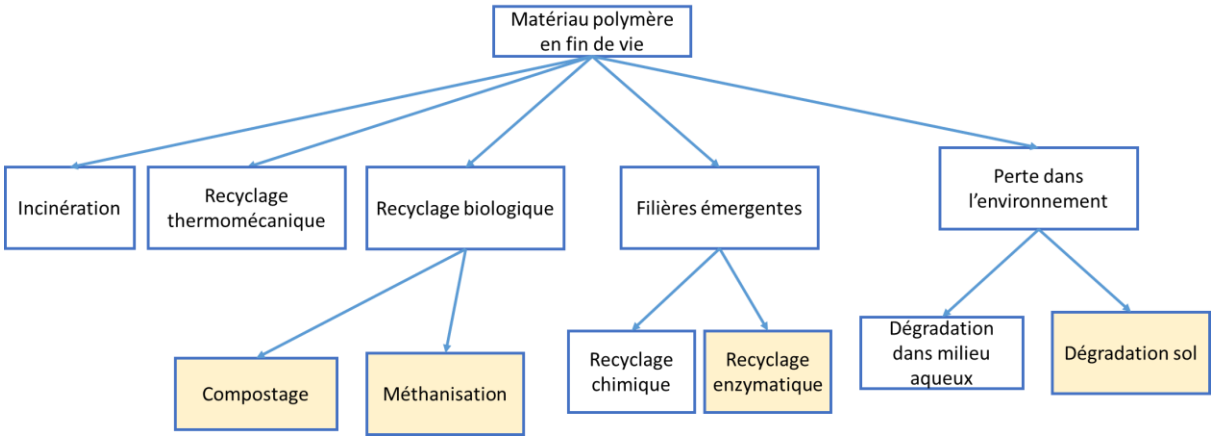


Figure 7 : Scénarios en fin de vie plausibles pour les matériaux polymères. En jaune, voies évoquées.

Les polymères biodégradables en fin de vie sont aujourd'hui principalement traités parmi les déchets classiques. Bien que certains soient potentiellement recyclables, tels que le PLA, les tonnages sont trop faibles pour qu'une filière de recyclage dédiée voie le jour [40], [41]. Ils ont alors de grandes chances d'être incinérés ce qui permet de récupérer de l'énergie, à la hauteur du pouvoir calorifique inférieur (PCI) du polymère. D'ici fin 2023 en France, la collecte séparée des biodéchets ménagers sera généralisée. Les polymères biodégradables seront donc susceptibles de se retrouver dans ces filières. Pour cela, leur biodégradabilité doit être préalablement étudiée. En effet, ils ne doivent pas impacter la qualité des résidus retournant dans les sols comme amendement organique. Les principales voies de fin de vie contrôlées envisageables sont :

- Le compostage, pouvant être effectué dans des installations industrielles, ou domestiques (partie 2.2.1);
- La méthanisation (voir partie 2.2.2);
- Dans le cas particulier des films de paillage, la dégradation dans un sol.

Enfin, la filière émergente de recyclage enzymatique pourrait permettre la dépolymérisation de polymères spécifiques présents dans des mélanges complexes (voir partie 2.2.3).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.1 Compostage

Le compostage permet de contrôler et de favoriser la minéralisation des molécules organiques. Les intérêts sont de réduire la masse des déchets organiques, de les stabiliser (afin de réduire la pollution ou les nuisances engendrées par leur évolution biologique), et de produire un compost, riche en matière organique et valorisable comme amendement organique pour les sols de culture. Au cours du procédé de compostage, plusieurs communautés microbiennes se succèdent : il s'agit principalement de bactéries unicellulaires hétérotrophes et ubiquistes (mésophiles, puis termophiles), d'actinomycètes (bactéries filamenteuses) et de champignons myceliens [42]–[45].

Après d'éventuels prétraitements (tels que le broyage mécanique), les déchets organiques subissent une première étape de « fermentation chaude », où des micro-organismes aérobies les dégradent, en libérant de la chaleur, provoquant une forte augmentation de température (jusqu'à 70°C), ce qui induit une destruction d'éventuels agents biologiques pathogènes (processus d'hygiénisation). Seuls les bactéries thermophiles et les actinomycètes subsistent [44]. La demande en oxygène est très élevée. Durant quelques jours à quelques semaines, une réduction en masse et en volume des déchets a lieu. Lorsque toutes les molécules simples ont été consommées, l'activité biologique diminue, ce qui s'accompagne d'une diminution de la température. Ensuite, les micro-organismes mésophiles tels que les champignons peuvent dégrader les composés plus difficilement biodégradables [44], [45].

Afin de valoriser les déchets organiques comme fertilisants dans les sols, une seconde étape, de maturation, moins demandeuse en oxygène, peut être mise en place. Elle peut durer 1 à 3 mois et se déroule à température ambiante. Les bactéries et champignons se développent, et des organismes supérieurs (lombrics) peuvent apparaître. A la fin de la maturation, le compost est stabilisé et peut être valorisé [44], [46].

Dans les installations industrielles, de nombreux paramètres sont suivis, tels que le rapport carbone/azote (C/N), le taux d'oxygène, la porosité (si celle-ci est peu importante, l'apport en oxygène est limité), le taux d'humidité (nécessaire à la survie des micro-organismes), ou encore la température. De plus, afin de s'affranchir de la phase de latence, il est courant d'introduire en début de traitement du compost mûr, contenant des microorganismes adaptés aux déchets à assimiler [42].

Dans les installations domestiques (compostage dit décentralisé), les températures sont plus faibles. Ainsi le processus de compostage a lieu principalement en conditions mésophiles, ce qui augmente la durée de bioconversion, pouvant aller jusqu'à 2 ans [47].

2.2.2 Méthanisation

En conditions anaérobies a lieu la fermentation méthanogène (ou méthanogenèse), également appelée digestion anaérobie ou méthanisation (voir Figure 11). Elle permet la production de biogaz (principalement du méthane et du dioxyde de carbone, avec des traces de NH_3, N_2, et H_2S), biogaz qui peut être valorisé par combustion en produisant de l'électricité, de la chaleur ou les deux (cogénération). Ce biogaz peut également servir de carburant pour véhicules ou encore être injecté dans les réseaux de gaz naturel après une étape d'épuration. Le résidu organique, le digestat, peut être répandu dans le sol après une étape de compostage. L'avantage de la méthanisation est la valorisation énergétique du biogaz. La quantité de déchets organiques résiduels est moins importante. Il est possible de traiter des déchets très graisseux et humides qui ne sont pas compostables sans opération de prétraitement. La plupart des matières organiques, à l'exception de composés très stables tels que les composés ligno-cellulosiques, peuvent être

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

converties en biogaz et biomasses microbiennes. Les matières entrantes proviennent généralement de déchets agricoles, de l'industrie alimentaire, des filières de gestion des biodéchets de ménages et professionnels, ou bien des eaux usées [48].

2.2.3 Recyclage enzymatique

L'utilisation d'enzymes pourrait permettre la mise en place de filières de recyclage enzymatique de matériaux polymères. En effet, grâce à des enzymes spécifiques, il est possible d'hydrolyser les polymères et d'en récupérer les monomères. L'avantage de cette filière, encore en développement, est l'utilisation de conditions douces (de température et de pression), la possibilité d'obtenir des monomères repolymérisables (économie circulaire), et enfin la spécificité des enzymes, qui permet de traiter et séparer des polymères présents dans un mélange complexe [49]. L'entreprise Carbios (Puy-de-Dôme) développe actuellement le recyclage enzymatique de poly(téréphtalate d'éthylène) (PET).

2.3 MECANISMES DE DEGRADATION DES POLYMERES

2.3.1 Mécanismes généraux

Les mécanismes de (bio)dégradation d'un polymère dans un l'environnement s'effectuent généralement en plusieurs étapes, comme illustré par la Figure 8 [50] :

- Dans un premier temps, des phénomènes comme l'hydrolyse (abiotique et/ou biotique), l'oxydation, l'application de contraintes mécaniques, entraînent une dégradation du matériau, pouvant être associée à une diminution de la masse molaire moyenne. Les dégradations subies mènent à un état de fragmentation. Certaines enzymes extracellulaires peuvent participer à cette première étape. La surface accessible est alors augmentée ;
- Ensuite, les oligomères et monomères, ayant une masse molaire assez faible pour pénétrer dans les cellules, peuvent être utilisées comme nutriments et assimilées par les micro-organismes, capables d'effectuer alors l'étape de minéralisation. Les fragments polymères sont transformés en biomasse, en gaz (CO_2, CH_4) et en eau.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

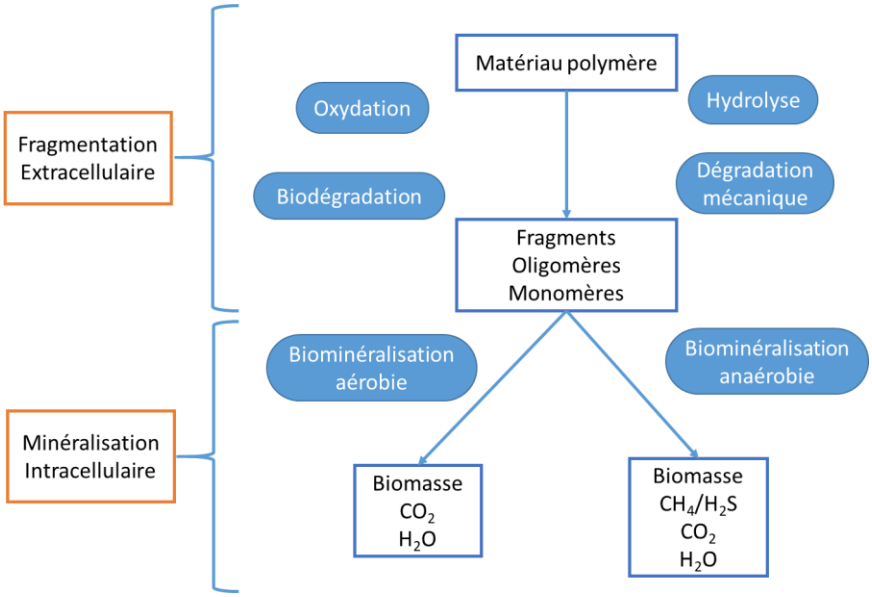


Figure 8 : Schématisation des mécanismes à l'origine de la biodégradation des matériaux polymères, adapté de [50]–[52].

Un temps de latence est généralement observé, durant lequel les populations microbiennes s'adaptent au polymère à dégrader [53], [54]. Cette latence peut également être due à un temps d'absorption en eau long, dans le cas d'un polymère hydrophobe [55].

2.3.2 Mécanismes abiotiques

2.3.2.1 Hydrolyse

L'hydrolyse est le clivage d'une liaison chimique sous l'action de l'eau. Dans le cas des matériaux polymères, l'hydrolyse a pour conséquence une diminution de la masse molaire moyenne, jusqu'à engendrer une fragmentation lorsque la masse molaire est trop faible pour que l'intégrité du matériau soit conservée. Les polyesters, polyamides, polysaccharides et polycarbonates, et de façon générale les polymères synthétisés par polycondensation, sont particulièrement sujets à l'hydrolyse [56]. L'hydrolysabilité des polymères dépend de nombreux facteurs tels que la structure chimique (les chaînes aromatiques sont difficilement hydrolysées, voir partie 2.4.1.3), ou encore les paramètres de diffusion et d'absorption en eau du polymère. Cho et al. (2001) ont en effet montré pour le poly(butylène succinate) (PBS), que le taux de cristallinité a une influence sur le coefficient de diffusion de l'eau (l'eau diffuse plus rapidement dans les parties amorphes). Si ce coefficient est trop faible, l'hydrolyse a lieu principalement à la surface de l'échantillon. Au contraire, s'il est élevé, l'eau peut rapidement diffuser au cœur de l'échantillon et l'hydrolyse est généralisée [56], [57]. L'hydrolyse peut être catalysée par des bases ou des acides. Dans le cas de l'hydrolyse de polyesters, tels que le PLA, des fins de chaîne acide carboxylique –COOH sont générées, favorisant ainsi l'hydrolyse de ce polymère. La réaction d'hydrolyse est alors autocatalytique [55]. Von Burkersroda et al. (2002) ont développé un modèle permettant de prédire si l'hydrolyse d'un polymère a lieu en surface ou bien dans le cœur du matériau, en tenant compte de plusieurs facteurs d'influence : coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère, dimensions de l'échantillon, et vitesse de dégradation. En dessous d'une épaisseur critique, l'hydrolyse a lieu dans l'ensemble de l'échantillon, alors qu'au-dessus d'une épaisseur seuil, elle a lieu principalement en surface. En revanche, pour obtenir des prédictions plus précises, il a été conclu que d'autres facteurs doivent être

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

considérés pour prédire le déroulement de l'hydrolyse abiotique du polymère, tels que le gonflement ou la masse molaire [36].

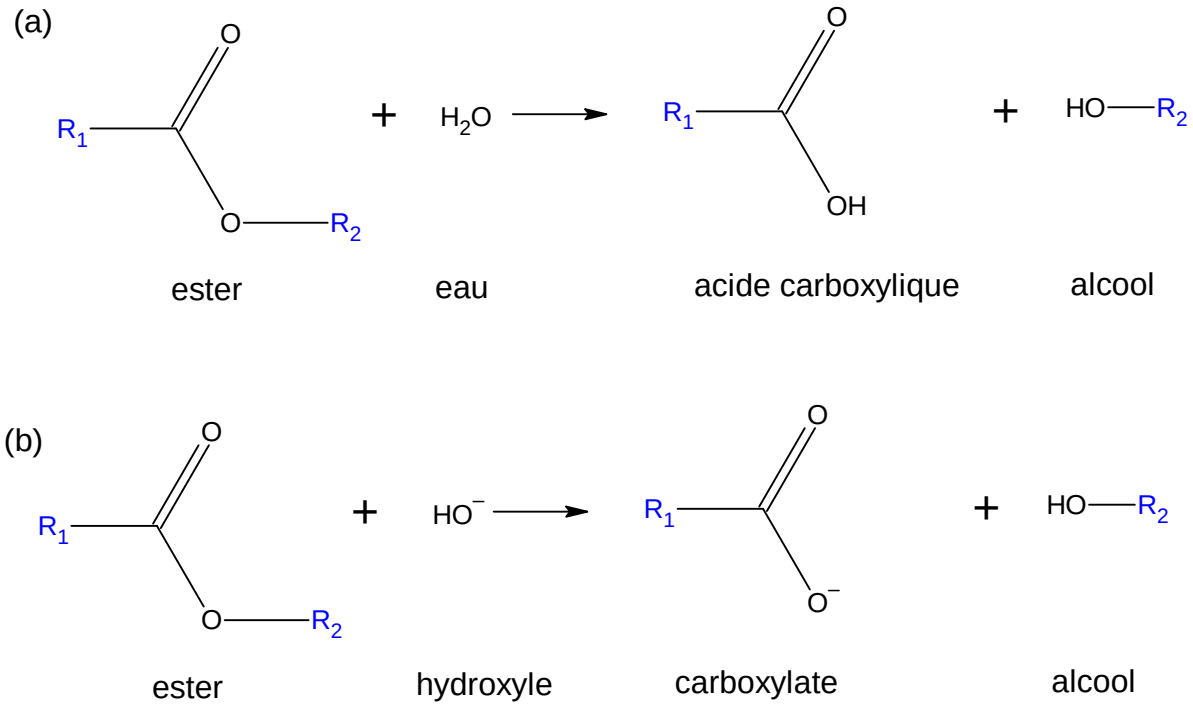


Figure 9 : Hydrolyse d'une liaison ester, en milieu acide ou neutre (a) et en milieu basique (b).

2.3.2.2 Oxydation

2.3.2.2.1 Photo-oxydation

La photo-oxydation est une réaction d'oxydation qui peut avoir lieu dans l'environnement sous l'effet des rayons UV du soleil. C'est une réaction en chaîne se propageant grâce à la genèse de radicaux libres. Les polyoléfines, PS, PVC, polyamides, polyuréthanes, polyesters sont sujets à la photo-dégradation s'ils ne contiennent pas de stabilisants. Les rayons UV sont susceptibles d'être absorbés par certaines liaisons telles que les liaisons ester, C-C dans les composés aliphatiques, C-H, C-O dans les éthers aliphatiques, O-H, C-Cl, mais également par les impuretés et les additifs présents dans la matrice polymère [58], [59]. Les surfaces oxydées étant plus sujettes à la biodétérioration grâce à la formation de biofilms, une perte de masse peut être observée. La photo-dégradation des fragments de matériaux plastiques est plus rapide dans l'air que dans l'eau [14], [60].

Une première étape d'amorçage a lieu, ce qui a pour conséquence la génération de radicaux libres :

$$R \underset{h\upsilon}{\rightarrow} R^*$$

Ensuite, a lieu l'étape de propagation :

$$R^* + O_2 \rightarrow {RO_2}^*$$

$${RO_2}^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$$

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Les hydroperoxydes (ROOH) produits ne sont pas stables et peuvent également former 2 radicaux libres distincts, qui participent à la poursuite de l'oxydation :

$$ROOH \rightarrow RO^* + OH^*$$

Enfin a lieu la terminaison :

$$2\ RO_2{}^* \rightarrow produits\ sans\ radicaux\ libres$$

Lors de la photo-oxydation, des réactions de ramification peuvent avoir lieu :

$$R^* + RO^* \rightarrow ROR$$

$$RO^* + RO^* \rightarrow ROOR$$

Au contraire, la photo-oxydation peut également causer des coupures de chaînes, telles que celle décrite par la réaction de Norrish I, dans le cas d'une polyoléfine contenant un groupe carbonyle [58], [61], [62] :

$$-CH_2 - CO - CH_2 \underset{h\nu}{\rightarrow} -CH_2 - CO^* + -CH_2{}^*$$

La photo-oxydation est plus rapide lorsque la température est plus élevée, et sous l'application d'une contrainte mécanique. De plus, contrairement à la thermo-oxydation (voir 2.3.2.2.2), elle est limitée à la surface du polymère. En pratique, les polymères sujets à la photo-oxydation, tels que les polyoléfines, PS, PVC, polyamides, polyuréthanes, et polyesters, contiennent des antioxydants et des absorbeurs de radiations UV afin de limiter ce phénomène [56], [58]. Dans le cas des polyesters biodégradables, il a été constaté que certains peuvent réticuler sous UV, comme le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT), qui contient des groupements aromatiques, favorables aux réactions de réticulation [63]–[65], tandis que d'autres subissent principalement des coupures de chaînes, comme le PLA ou le PBS [64], [66].

2.3.2.2.2 Thermo-oxydation

L'apport de chaleur et d'oxygène peut également causer des réactions d'oxydation sur la plupart des polymères. Plus un polymère est linéaire (i.e. moins il comporte de ramifications), moins il est sujet à l'oxydation. En outre, les zones cristallines étant moins perméables à l'oxygène, elles sont plus difficilement oxydées. Enfin, la température joue un rôle clé. Lorsqu'elle est supérieure à la température de fusion du polymère, alors l'oxygène peut diffuser rapidement dans la matrice [56]. Cependant, ce mécanisme de dégradation étant marginal à température ambiante, il ne sera pas évoqué par la suite.

2.3.3 Mécanismes biologiques

2.3.3.1 Hydrolyse biologique

L'hydrolyse biologique est une rupture de chaîne causée par l'action d'enzymes produites par des micro-organismes. Une enzyme est une protéine comportant un site actif, spécifique à un substrat, sur lequel elle catalyse une réaction biochimique [67]. Il existe deux types d'enzymes responsables de l'hydrolyse biochimique de polymères :

- Les exo-enzymes sont sécrétées par les cellules pour agir en dehors de ces dernières [68]. Elles catalysent généralement les coupures en bout de chaîne, permettent l'obtention de monomères et petits oligomères capables de pénétrer dans les cellules [67], [69]. Elles entrainent donc peu de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

changements observables sur la masse molaire moyenne du polymère dans son ensemble, bien qu'une perte de masse soit induite ;

- Les endo-enzymes sont des enzymes qui agissent au sein de la cellule pour dégrader les monomères et oligomères capables de passer la barrière cellulaire [68].

Les enzymes responsables de l'hydrolyse des polymères sont en général des dépolymérases, qui affectent principalement les liaisons glycosidiques, peptidiques et ester [52]. Les polyesters aliphatiques peuvent être facilement hydrolysés par des enzymes, au contraire des polyesters aromatiques dont l'accessibilité aux enzymes est limitée en raison de l'encombrement stérique engendré par les unités aromatiques [70]. Le PET ou le PEF ont en revanche une accessibilité suffisante pour être sujets à la dépolymérisation enzymatique [71]. L'hydrolyse d'une liaison ester est résumée par la réaction suivante :

$$R_1 - COO - R_2 + H_2O \rightarrow R_1 - COOH + HO - R_2$$

Les enzymes sont naturellement générées par les micro-organismes capables de biodégrader des polymères dans l'environnement. De nombreuses études sont effectuées dans le but d'identifier et d'isoler les micro-organismes et les enzymes spécifiques à certains polymères synthétiques.

2.3.3.2 Assimilation et minéralisation (bioconversion)

Lorsque les macromolécules ont été hydrolysées sous l'action de mécanismes physico-chimiques et/ou d'enzymes, elles ont une faible masse molaire ce qui leur permet d'être assimilées à l'intérieur des cellules des micro-organismes pour former une nouvelle biomasse et produire des éléments simples (H_2O, CO_2, CH_4, etc.), correspondant à la minéralisation. Selon les conditions d'aération du milieu, deux types de métabolismes peuvent se produire.

2.3.3.2.1 Conditions aérobies

La bioconversion en milieu aérobie (présence d'oxygène) a lieu en présence de bactéries ou de champignons mycéliens, qui produisent des enzymes capables d'hydrolyser et de métaboliser les polymères. Ces micro-organismes, en consommant de l'oxygène, sont ainsi à l'origine d'une réaction d'oxydation biologique, libérant de la chaleur (voir Figure 10). Les conditions aérobies sont courantes dans les sols, les eaux de surfaces, mais également dans les installations de traitement des eaux usées et dans les installations de traitement aérobie des déchets organiques : compostage domestique ou décentralisé, et compostage industriel.

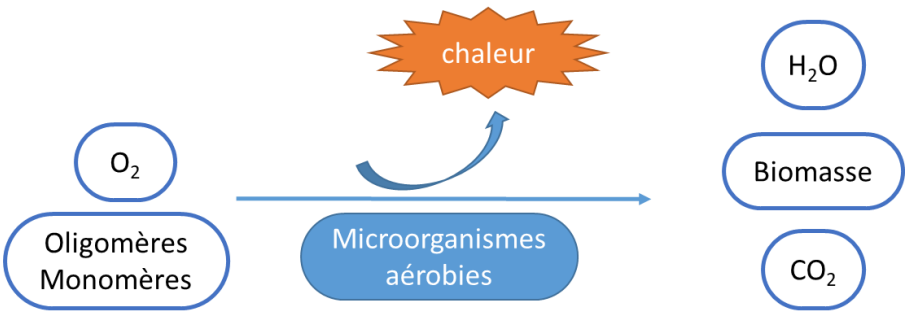


Figure 10 : Bioconversion aérobie.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.3.3.2.2 Conditions anaérobies

En conditions anaérobies a lieu la fermentation méthanogène (ou méthanogenèse), également appelée digestion anaérobie ou méthanisation (voir Figure 11). Plusieurs étapes sont à distinguer (voir Figure 12) :

- Dans un premier temps, les macromolécules subissent une **hydrolyse** enzymatique, permettant l'obtention de monomères et oligomères, plus aisément assimilables par les micro-organismes présents [42] ;
- Ensuite, les monomères sont assimilés par des micro-organismes fermentaires qui génèrent des acides gras volatils (AGV) : c'est l'**acidogenèse** ;
- Les composés produits sont alors transformés en acétate, dioxyde de carbone et hydrogène : cette étape se nomme l**'acétogenèse** ;
- Enfin, des micro-organismes anaérobies (de la famille des archées) produisent du méthane à partir des composés générés précédemment, correspondant à la méthanogenèse [42], [72].

Certains polymères sont plus susceptibles que d'autres à être dégradés puis assimilés par des micro-organismes anaérobies. Par exemple, le PBS, pourtant assimilable en conditions aérobies, n'est pas biodégradable en conditions anaérobies [73]–[75]. On définit le potentiel biométhanogène (PBM) comme étant la quantité de méthane pouvant être produite au cours de sa dégradation.

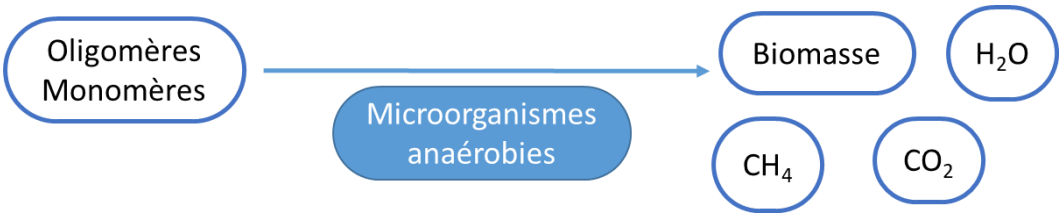


Figure 11 : Bioconversion anaérobie.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

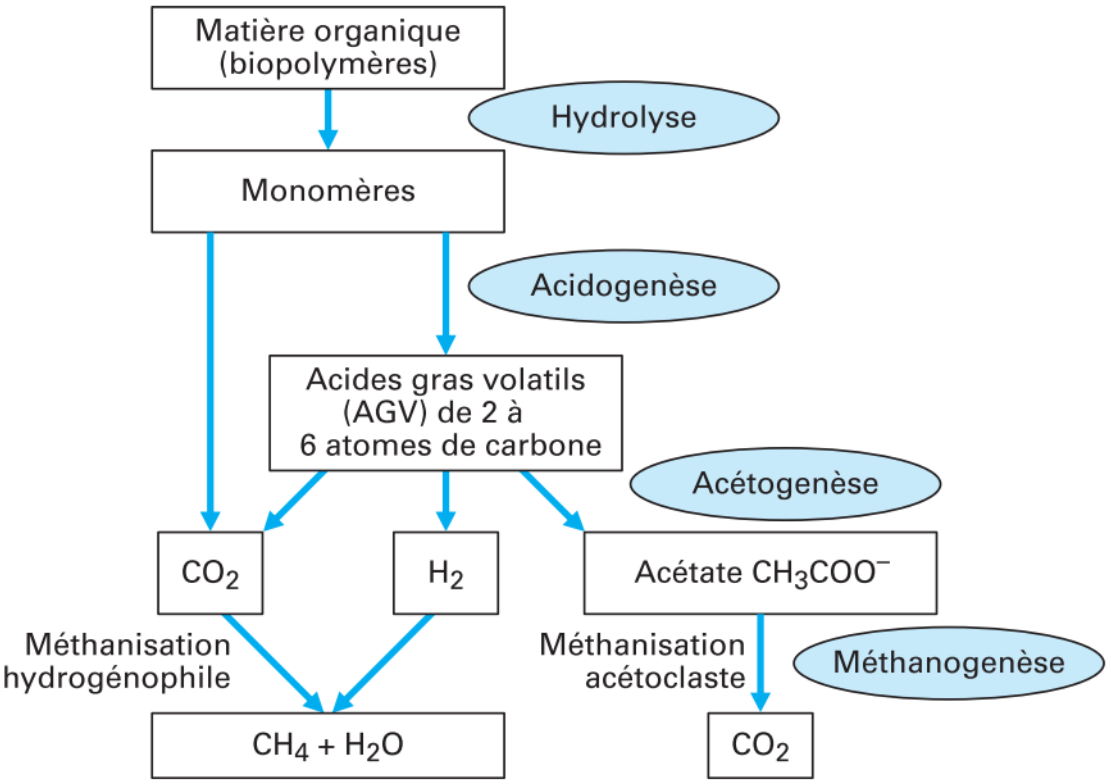


Figure 12 : Etapes de la bioconversion anaérobie [42].

2.4 FACTEURS D'INFLUENCE DE LA BIODEGRADABILITE DES POLYMERES

La dégradation des polymères dépend d'un nombre important de facteurs d'influence. Ceux-ci sont liés aux caractéristiques et aux propriétés du matériau, mais aussi du milieu dans lequel il évolue. La multiplicité des facteurs ainsi que leur interdépendance rendent la modélisation et la prédiction de la fin de vie complexes.

2.4.1 Facteurs liés aux caractéristiques du matériau

2.4.1.1 Géométrie de l'échantillon

Dans les milieux abiotiques, des résultats pouvant sembler divergents peuvent être trouvés concernant l'influence de la géométrie de l'échantillon. Par exemple, dans le cas de l'hydrolyse abiotique du PLA, Husarova et al. (2014) ont constaté une dégradation plus rapide pour les échantillons ayant une surface spécifique élevée, alors que Deroiné (2014) n'a pas observé d'influence de la géométrie, car l'hydrolyse a eu lieu dans le cœur des échantillons [76], [77]. En effet, la cinétique d'hydrolyse abiotique du PLA peut être plus rapide au sein de l'échantillon en raison d'un effet autocatalytique : les produits de dégradation acides restant confinés dans l'échantillon, ils peuvent catalyser l'hydrolyse, ce qui donne lieu à une structure creuse ou « hollow structure » [78]. Concernant le PBS, Dvorackova et al. (2015) ont observé des pertes de masse plus importantes en milieu aqueux abiotique pour les films les plus fins [75]. Dans le cas du PHA, Deroiné n'a pas observé d'influence de la géométrie en milieu abiotique [77]. Ces différences de résultats peuvent également être expliquées notamment par des dimensions d'échantillons différentes selon les études. En effet, en fonction de l'épaisseur de l'échantillon étudié ainsi que du coefficient de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

diffusion de l'eau, l'hydrolyse peut avoir lieu principalement à la surface, ou bien dans tout le volume (voir partie 2.3.2.1) [36].

Les matériaux polymères ayant une surface spécifique importante se dégradent plus rapidement dans les milieux biotiques, car cela laisse plus de surface accessible pour l'adsorption de micro-organismes, ce qui favorise une dégradation plus rapide. En effet, cela a été constaté par Husarova et al. (2014) sur du PLA en conditions de compostage, et également en conditions d'enfouissement dans un sol par Rudnik et al. (2011) [76], [79]. De plus, l'hydrolyse abiotique étant le mécanisme prédominant et limitant dans la biodégradation de certains polyesters comme le PLA [76], les échantillons ayant une faible épaisseur (donc une surface spécifique plus élevée), absorbent plus rapidement l'eau dans la totalité de leur volume, ce qui favorise l'hydrolyse [36]. Dans l'eau de mer, Volova et al. (2010) ainsi que Deroiné (2014) ont constaté une dégradation plus rapide de films de PHA en comparaison avec des granulés [77], [80]. Des études sur la biodégradation aérobie de la PCL ont également montré que, bien que les échantillons de surface spécifique élevée ont des cinétiques de biodégradation plus rapides, ils atteignent à la fin du processus de biodégradation les mêmes pourcentages de bioconversion que les échantillons de surface spécifique plus faible [54], [81].

2.4.1.2 Masse molaire

La dégradation d'un matériau se déroule plus rapidement lorsque la masse molaire moyenne du polymère étudié est faible. Par exemple, Husarova et al. (2014) ont observé que le PLA de petite masse molaire se dégrade plus rapidement que le PLA ayant une masse molaire importante, en conditions de compostage ainsi qu'en milieu aqueux abiotique [76]. Bernhard et al. (2008) ont étudié la biodégradation en conditions anaérobies de poly(éthylène glycol) (PEG) de différentes masses molaires, et ont obtenu des conclusions similaires. Ils ont également observé une phase de latence plus longue lorsque les masses molaires augmentent [53]. Plusieurs raisons permettent d'expliquer l'influence de la masse molaire sur la biodégradabilité des polymères biosourcés et/ou biodégradables :

- Lorsque la masse molaire moyenne d'un polymère est plus faible qu'une valeur seuil, sa température de transition vitreuse (Tg) est susceptible de diminuer [82]. Or, si la Tg est proche ou inférieure à la température du milieu de vieillissement, l'hydrolyse peut être accélérée, comme expliqué en section 2.4.2.3 [83] ;
- Les polymères présentant des masses molaires élevées sont peu susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes [77]. Witt et al. (1996) ont constaté que les petites chaînes de copolyesters et leurs oligomères sont plus aisément dégradés par les micro-organismes en raison de leur solubilité dans l'eau, donnant lieu à une minéralisation plus rapide [38]. Concernant le PLA, Husarova et al. (2014) ont également suggéré que les polymères de petites masses molaires sont de meilleurs substrats pour les microorganismes, en étudiant des échantillons de 34 kDa à 160 kDa [76]. Les petits oligomères de PLA ayant une masse molaire inférieure à 830 Da sont en outre solubles dans l'eau, ce qui implique une cinétique d'hydrolyse abiotique plus rapide [84] ;
- Un matériau polymère ayant une faible masse molaire initiale, atteint plus rapidement un stade de dégradation avancé, favorable à la fragmentation, en raison de mauvaises propriétés mécaniques [85].

2.4.1.3 Groupements et types de liaison

Certaines liaisons chimiques entre motifs de répétition sont plus susceptibles d'être coupées que d'autres :

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Les liaisons hydrolysables comprennent les liaisons amide, anhydride, carbamide, ester, éther et uréthane [86]. Göpferich et al. (1996) ont mesuré les demi-vies associées à l'hydrolyse de plusieurs liaisons chimiques et ont établi que les liaisons anhydride et ortho ester, suivies des liaisons ester et amide, sont les plus facilement hydrolysables [87] ;
- Certains types de liaisons peuvent subir de la photo-oxydation, ce qui peut-donner lieu à des coupures de chaînes ou bien à de la réticulation sous UV [86].

Cependant, la nature de la liaison seule ne permet pas d'expliquer la dégradabilité d'un polymère. En effet, la nature du motif de répétition est également cruciale. Par exemple, l'encombrement stérique peut diminuer la cinétique de dégradation [87]. Les polyesters possédant des ramifications ou branchements sont moins susceptibles d'être assimilés que ceux étant principalement linéaires [88]. Ensuite, les fonctions aromatiques rendent un polymère difficilement dégradable, comme le PET qui est pourtant un polyester. Toutefois, ces fonctions confèrent de bonnes propriétés matériaux, c'est pourquoi des copolyesters aromatiques/aliphatiques sont à l'étude dans la littérature, dans le but de trouver un compromis entre tenue mécanique et dégradabilité. Quelques exemples de ce type de copolyesters ont été développés par Muller et al. (2001) [89]. Plus récemment, Husarova et al. (2014) ont produit un poly(éthylène térephtalate-co-lactate) et ont constaté également que l'ajout d'unités aliphatiques améliore l'hydrolysabilité ainsi que la biodégradabilité du PET [76].

Totaro et al. (2014) ont constaté une influence de la stéréochimie ainsi que des groupements terminaux ioniques sur la photo-dégradabilité de polyesters (poly(1,4-cyclohexylènedimethylène 1,4-cyclohexanedicarboxylate), PCCD). En effet, les unités basées sur l'isomère *trans*, moins flexibles que les isomères *cis*, favorisent un arrangement plus compact, ce qui rend difficile la diffusion de l'oxygène, nécessaire à l'oxydation. De plus, l'ajout de groupements ioniques, qui agissent comme pièges à radicaux au cours de l'oxydation, entraîne une inhibition des coupures de chaînes, favorisant plutôt les réactions de recombinaison [90]. Zhou et al. (2008) ont observé que le PDLA est hydrolysé plus rapidement que le PLLA, et ce car le PDLA est moins cristallin que le PLLA (voir partie 2.4.1.3) [91]. Concernant les PHA, le copolymère PHBV se dégrade plus rapidement dans le sol que le PHB, ce qui s'explique également par le fait que le copolymère PHBV a un taux de cristallinité moins élevé que le PHB [92].

Les propriétés de biodégradabilité des polyesters biodégradables courants sont résumées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés de dégradabilité de polyesters courants.

Polymère	Conditions	Biodégradabilité	Sources
PLA	Mésophiles : compostage domestique, eau de mer, enfouissement, conditions anaérobies	Mauvaise	[79], [93]–[95]
	Thermophiles : conditions anaérobies, compostage industriel	Bonne	[94], [96], [97]
	Mésophiles aérobies : boues de station d'épuration, compostage,	Faible/partielle	[73], [74], [98], [99]

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBS	enfouissement, milieu aqueux		
	Thermophiles aérobies : eau, compostage industriel	Partielle	[75], [99], [100]
	Mésophiles anaérobies : boues de station d'épuration	Mauvaise	[73], [74]
	Thermophiles anaérobies : Boues de station d'épuration	Partielle	[75]
PHA	Mésophiles aérobies ; compostage, enfouissement	Variable selon le PHA étudié	[92], [101]–[103]
	Thermophiles : compostage industriel	Bonne	[104], [105]
	Anaérobies : sédiments marins, boues de station d'épuration	Bonne	[73], [106], [107]
	Aqueux biotiques : lacs, eau de mer, eau de rivières	Partielle à bonne	[95], [98], [108]
	Aqueux abiotiques	Mauvaise	[98]
Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT)	Thermophiles : compostage industriel	Bonne	[63], [64]
	Enfouissement	Variable selon paramètres environnementaux	[109]–[111]
	Mésophiles anaérobies	Lente	[112]
PCL	Thermophiles aérobies : compostage indutriel	Bonne	[99], [113]
	Mésophiles anaérobies : boues de station d'épuration	Mauvaise/lente	[106], [107], [114], [115]
	Enfouissement	Lente	[116]

2.4.1.4 Cristallinité

La vitesse de dégradation diminue lorsque le taux de cristallinité des polymères augmente car les régions cristallines, en raison de leur important degré d'organisation, sont moins accessibles aux enzymes [117] et à l'eau [91], [117]. En effet, le PLA amorphe se dégrade plus rapidement qu'un PLA semi-cristallin en milieu aqueux abiotique, ainsi qu'en conditions de compostage [91], [117]. Tserki et al. (2006) ont étudié la biodégradation du poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA) en conditions d'enfouissement dans un sol et ont également identifié la cristallinité comme étant un facteur contrôlant la cinétique de biodégradation [118].

La structure cristalline, pour un même taux de cristallinité, joue également un rôle. Cho et al. (2001) ont effectué des traitements thermiques sur du PBS afin d'obtenir des structures cristallines différentes et ont observé que la cinétique d'hydrolyse est influencée par cette structure [57].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.4.1.5 Hydrophobie

L'hydrophobie, ainsi que la capacité d'absorption en eau, ont une influence importante sur la dégradabilité des polymères, surtout ceux susceptibles de subir une étape d'hydrolyse [119]. Höglund et al. (2010) ont en effet constaté que la vitesse de dégradation de formulations à base de PLA diminue lorsque l'hydrophobie, apportée par le citrate d'acétyl tributyle (ATBC), augmente [120]. De plus, l'attaque enzymatique est facilitée par l'absorption d'eau [121]. Enfin, les surface hydrophiles sont plus propices à l'attache et au développement de micro-organismes, et à la formation de biofilms [122].

2.4.1.6 Températures caractéristiques

Si la température de transition vitreuse (Tg) d'un polymère est inférieure à la température de dégradation, alors il est à l'état caoutchoutique, ce qui améliore la mobilité des chaînes, et donc son accessibilité, donnant lieu à une meilleure dégradabilité (voir partie 2.4.2.3).

Certains auteurs proposent également la température de fusion du polymère comme facteur influant sur la cinétique d'hydrolyse enzymatique dans le cas de copolyesters aliphatiques/aromatiques. Ils proposent un modèle dans lequel la dégradation est rapide si la différence de température entre celle du milieu et le point de fusion est inférieure à 30 °C [123].

En conclusion, il existe de nombreux facteurs influant sur les propriétés de dégradabilité des matériaux polymères, et ceux-ci sont liés. La **notion d'accessibilité et de mobilité des chaînes** intervient toutefois régulièrement dans les relations entre propriétés physico-chimiques et aptitude à la dégradation.

2.4.2 Facteurs liés à l'environnement

2.4.2.1 Taux d'humidité

L'humidité influence la vitesse de dégradation en augmentant la cinétique d'hydrolyse, et facilitant le contact entre le matériau et les microorganismes du milieu considéré. Gu et al. (1994) ont étudié la dégradation de films d'acétate de cellulose dans différents composts présentant des taux d'humidité de 40 à 60%. Ils ont constaté que l'humidité accélère significativement la dégradation des échantillons [124]. En effet, en milieu biotique, l'eau est nécessaire au développement de micro-organismes, à leur transport ainsi qu'au transport de leurs nutriments. Cependant, en conditions aérobies, un excès d'eau peut limiter l'accès à l'oxygène et nuire au développement de micro-organismes aérobies [52]. De plus, l'hydrolyse abiotique étant l'étape limitante dans le cas de la biodégradation de polyesters tels que le PLA [76], un taux d'humidité important accélère le processus de dégradation. Ainsi, dans un environnement humide, Rocca-Smith et al. (2017) et Ho et al. (1999) ont constaté que plus le pourcentage d'humidité est élevé, plus la cinétique d'hydrolyse abiotique du PLA est importante [96], [125]. Copinet et al. (2004) ont obtenu des résultats similaires. Le PLA est sujet à l'absorption d'eau, qui peut jouer le rôle de plastifiant (baisse de Tg), ce qui améliore la mobilité des chaînes [126].

2.4.2.2 pH du milieu

Le pH d'un milieu est un facteur déterminant dans l'étude de la dégradabilité d'un matériau. En milieu abiotique, le PLA se dégrade plus rapidement dans des solutions basiques que dans des solutions neutres ou acides [84], [127]. Schlieker et al. (2003) ont mis en évidence le fait que le PLA subit des coupures en fins de chaînes en milieu acide, et des coupures de chaînes aléatoires en milieu basique. Ils ont également constaté que la solubilité des oligomères varie en fonction du pH. L'hydrolyse du PBS est également favorisée en milieu basique [128].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

De façon générale l'hydrolyse des polyesters est plus rapide en milieu basique. Selon Abeysinghe et al. (1982) et Gu et al. (2001), ceci s'explique par la formation d'un anion carboxylate qui peut réagir avec les fonctions alcool. L'hydrolyse de la liaison ester en conditions neutres et acides serait un procédé réversible. Ainsi, des recombinaisons ralentissent la dégradation globale des polyesters à des pH neutres et acides. En milieu basique, en revanche, l'hydrolyse serait irréversible [129], [130]. Une autre explication est que les liaisons hydrogènes sont détruites en milieu basique. Par conséquent, les polymères présentant des liaisons hydrogènes auraient ainsi une structure moins dense en milieu basique, ce qui augmente donc leur accessibilité [131].

En milieu biotique, les micro-organismes sont sensibles aux conditions de pH, et ont chacun des intervalles de pH optimaux. Par exemple, dans le cas de la digestion anaérobie, les bactéries acidogènes et acétogènes se multiplient dans des environnement à pH entre 4,5 et 5,5, tandis que les bactéries méthanogènes ne survivent pas à des pH en dessous de 6 [68], [132].

2.4.2.3 Température

Les températures plus élevées donnent en général lieu à des cinétiques de dégradation plus rapides. Dans un premier temps, si la température du milieu est supérieure à la Tg du polymère étudié, alors la mobilité des chaînes est élevée, ce qui induit une meilleure accessibilité aux enzymes [133], ainsi qu'une meilleure capacité d'absorption en eau [134]. A des températures inférieures à leur Tg, les polyesters tels que le PLA se dégradent difficilement, alors qu'à des températures supérieures ou proches de leur Tg, ils se dégradent très rapidement [94], [135]–[137].

La vitesse d'hydrolyse abiotique augmente avec la température car la cinétique de réaction, ainsi que la diffusion de l'eau dans la matrice, sont dépendantes de la température [84], [134]. Etant donné qu'en milieu biotique, l'hydrolyse est l'étape limitante pour certains polyesters comme le PLA [76], des températures plus élevées favorisent l'hydrolyse, donnant lieu à une production d'oligomères pouvant être assimilés par des micro-organismes plus rapidement [38].

2.4.2.4 Autres facteurs environnementaux

D'autres facteurs environnementaux jouent un rôle sur les processus de dégradation des matériaux polymères :

- Oxygène : la dégradation peut être influencée par la présence (conditions aérobies) ou l'absence (conditions anaérobies) d'oxygène. C'est le cas par exemple du PLA qui se dégrade plus rapidement en conditions anaérobies (thermophiles) [136]. Cela serait dû à la production d'acide lactique au cours de l'hydrolyse du polymère qui serait un substrat plus favorables aux micro-organismes anaérobies [136], [138]. Au contraire, le PBS est biodégradable en conditions aérobies (mésophile ou thermophile), mais difficilement en conditions anaérobies mésophiles [73]–[75].
- Force ionique : Makino et al. (1986) ont observé une dégradation de PLA plus rapide dans des solutions abiotiques à force ionique élevée. Ils ont suggéré que le pH ainsi que la force ionique induisent un changement de distribution de potentiel électrique, ce qui aurait une influence sur la cinétique de dégradation [127].
- Concentration des espèces : dans le cas d'expériences ayant lieu dans des solutions tampon, la dégradation du PLA est plus rapide lorsque la concentration des sels utilisés dans la solution tampon est élevée. Cela serait dû au fait que la conversion des produits de dégradation acide du PLA en sels neutres est alors plus efficace, ce qui déplace l'équilibre chimique [127], [139].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Nutriments : le processus de biodégradation dépend de la présence ou non de nutriments dans l'environnement (rapport C/N notamment), qui peuvent être nécessaires ou au contraires nocifs aux communautés de micro-organismes essentiels à la biodégradation du matériau étudié [124].
- Salinité : la dégradabilité des matériaux est variable en milieu marin ou en eau douce. En effet, Kasuya et al. (1998) ont effectué des essais de dégradation de poly(éthylène succinate) (PES) et ont observé que ce polymère se dégrade complètement en eau douce mais peu dans l'eau de mer. Cela serait dû au fait que les populations microbiennes sont très différentes selon les sources d'eau [98]. Le PEG semble aussi se dégrader plus facilement dans l'eau douce que dans l'eau de mer [53].
- Populations microbiennes : comme observé précédemment, la diversité microbienne a une influence sur la biodégradabilité ou non d'un matériau polymère. Boyandin et al. (2012) ont observé une influence importante de la population microbienne sur la dégradation de PHA dans un sol [92].

2.4.3 Adapter la biodégradabilité des polymères

Afin de contrôler la biodégradabilité des polymères, certaines pistes ont été étudiées dans la littérature.

2.4.3.1 Mélanges de polyesters

Le mélange de polyesters est courant dans la formulation de nouveaux matériaux biodégradables. Plusieurs études concernent les mélanges PLA/PHA. Des résultats contradictoires ont cependant été reportés, ce qui souligne la complexité des mécanismes de dégradation et l'influence des conditions du milieu d'étude. Arrieta et al. (2014) ont mis en évidence que le PHB dans du PLA agissait comme agent de nucléation pour le PLA, ce qui ralentit la dégradation de ce dernier au cours du compostage [140]. En revanche, Zhang et al. (2011) ont constaté que, bien que le PHB agit comme agent de nucléation pour le PLA, la perte de masse du matériau global est plus importante au cours d'essais de compostage, supposément en raison d'une absorption d'eau plus importante avec ajout de PHB, favorisant l'hydrolyse du PLA [141]. Weng et al. (2013) ont étudié les mélanges de PLA avec du P(3HB-co-4HB) et ont observé que, plus la teneur en PHA est importante, plus la dégradation dans un sol est rapide, le PHA se dégradant plus rapidement que les phases PLA [142]. Dans les mélanges PLA/PHA, le PHA est dégradé préférentiellement par les micro-organismes, conduisant à un phénomène d'érosion, pendant que l'hydrolyse du PLA a lieu au sein de l'échantillon [141]–[143].

2.4.3.2 Mélanges avec amidon

L'amidon étant un polysaccharide biodégradable naturel (voir partie 3.2.1), il est communément employé dans les mélanges de polymères afin d'augmenter la biodégradabilité d'un matériau.

Les polyoléfines (principalement polyéthylène basse densité PEBD et polypropylène PP) sont associées à l'amidon pour favoriser leur dégradation dans les milieux biotiques. Après la dégradation et décomposition des phases d'amidon par les micro-organismes, le matériau restant possède une surface spécifique plus importante, ce qui *a priori* le rend plus sujet à l'hydrolyse et à son assimilation [144]. Cependant, bien que la fragmentation ait lieu, les phases de polyoléfines restantes ne sont pas minéralisées ni assimilées, ce qui peut donner lieu à la persistance de particules dans l'environnement [145].

L'amidon est également mélangé avec des polyesters afin d'améliorer la dégradabilité ainsi que la processabilité de ces derniers [146]. Petinakis et al. (2010) ont étudié les cinétiques de biodégradation de composites PLA/amidon. La biodégradation des composites est plus rapide que celle du PLA seul en conditions de compostage [147]. Ratto et al. (1999) ont obtenu des résultats similaires avec des mélanges

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBSA/amidon dans un sol : plus la proportion en amidon est élevée, plus la cinétique de biodégradation est rapide [148]. Cependant, il n'est pas garanti que la vitesse de dégradation des phases de polyester seul dans le mélange soit plus rapide. En effet, dans le cas des mélanges PLA/poly(hydroxyester-ether)/amidon, bien que la perte de masse après dégradation dans un sol soit plus importante dans le cas du mélange que pour le PLA seul, il a été constaté par Shogren et al. (2003) que cette perte de masse est uniquement due à la biodégradation des phases d'amidon [93]. Ainsi, l'amidon ne devrait être mélangé qu'avec des polymères biodégradables dans le but d'obtenir des composites entièrement biodégradables.

2.4.3.3 Ajout d'additifs et de charges

Un additif est une substance ajoutée aux polymères en faible quantité pour en améliorer ou en modifier une ou plusieurs propriétés. Une charge est une matière solide ajoutée dans un polymère, afin d'en modifier ses propriétés mécaniques, sa stabilité, sa processabilité, etc. [34]. Les additifs et charges peuvent également être ajoutés comme plastifiants, retardateurs de flamme, colorants, antiseptiques, etc.

2.4.3.3.1 Compatibilisants

Dans le cas des mélanges incompatibles, il est courant d'ajouter un compatibilisant dont le rôle est d'améliorer les propriétés mécaniques en jouant sur l'adhésion interfaciale entre les phases des différents composés. Cependant, ajouter des agents de compatibilisation peut réduire la dégradabilité du composite. Ainsi, il est possible de jouer sur le degré d'adhésion interfaciale pour optimiser les propriétés de dégradation d'un mélange. C'est le cas par exemple avec l'ajout de diisocyanate de lysine dans des mélanges PLA/amidon, qui induit une dégradation moins rapide du PLA en conditions d'enfouissement dans un sol [149]. Singh et al. (2003) ont étudié les mélanges PCL/amidon et ont constaté une dégradation améliorée lorsque la tension interfaciale entre les deux polymères est plus faible. De plus, la dégradabilité de la PCL en conditions de compostage est dépendante de l'efficacité de compatibilisation et non de la concentration en amidon dans le mélange : une adhésion forte réduit la vitesse de dégradation [150].

2.4.3.3.2 Plastifiants

Un plastifiant est un composé ajouté dans un polymère afin de réduire la température de transition vitreuse de ce dernier. La Tg étant un paramètre influant sur la dégradabilité d'un polymère (voir partie 2.4.1.6), l'ajout de plastifiant peut induire une augmentation de la vitesse de dégradation. Par exemple, l'ajout de limonène comme plastifiant dans un mélange PLA/PHB conduit à une hydrolyse plus rapide [140]. L'ajout de PEG et de citrate d'acétyl tributyle (ATBC) a été étudié sur le même mélange, et il a été trouvé que ces plastifiants ont tendance à migrer hors de la matrice polymère pendant le vieillissement en conditions de compostage. Cela donne lieu à une surface spécifique plus élevée, et donc à une meilleure accessibilité à l'eau, ce qui accélère l'hydrolyse et la vitesse de désintégration [151], [152]. A l'inverse, il a été observé que la plastification du PLA seul avec de l'ATCB conduisait à une hydrolyse plus lente, et ce, en raison du caractère hydrophobe de ce plastifiant, qui confère au mélange une hydrophobie plus importante, et réduit sa capacité d'absorption en eau [120].

Les oligomères de PLA ont été étudiés comme plastifiants dans le PLA [153], [154]. Plus les oligomères sont hydrophiles, plus l'absorption d'eau est importante, et plus le plastifiant migre en dehors de l'échantillon, ce qui crée des micropores favorisant l'hydrolyse [154].

2.4.3.3.3 Charges minérales

Les argiles (sous forme de nano- ou micro-particules) sont des charges minérales communément ajoutées dans les matrices polymères comme renforcement : elles confèrent généralement de meilleures

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

propriétés mécaniques en augmentant notamment le module d'Young du polymère [155]. Elles permettent également d'améliorer la stabilité thermomécanique durant l'étape de mise en œuvre [91]. L'ajout d'argiles permet d'augmenter également la dégradabilité des polymères en conditions de compostage [156]. Par exemple, la fluorohectorite, la montmorillonite et la sépiolite peuvent améliorer la dégradabilité et la vitesse d'hydrolyse du PLA [91], [155]. Ces résultats sont expliqués par différents phénomènes :

- Les argiles modifient l'hydrophobie du matériau ainsi que sa capacité d'absorption en eau, en raison de la présence de groupes hydroxyles [156]. Ainsi, Zhou et al. (2008) ont constaté une meilleure capacité d'absorption en eau du PLA avec ajout de nano et micro particules d'argile [91]. Paul et al. (2005) ont établi que plus la charge ajoutée est de nature hydrophile, plus le PLA se dégrade rapidement au cours de l'hydrolyse [157] ;
- La microstructure des micro ou nano-composites formés a une influence importante sur la dégradabilité [157]. Nieddu et al. (2009) ont effectué des essais de dégradation *in vitro* de mélanges PLA/argile et mis en évidence que la cinétique de dégradation dépend des interactions entre les charges et la matrice polymère, et que les composites ayant une structure intercalée se dégradent le plus rapidement [155]. Etonnamment, Zhou et al. (2008) ont observé une hydrolyse du PLA plus rapide en présence de nano-argiles, mais moins rapide en présence de micro-argiles, bien que le micro-composite possède une meilleure capacité d'absorption en eau que le PLA seul, ce qui corrobore l'hypothèse de la morphologie comme facteur influençant la dégradabilité des composites [91].

Les particules de dioxyde de titane TiO_2 permettraient également d'accélérer l'hydrolyse du PLA, en permettant aussi une meilleure absorption en eau. Luo et al. (2012) ont constaté que l'hydrolyse a lieu à l'interface entre la matrice PLA et les charges de TiO_2 [55].

2.4.3.3.4 Cellulose et dérivés de bois/plantes

Les charges issues du bois sont également couramment utilisées comme renfort dans les composites. Par exemple, la farine de bois, ajoutée dans une matrice PLA, permet une biodégradation plus rapide en conditions de compostage, en augmentant l'hydrophilie du matériau et en facilitant ainsi les interactions entre le PLA et les micro-organismes [147], [158]. Des résultats similaires ont été obtenus pour les mélanges de PBS et farine de bois [159].

Les nano-cristaux de cellulose (NCC) sont des charges utilisées dans le but d'augmenter considérablement la rigidité des polymères. Ils permettent, en combinaison avec le PLA, de diminuer la stabilité thermique et d'accélérer la désintégration du matériau composite en conditions de compostage. La présence de groupes hydroxyles catalysant l'hydrolyse expliquerait l'augmentation de la cinétique de désintégration [160].

2.4.3.3.5 Stabilisants

Les stabilisants sont utilisés afin de limiter la dégradation durant l'étape de mise en œuvre du matériau polymère. Stloukal et al. (2015) ont testé un stabilisant à base de carbodiimide aromatique afin de limiter l'hydrolyse du PLA au cours de sa mise en œuvre. Ils ont constaté que cet ajout induit une diminution de la vitesse de biodégradation et d'hydrolyse du PLA en conditions de compostage ainsi qu'en milieu aqueux abiotique. Afin de limiter cet effet, des charges minérales ont été ajoutées [161].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.4.3.3.6 Autres

Lee et al. (2016) ont étudié l'ajout de monomères d'acide lactique dans une matrice PLA et ont effectué des essais de biodégradation anaérobie. Ils ont observé que ces monomères facilitent la formation de biofilms à la surface des matériaux, conduisant à une meilleure biodégradabilité [162].

Les liquides ioniques peuvent être ajoutés dans des matrices polymères afin de modifier une vaste étendue de propriétés [163]. Park et al. (2009) ont utilisé des liquides ioniques comme plastifiants et lubrifiants dans du PLA et ont observé qu'ils pouvaient également augmenter la cinétique d'hydrolyse du polymère [164].

2.4.3.4 Greffage

Le greffage chimique, plus complexe qu'un simple mélange de composés, a été étudié en vue de modifier les propriétés de matériaux polymères. Par exemple, Wang et al. (2017) ont greffé du PEG sur du PLA, dans le but d'augmenter l'hydrophilie de ce dernier. Ce greffage induit une diminution de la Tg et l'augmentation de la vitesse d'hydrolyse [152]. Yang et al. ont greffé du PHB sur du PLA dans le but d'améliorer la ductilité et la dureté, ce qui a permis également d'accélérer l'hydrolyse [165].

De nombreuses études concernent le greffage d'acide acrylique (AA) ainsi que de dérivés méthacrylates. Moreno-Chulim et al. (2003) ont évalué la biodégradation par une espèce fongique d'amidon greffé avec de l'acide acrylique, et ont remarqué que le greffage induit une modification de la géométrie des particules d'amidon, ce qui ralentit la biodégradation [166]. Wu (2005) a également étudié le greffage d'AA sur le PLA dans le but d'améliorer la compatibilité de ce dernier avec l'amidon, et a constaté une meilleure dispersion de l'amidon dans la matrice PLA, une meilleure processabilité, une meilleure résistance à l'eau, et une dégradabilité plus lente en conditions d'enfouissement dans un sol [167].

Greffer du PHBV avec du méthacrylate de 2-hydroxyéthyl (HEMA) induit une diminution de la biodégradabilité avec l'augmentation du taux de greffage [168]. Mitomo et al. (1995) ont étudié le greffage de méthyl méthacrylate (MMA) et d'HEMA sur du PHB et du PHBV, et ont constaté, à l'aide d'essais de dégradation enzymatique, que le MMA empêche l'hydrolyse enzymatique, alors que le greffage d'HEMA l'améliore en augmentant l'hydrophilie du polymère. Ils ont conclu que l'hydrophobie de l'espèce greffée influence la dégradabilité [169]. Harish Prashanth et al. (2005) ont greffé du MMA sur du chitosane, et ont observé une dégradation (enzymatique et bactérienne) préférentielle des parties chitosane, mais cela ne permet toutefois pas d'affirmer que les parties PMMA ne sont pas dégradables dans d'autres conditions [170].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.5 METHODES D'EVALUATION DE LA DEGRADABILITE

La dégradabilité des matériaux polymères étant dépendante des conditions du milieu, et les mécanismes de dégradation pouvant être multiples, il existe une grande variété d'essais pouvant être mis en place afin de caractériser la (bio)dégradabilité d'un matériau à l'étude. Les essais réalisés en milieux abiotiques présentent l'avantage d'être simples, rapides et reproductibles, et d'isoler les mécanismes de dégradation abiotique. Les milieux biotiques permettent d'observer un ensemble de mécanismes biotiques et abiotiques, ce qui est plus représentatif des scénarios de fin de de vie réels.

2.5.1 Milieux abiotiques

Les tests de désintégration en **milieux aqueux abiotiques** sont courants. Ils peuvent avoir lieu à pH neutre [78], [120], [161], [171], ou basique lorsqu'il est connu que cela favorise la dégradation [57], [91]. Ils permettent alors **l'étude de l'hydrolyse abiotique des polymères**, qui peut être le mécanisme limitant dans la dégradation des polymères biodégradables en milieu complexe.

Des essais **d'hydrolyse enzymatique** sont mis en place dans le but d'évaluer l'accessibilité de la matrice polymère aux enzymes [172], [173], permettant une meilleure compréhension de l'hydrolyse biochimique [70], [174]–[176]. Les cutinases et les lipases sont particulièrement étudiées [174], [177], [178]. Cependant, ce genre de test peut ne pas être représentatif d'une dégradation dans un milieu complexe en raison de la spécificité des enzymes [170]. Le second objectif des essais d'hydrolyse enzymatique peut être d'évaluer le potentiel de recyclabilité enzymatique avec récupération de monomères.

2.5.2 Milieux biotiques

En milieu biotique, deux types de protocoles sont décrits dans les normes : des essais dits de « biodégradation » où le taux de bioconversion des matériaux est évalué grâce à un suivi de la consommation de O_2 ou de production de CO_2 ou de CH_4 par les micro-organismes, et des essais dits de « désintégration », où est effectué un suivi des propriétés des échantillons dans un milieu donné, sans toutefois pouvoir quantifier l'activité biologique.

2.5.2.1 Essais de biodégradation

Les essais de biodégradation sont basés sur la mesure de l'activité microbienne (en analysant la production de dioxyde de carbone, la consommation d'oxygène, ou bien la production de méthane). Ils permettent de déterminer le pourcentage de bioconversion des polymères dans des conditions données :

- En milieu aérobie, la détermination du pourcentage de bioconversion est basée sur la consommation d'oxygène ou bien la production de dioxyde carbone :
    - Milieu aqueux, boues de station d'épuration[1] (ISO 14851 par analyse de la demande en O_2 et ISO 14852 par analyse du CO_2 libéré) ;
    - Conditions de compostage (ISO 14855 par analyse du CO_2 libéré) ;
    - Enfouissement dans un sol (ISO 17556, suivi de la demande en oxygène ou de la production de CO_2).
- En milieu anaérobie, la détermination du pourcentage de bioconversion est basée sur la mesure du méthane produit :
    - Milieux aqueux, boues de station d'épuration (ISO 14853) ;

[1] Boues de station d'épuration : Biomasse produite au cours du traitement d'une eau résiduaire, par la croissance de bactéries et d'autres micro-organismes.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Milieux solides (ISO 15985).

Le suivi d'essais de biodégradation permet de tracer des courbes de bioconversion par les micro-organismes au cours du temps, qui peuvent être modélisées à l'aide d'équations simples. L'équation de Hill est communément employée dans la littérature dans le cas de la biodégradation en milieux aérobies de matériaux à base de polyesters [179]–[184]. Cette équation permet notamment de prendre en compte le temps de latence (temps d'adaptation des micro-organismes). L'équation est la suivante :

$$D\ (t) = D_{max} \times \frac{t^b}{{t_{1/2}}^b + t^b} \quad (1)$$

Avec $D\ (t)$ le pourcentage de bioconversion au temps t, D_{max} le pourcentage de bioconversion maximal, $t_{1/2}$ le temps au bout duquel $D(t) = D_{max}/2$, et b le rayon de courbure de la sigmoïde.

Le modèle cinétique d'ordre 1 peut également être employé afin de modéliser l'évolution du taux de bioconversion au cours du temps [74] :

$$D(t) = D_{max} \times (1 - e^{-kt}) \quad (2)$$

Avec D_{max} le pourcentage de bioconversion maximal et k la constante cinétique.

Certaines normes, comme la norme ISO 17088 pour les matériaux plastiques compostables, font appel à plusieurs protocoles décrits dans d'autres normes afin de décrire les exigences dans des applications spécifiques :

- La norme EN 13432 décrit la compostabilité (compostage industriel) requise pour les plastiques biodégradables utilisés dans les emballages. Ainsi sont exigés :
  - Un essai de désintégration avec comme résultat attendu, une fragmentation (fragments inférieurs à 2 mm en taille) au bout de 3 mois,
  - Un essai de biodégradation en conditions de compostage : le taux de bioconversion atteint au bout de 6 mois doit être supérieur à 90%,
  - Des essais d'écotoxicité doivent être effectués, et il ne doit pas y avoir de changement conséquent dans la concentration de nutriments et autres composés présents dans le sol avant dégradation du produit testé.
  - Le matériau testé ne doit pas contenir de substance CMR, de perturbateur endocrinien, et des seuils limites concernant la présence de composés métalliques sont imposés. Concernant les autres types d'additifs, si un additif est présent à plus de 1% massique, alors sa biodégradabilité doit être testée. Si sa teneur est inférieure à 1%, il n'a pas besoin d'être testé.
- La norme NF T 51800 décrit les exigences de la compostabilité domestique, qui sont les mêmes que pour la compostabilité industrielle (EN 13432), mais à des températures d'essai de 25°C, et sur des durées doublées (>90% de biodégradation en 1 an, fragments de taille inférieure à 2mm en 6 mois).
- La norme NF U 52-001 décrit les exigences requises pour un film de paillage biodégradable dans le sol :
  - Deux essais de biodégradabilité au choix sur 3 milieux (milieu aqueux, sol, compostage) :

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Milieu aqueux (ISO 14851 ou 14852) 37°C, 6 mois, >90% ;
- Sol 28°C, biodégradation >60% après 1 an ;
- Compostage (ISO 14046) >90% en 6 mois.

- Ecotoxicité (3 essais, ISO 11269-2 sur espèces végétales, létalité sur des vers *Eisenia fetida*, croissance d'une algue *Pseudokirchneriella subcapitata* NF T 90-375).

2.5.2.2 Essais de désintégration

Les essais de désintégration, sont basés sur le suivi visuel, le suivi de la perte de masse et de la fragmentation des échantillons au cours du temps. Ainsi, les normes ISO 20200 et ISO 16929 décrivent un protocole de détermination de degré de désintégration dans des conditions de compostage, respectivement essais de laboratoire et essais pilote. L'inconvénient des essais décrits par les normes de désintégration est qu'ils ne permettent pas de savoir si le matériau étudié est biodégradable à la suite de l'étape de fragmentation. En effet l'identification des mécanismes (abiotiques ou biotiques) est absente dans ces protocoles. Au cours des essais de désintégration, il est courant dans la littérature de collecter les échantillons afin de les caractériser. Les paramètres physico-chimiques pouvant être suivis sont listés dans la partie suivante.

2.5.3 Paramètres de suivi

Au cours d'essais de dégradation en milieu abiotique et d'essais de désintégration, il est courant de récupérer les échantillons au cours de l'expérience, ce qui permet une caractérisation complète des modifications physico-chimiques au cours du temps. Ainsi, au-delà de la caractérisation de la perte de masse ou de la fragmentation, préconisés dans les normes de désintégration, de nombreux autres paramètres peuvent être suivis. La perte de masse est en effet le paramètre de suivi le plus courant, car celle-ci s'évalue aisément, et permet ainsi de chiffrer et de témoigner de dégradations évidentes. Toutefois, le suivi de la perte de masse peut être faussé par l'accumulation de cellules en surface du matériau étudié [185].

2.5.3.1 Masse molaire

Le suivi de la masse molaire moyenne est généralement effectué par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). L'évolution de la masse molaire moyenne d'un polymère permet d'observer les éventuelles coupures de chaînes causées par les différents mécanismes de dégradation [161].

La chromatographie d'exclusion stérique est une technique de caractérisation permettant de mesurer les masses molaires moyennes en nombre $\overline{M_n}$, en masse $\overline{M_w}$, et ainsi l'indice de dispersité, défini comme étant le rapport $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$. La diminution de l'indice de dispersité, ou bien sa constance alors qu'une diminution de $\overline{M_n}$ est constatée, peuvent indiquer des coupures aléatoires le long des chaînes polymères. Au contraire, son augmentation peut témoigner d'une coupure préférentielle en fins de chaînes [186]–[188].

2.5.3.2 Propriétés mécaniques

Le suivi de l'évolution des propriétés mécaniques, moins courant, peut être effectué afin d'observer l'impact de la dégradation sur les propriétés macroscopiques [172], et témoigner par exemple d'une diminution de masse molaire. Il peut s'agir de tests de traction, de flexion ou encore d'indentation [77], [189].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.5.3.3 Cristallinité

L'évolution du taux de cristallinité est principalement étudiée en calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Le taux de cristallinité peut augmenter au cours de la dégradation, en raison de la dégradation plus rapide des phases amorphes [120], [190]. L'évolution de la cristallinité peut également être observée par spectroscopie WAXD, et FTIR [171].

2.5.3.4 Températures caractéristiques

Les températures caractéristiques telles que la température de fusion Tm et la température de transition vitreuse Tg, déterminées en DSC, peuvent évoluer au cours de la dégradation d'un polymère. Une diminution de température de fusion peut indiquer la diminution de la taille des cristaux en raison d'une baisse de masse molaire moyenne [120], [154]. Une diminution de la Tg peut également être causée par la diminution de la masse molaire qui entraîne l'apparition d'oligomères jouant le rôle de plastifiants en raison de leur forte mobilité [91], [120].

2.5.3.5 Morphologie

Les études de morphologie, principalement effectuées à l'aide de microscopes électroniques à balayage (MEB), permettent d'observer l'évolution de la microstructure des matériaux polymères. Il est courant pour cela de procéder à une fracture de l'échantillon afin d'en observer la section [91].

La microscopie permet également d'observer la modification de la topologie de surface des échantillons au cours du vieillissement, et d'observer les profils de dégradation [161], [172], [191], l'apparition de sphérolites [57], ou bien la migration de composés hors de la matrice polymère [154].

2.5.3.6 Structures chimique

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'observer l'évolution de la composition chimique, et notamment l'augmentation du nombre de bouts de chaîne au cours du vieillissement [154], [190]. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourrier FTIR permet également d'observer des modifications chimiques, comme dans le cas de la réticulation dans du PBAT lorsqu'il est sujet à la photo-oxydation durant son vieillissement [63].

2.5.3.7 Produits de dégradation

Le suivi du pH lors d'un essai de dégradation en milieu aqueux permet d'identifier la libération de monomères ou oligomères d'acide lactique dans le cas de l'hydrolyse du PLA [78], [91], [154].

L'électrospray/spectroscopie de masse (ESI-MS) peut être utilisée dans le but d'identifier les produits de dégradation dans l'eau [120], [154]. La spectroscopie RMN ainsi que l'HPLC peuvent également être employés pour les mêmes objectifs [172], [190].

2.5.4 Evaluation de l'écotoxicité

L'écotoxicité désigne l'ensemble des effets toxiques d'une substance sur les constituants des écosystèmes, animaux, végétaux et microorganismes, dans un contexte global [192]. L'étude de l'écotoxicité des matériaux polymères et de leurs produits de dégradation est nécessaire afin d'évaluer les conséquences de dégradabilité de ces matériaux dans les milieux biotiques étudiés. Plusieurs types de protocoles sont cités dans la littérature et peuvent être mis en œuvre afin d'évaluer l'écotoxicité :

- Des essais standardisés de luminescence sur bactéries sont décrits, par exemple dans la norme ISO 11348-3. Tuominen et al. (2002) ont mis en place ce protocole à l'aide d'une bactérie

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

bioluminescente, *Vibrio fischeri*. En présence du composé testé, l'inhibition de la production de lumière par la bactérie peut indiquer une probable toxicité [193]. Ce type d'essai est largement utilisé car il est de courte durée, peu cher, et présente une bonne sensibilité [194]. D'autres essais sur microorganismes peuvent être effectués avec un suivi du métabolisme, ou de la respiration [195] ;

- Les essais de culture de plantes sont également courants. Par exemple, Tuominen et al. (2002) ont évalué l'écotoxicité de produits de dégradation dans le sol, en y plantant de l'orge, des radis et du cresson. Les paramètres évalués sont alors le nombre de semis qui émergent du sol, la longueur ou la masse de la partie dépassant de la surface du sol, etc. [193], [195]. Des essais de germination de graines de tomates (ISO 11269) peuvent également être trouvés dans la littérature [196] ;
- Le contact du polymère et de ses produits de dégradation avec des espèces animales, comme les daphnies [197], des poissons (normes OCDE 203 et 204), ou des vers de terre [198] est régulièrement étudié. Dans ce cas, le comportement, l'état de santé, ainsi que la reproduction des espèces sont les principaux paramètres suivis.

L'évaluation de l'écotoxicité des polymères est complexe car :

- Les produits de dégradation d'un polymère biodégradable peuvent être toxiques. Par exemple, les produits de dégradation finaux du PBS sont l'acide succinique et le 1,4 butanediol qui peuvent être toxiques au-delà d'une certaine concentration [199].
- Les matériaux contiennent des additifs (catalyseurs organométalliques, stabilisants, etc.) qui peuvent potentiellement présenter des effets toxiques pour l'environnement. Cependant, la nature et la teneur de ses additifs sont rarement connues dans le cas des polymères commerciaux.

Ainsi, dans la littérature il est courant d'étudier l'écotoxicité de matériaux après dégradation dans un compost ou un sol (voir Tableau 3).

Tableau 3 : Essais d'écotoxicité réalisés sur des polymères courants.

Polymère	Provenance	Test	Résultat	Références
PBS	Granulés broyés	Tomates et poivron rouge	Inhibition de la croissance même à teneur de 5%	[200]
	Echantillons dégradés dans sol	Sorguo fourrager, amarante, niébé	Si acide succinique >500mg/L, ou 1,4-butanediol >2000mg/L une inhibition de la croissance est constatée	[199]
PLA	Objets en PLA dégradés dans compost	Tomates	Taux de germination et longueur des plants inférieurs au compost seul	[196]
	PLA dégradé dans compost	Flash test	Pas d'écotoxicité constatée	[193]
	PLA dégradé dans compost	Radis, cresson orge	Pas d'écotoxicité constatée	[193]
	Echantillons dégradés dans sol	Oignons	Pas d'écotoxicité constatée	[201]

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

	Granulés broyés	Tomates et poivron rouge	Pas d'inhibition de la croissance, voire croissance supérieure des plants	[200]
PBAT	Echantillons dégradés dans sol	Oignons	Pas d'écotoxicité constatée	[201]
PHA	PHBV dégradés dans un sol	Cresson, bactérie luminescente *Vibrio fischeri*	Pas d'écotoxicité constatée	[184]

3 MELANGES DE POLYESTERS BIODEGRADABLES

Il existe ainsi divers scénarios de fin de vie envisageables pour les matériaux biodégradables, ainsi que des mécanismes de dégradation variés pouvant être simultanées. Divers protocoles d'évaluation de la (bio)dégradabilité peuvent être trouvés dans la littérature. Ils peuvent apporter des informations complémentaires selon la complexité des milieux d'essais. Des mélanges de polyesters biodégradables à l'étude au sein du laboratoire IMP sont fournis afin de mettre en place une méthodologie d'évaluation de la biodégradabilité applicable lors de l'étape de la conception. Ces mélanges étant des matériaux d'étude, il convient de présenter en premier lieu les composés et leurs propriétés. Afin de fabriquer des matériaux ayant des propriétés d'usage ainsi qu'une fin de vie contrôlée, il est intéressant de procéder aux mélanges de polyesters biodégradables. En effet, en faisant varier les proportions, la présence éventuelle de compatibilisant et de charges renforçantes, et la nature des polyesters, des propriétés diverses peuvent être obtenues, pouvant être adaptées à l'application d'un futur produit.

3.1 POLYESTERS

3.1.1 Poly(butylène succinate) (PBS)

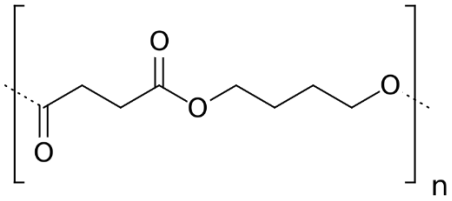


Figure 13 : Formule topologique du PBS.

Le poly(butylène succinate) (PBS) est un polyester aliphatique biodégradable produit à partir d'acide succinique et de butanediol, qui peuvent être pétrosourcés ou biosourcés. Le PBS peut servir à fabriquer des emballages et films [202]. Il peut également être nommé poly(tétraméthylène succinate) dans la littérature.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.1.1 Synthèse

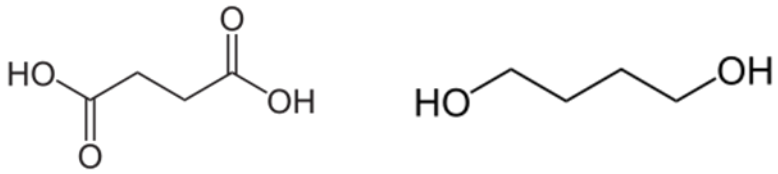


Figure 14 : Formules d'acide succinique (gauche) et de 1,4-butanediol (droite).

L'acide succinique est généralement produit à partir d'anhydride maléique pétrosourcé, mais il peut également être produit par fermentation microbienne de sucres simples [203], ou encore à partir de furfural extrait de la lignine (dans ce cas, le rendement est peu intéressant mais aucune ressource alimentaire n'est utilisée) [204]. Le 1,4-butanediol est habituellement pétrosourcé, mais il peut être biosourcé s'il est obtenu après une étape d'hydrogénation de l'acide succinique biosourcé [205].

La synthèse du PBS a lieu en plusieurs étapes. Dans un premier temps a lieu l'estérification entre l'acide succinique et le butanediol. Cette première étape peut également être une réaction de transestérification à partir d'un mélange stœchiométrique à l'état fondu de diméthyl succinate et de butanediol. Dans un second temps, après élimination des sous-produits de réaction (comme l'eau ou le méthanol), une étape de polycondensation des oligomères obtenus en première étape a lieu afin d'obtenir des chaînes polymères de masse molaire élevée [128], [203].

Le PBS peut se mettre en œuvre par extrusion, injection ou extrusion gonflage selon sa masse molaire moyenne [128]. Ses chaînes peuvent se coupler à l'état fondu, ce qui peut conduire à augmenter sa masse molaire au cours de la mise en œuvre [206]. Lorsque le PBS est mis en œuvre plusieurs fois, à des températures supérieures à 190°C, il peut subir des réactions de recombinaison et de ramification, ce qui entraine l'augmentation de la masse molaire [207].

3.1.1.2 Propriétés

3.1.1.2.1 Propriétés mécaniques

A l'instar de polyoléfines conventionnelles (PP, PE), le PBS est relativement flexible, ce qui le rend intéressant comme alternative aux matériaux plastiques courants. De plus, en raison de sa bonne processabilité, il peut être mis en œuvre avec les équipements conventionnels utilisés pour la mise en œuvre de polyoléfines [208].

Tableau 4 : Propriétés du PBS, PBSA, PLA et polyoléfines conventionnels [203].

Propriété	PBS	PBSA	PLA	PP	HDPE	LDPE
Tg (°C)	-32	-45	55	-5	-120	-120
Tm (°C)	114	96	175	163	129	110
Module d'Young (MPa)	34	19	66	33	28	10
Elongation à la rupture (%)	560	807	4	415	700	300

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Degré de cristallinité (%)	~40	~25	-	56	69	49

3.1.1.2.2 Propriétés thermiques et cristallinité

Le PBS est un polyester semi-cristallin. La taille de ses cristallites et l'épaisseur des lamelles cristallines dépendent de la température de cristallisation [203]. En revanche le degré de cristallinité global dépend peu de cette température. Le PBS présente deux structures cristallines différentes, dénotées α et β (voir Figure 15). A partir de l'état fondu, il cristallise selon la forme α, mais peut cristalliser selon la forme β lorsqu'une contrainte mécanique est appliquée [209], [210].

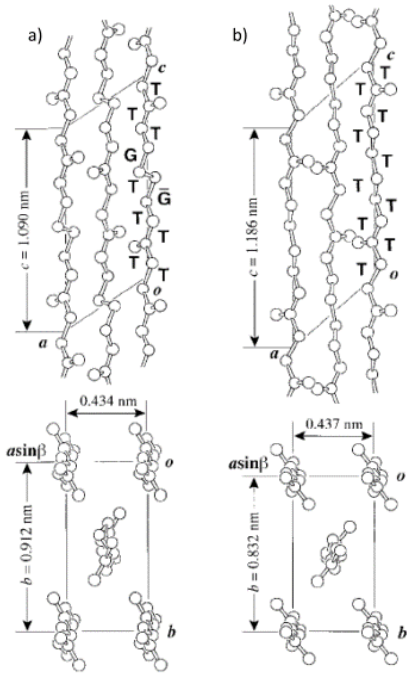


Figure 15 : Structures cristallines du PBS, formes α (a) et β (b). Les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés [209].

La courbe de fusion du PBS obtenue en calorimétrie différentielle à balayage peut présenter plusieurs endothermes successifs (voir Figure 16) :

- Un premier pic (Tm4 sur la Figure 16), appelé « pic de recuit », est dépendant de la température de cristallisation : plus cette dernière est élevée, plus le pic de recuit apparaît à des températures élevées ;
- Un deuxième pic (Tm3) est observable lorsque la température de cristallisation est supérieure à environ 85°C ;
- Un troisième pic (Tm2) peut être observé à des températures légèrement inférieures à la température de fusion du pic « principal » (Tm1) qui apparaît à 114°C et ce, quelle que soit la température de cristallisation.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Enfin, un pic de recristallisation (exothermique) peut être observé avant la fusion. Le double-pic de fusion serait la conséquence de tailles de cristaux différentes, ou bien d'un phénomène de fusion/recristallisation des microcristaux [57].

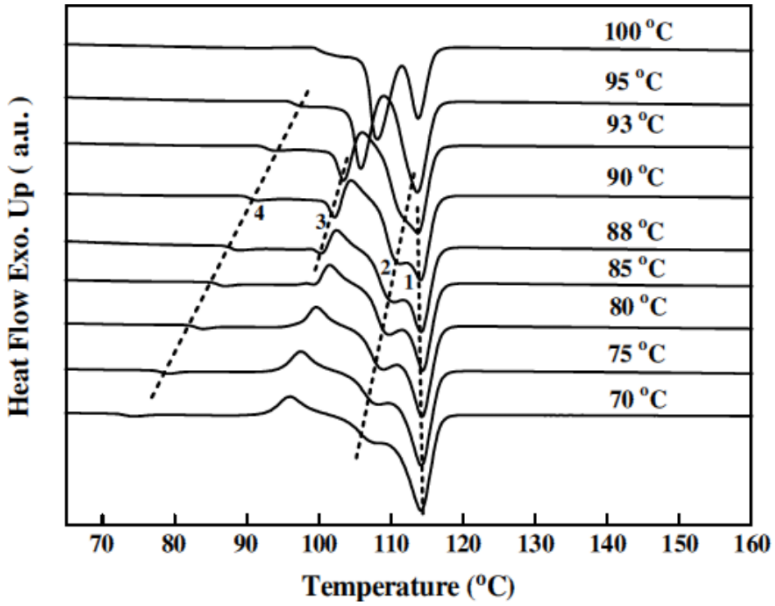


Figure 16 : Courbes de fusion de PBS en calorimétrie différentielle à balayage après cristallisation à différentes températures [210].

3.1.1.2.3 Solubilité

Le PBS est soluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, ou encore l'hexafluoroisopropanol (HFIP) [128]. Ses oligomères sont solubles dans le THF [205].

3.1.1.3 Dégradabilité

Dans la fiche de données des fournisseurs de granulés de PBS, il est indiqué que le PBS est compostable dans les structures industrielles.

Figure 17 : Certifications des granulés de PBS.

3.1.1.3.1 Hydrolyse

Le PBS est particulièrement sujet à l'hydrolyse de la liaison ester, ce qui génère des groupements acide carboxylique et hydroxyle. La cinétique d'hydrolyse est particulièrement rapide en milieu basique [57]. En outre, l'hydrolyse peut avoir lieu en conditions de stockage, à cause de l'humidité de l'air [205].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.1.3.2 Oxydation

Le PBS est sujet à la photo-oxydation, ce qui a pour conséquence d'engendrer des coupures de chaînes, entrainant une perte de propriétés mécaniques [189].

3.1.1.3.3 Dégradation dans l'environnement

Le PBS est rapidement biodégradable en conditions aérobies thermophiles. En conditions mésophiles, la dégradation est constatée mais est plus lente. Dans l'eau de mer et l'eau douce à 25°C, 28 jours ne sont pas suffisants pour voir apparaître des signes de dégradation importante. En revanche, les essais réalisés dans la littérature en conditions anaérobies semblent indiquer que ce polymère n'est pas ou peu susceptible d'être assimilé par des micro-organismes anaérobies (voir Tableau 5).

Tableau 5 : Etudes concernant l'évaluation de la dégradabilité du PBS en conditions simulées.

Référence	Milieu	Temps	Constatation
[74]	Digestion anaérobie ASTM E1196-92 35 °C	100 jours	2% : pas de biodégradation
[74]	Digestion aérobie ISO 14851 25 °C	80 jours	31% de biodégradation
[73]	Digestion anaérobie	100 jours	Pas de biodégradation observée
[73]	Enfouissement simulé dans un sol à 35 °C	1 an	Fragmentation et perte de masse observée
[98]	Environnement aqueux (mer, lac, rivière) 25 °C	28 jours	Très peu de dégradation
[100]	Compost contrôlé ISO 14855-2 58 °C	70 jours	80% biodégradation
[99]	Compost contrôlé ASTM D5338-92 58 °C	30 jours	< 20% biodégradation
[75]	Digestion anaérobie, 37°C et 55°C	113 jours	2,1% biodégradation à 37°C, env. 20% de biodégradation à 55°C mais la phase de latence peut aller jusqu'à 60 jours
[75]	Hydrolyse abiotique 55°C	97 jours	12-18% de perte de masse

Certains micro-organismes responsables de la biodégradation du PBS ont pu être identifiés : Abe et al. (2010) ont identifié dans le sol un champignon, *Fusarium solani*, capable de dégrader le PBS, ainsi qu'une bactérie, *Stenotrophomonas maltophilia* [211]. Ishii et al. (2008) ont identifié 12 souches fongiques capables de dégrader le PBS dans un sol, parmi lesquelles *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Isaria fumosoroseus*, *Fusarium solani*, la plus efficace étant *Aspergillus fumigatus* [212]. Certains micro-organismes utilisés habituellement dans la fermentation de produits dans l'industrie ont également été testés avec succès dans la littérature [213], [214].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.1.3.4 Dégradation enzymatique

Certaines lipases et cutinases peuvent catalyser la dégradation du PBS (voir Tableau 6). Dans le cas de la lipase de *Pseudonomas cepacia*, l'hydrolyse enzymatique a lieu principalement à la surface des échantillons de PBS, et donne lieu à la libération de 4-hydroxybutylsuccinate, ainsi que de traces d'acide succinique et de 1-4 butanediol. En raison du mécanisme d'érosion en surface, bien qu'une perte de masse soit causée par l'hydrolyse enzymatique, la masse molaire moyenne des chaînes polymères évolue peu. Enfin, la dégradation enzymatique a lieu préférentiellement dans les parties amorphes [172], [215].

Tableau 6 : Exemple d'enzymes utilisées capables de dégrader le PBS en laboratoire.

Référence	Enzyme	Provenance
[172], [215]	Lipase PS	*Pseudomonas cepacia*
[174]	Cutinase	*Cryptococcus sp.*
[216]	Lipase AK	-
[213]	Cutinase	*Aspergillus oryzae*
[217]	Lipase	*Chromobacterium viscosum*

3.1.2 Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA)

3.1.2.1 Synthèse

Le PBSA est un copolyester, produit à partir de 1,4 butanediol, d'acide succinique et d'acide adipique. L'acide adipique est pétrosourcé mais peut être biosourcé, notamment en procédant à l'hydrogénation d'acide saccharique [218], [219]. Il pourrait également être produit à partir de lignine [220].

Le PBSA est synthétisé par polycondensation entre le 1,4 butanediol et les acides succinique et adipique [221] ou bien par transestérification à partir de 1,4 butanediol et de diméthyl esters d'acides succinique et adipique [118], [222].

3.1.2.2 Propriétés

Tout comme le PBS, le PBSA a une bonne processabilité, et peut être mis en œuvre avec les équipements conventionnels utilisés pour les polyoléfines [208].

Le PBSA présente un taux de cristallinité inférieure au PBS. Plus la teneur en unités adipates est importante, plus la Tg est faible. Cette dernière diminue avec lorsque la teneur en unités adipates augmente (jusqu'à -60°C dans le cas avec 100% d'unités adipates). La Tm diminue jusqu'à une teneur de 60% d'unités adipates où elle atteint 32°C, au-delà elle augmente à nouveau, jusqu'à 60°C dans le cas avec 100% d'unités adipates [221].

Jusqu'à une teneur de 50% (molaire) en unités adipates, la structure cristalline des cristaux de PBSA est la même que celle du PBS. Au-dessus de 61%, le système cristallin est le même que celui du poly(butylène adipate). Entre 50 et 61%, les deux phases cristallines coexistent [223].

Le PBSA a un module d'Young plus faible et une élongation à la rupture plus élevée que le PBS (voir Tableau 4).

Tableau 7 : Propriétés du PBSA selon la teneur en unités succinate et adipate [221].

Ratio unités succinate/unités adipate	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Tg (°C)

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

100/0	114	70	-33
80/20	92	42	-44
60/40	65	29	-50
50/50	50	28	-51
40/60	32	34	-56
20/80	46	39	-58
0/100	60	53	-60

3.1.2.3 Dégradation

En raison de sa cristallinité plus faible que celle du PBS, le PBSA présente des chaînes polymères plus flexibles et donc plus accessibles aux enzymes, ce qui le rend plus facilement biodégradable [188], [222]. Le PBSA est en effet certifié compostable dans les installations de compostage domestiques et industrielles, et dégradable dans le sol, alors que le PBS est compostable seulement en conditions industrielles (voir Tableau 8 et Figure 18). Après dégradation dans un sol, Ahn et al. (2001) ont observé une faible évolution de la masse molaire du PBSA, bien que la perte de masse atteigne 70% après 6 semaines d'enfouissement dans un sol, ce qui laisse suggérer que les micro-organismes dégradent le polymère sur sa surface [221].

Tableau 8 : Essais de dégradation du PBSA scénarisés.

Référence	Milieu	Temps	Constatation
[118]	Sol ISO 846	5 mois	Fragmentation, disparition échantillons
[188]	Sol 30 °C	24 semaines	Pas de fragmentation mais perte de masse de 20%
[188]	Compost 58°C	24 semaines	Fragmentation importante
[224]	Boues anaérobies 35°C ISO 14853	33 jours	6% de biodégradation
[221]	Enfouissement 30°C	5 semaines	Jusqu'à 40% de perte de masse (selon rapport succinique/adipique)

Figure 18 : Certifications des granulés de PBSA.

Certains micro-organismes capables de dégrader le PBSA ont été identifiés. La souche fongique *Aspergillus versicolor*, précédemment isolée d'un compost et pouvant dégrader le PBSA, peut assimiler à 90% du PBSA en 25 jours. Cependant, des analyses RMN ont permis de montrer que les unités succinate sont récalcitrantes à l'attaque par cette souche fongique [225]. Hayase et al. (2004) ont identifié une bactérie

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

présente dans le sol, *Bacillus pumilus*, comme étant capable de dégrader le PBSA, et ont également constaté que cette bactérie dégrade plus rapidement les unités adipate [226].

Lee et al. (2010) ont identifié une souche bactérienne issue de boues de station d'épuration, *Burkholderia cepacia*, et *Pseudomonas aeruginosa*, issue d'un sol de décharge. Celles-ci produisent une lipase A, à l'origine de la dégradation du PBSA [227]. Les enzymes pouvant être utilisées en laboratoire pour la dégradation du PBSA sont listées dans le Tableau 9. Ando et al. ont étudié trois lipases différentes, et ont constaté que la masse molaire moyenne des chaînes évolue peu au cours de la dégradation, car l'attaque enzymatique a lieu en surface et les oligomères sont solubilisés dans le milieu [228].

Tableau 9 : Enzymes utilisées pour la dégradation de PBSA en laboratoire.

Référence	**Enzyme**	**Provenance**
[228], [229]	Lipase PS	*Pseudomonas sp.*
[118]	Esterase cholesterol	*P. fluorescens*
[118]	Lipase	*R. Delemar*
[228]	Lipase	*Chromobacterium viscosum*
[228]	Lipase B	*Pseudonomas fragi*
[213]	Cutinase	*Aspergillus oryzae*
[118], [222]	Lipase	*Candida cylindracea*
[224]	Lipase	*Pseudonomas cepacia*

3.1.3 Poly(acide lactique) (PLA)

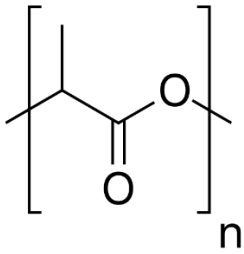


Figure 19 : Formule topologique du PLA.

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique produit à partir de ressources renouvelables telles que le maïs, la canne à sucre, la pomme de terre, la betterave, etc. [95], [230]. La production mondiale en 2016 est supérieure à 200 000 tonnes. La société NatureWorks, basée aux Etats-Unis, est le principal producteur. 60% du volume de PLA est utilisé dans l'emballage alimentaire et les couverts et barquettes jetables. Ses propriétés de perméabilité à l'eau le rendent intéressant pour les films alimentaires. Le PLA est également utilisé comme fibre textile [230], [231].

3.1.3.1 Production

Dans un premier temps, l'amidon est hydrolysé afin de produire un sucre. Ensuite, par fermentation, le sucre est transformé en acide lactique. Une première voie de synthèse du PLA est la polycondensation directe de l'acide lactique, mais il en résulte du PLA de faible masse moléculaire [77].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

L'acide lactique est une molécule chirale (voir Figure 20). Seul l'énantiomère L est naturellement produit dans la nature, mais il est toutefois possible d'obtenir des énantiomères D à l'aide de bactéries modifiées [230].

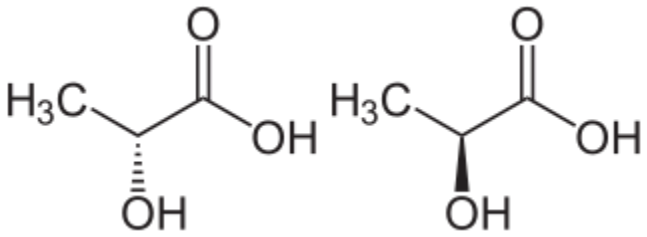


Figure 20 : Acide lactique, énantiomère D (gauche) et L (droite).

Une seconde voie de synthèse du PLA permet d'obtenir des masses molaires plus élevées. L'acide lactique est polymérisé en oligomères, puis ces oligomères sont dépolymérisés en dimères cycliques : des lactides (voir Figure 21). Les lactides sont ensuite polymérisés par ouverture de chaîne (ROP : Ring Opening Polymerization). Cette voie est la voie de synthèse de la plupart des PLA commerciaux [77], [230].

Le lactide existant sous 3 formes (D-lactide, L-lactide, et méso ou D-L lactide), on distingue alors plusieurs sortes de PLA : PLLA, PDLA, P(DL)LA selon la chiralité et la proportion des lactides utilisés avant ROP. Les grades de PLA commerciaux sont en général polymérisés à partir d'environ 85% de L-lactide et de 15% de D-lactide. Ce grade donne lieu à un PLA amorphe. Si la proportion de monomères D est diminuée (en dessous de 6%), alors le PLA peut être semi-cristallin [230].

Dans l'objectif de limiter l'utilisation de terres agricoles destinées aux polymères biosourcés, il pourrait être envisagé de synthétiser du PLA à partir d'acide lactique et lactide produits à partir de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire [232].

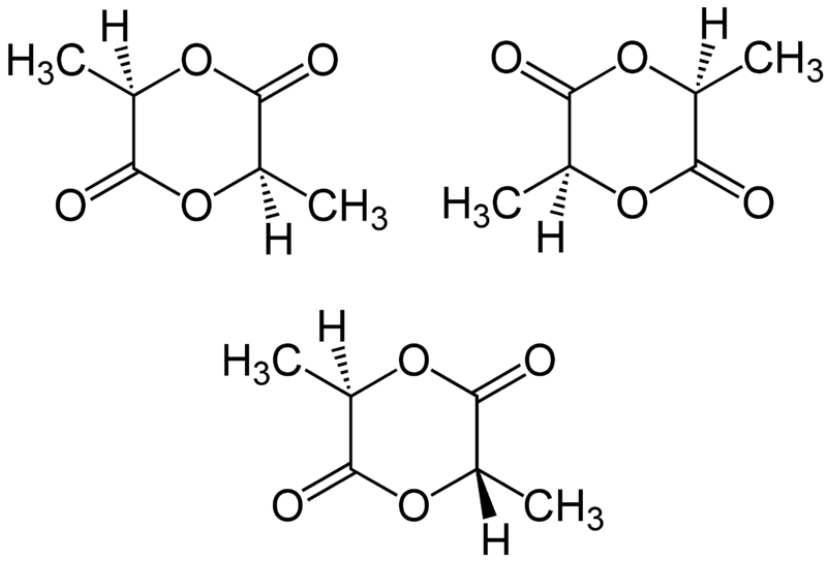


Figure 21 : D-lactide, L-lactide, méso ou D-L lactide.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.3.2 Propriétés

Par rapport au PBS et PBSA (voir Tableau 4), le PLA est plus rigide : son module d'Young est plus élevé, et son élongation à la rupture plus faible. De plus, ses propriétés varient en fonction de la teneur d'unités L et D, le PLLA, principalement constitué d'unités L, est semi-cristallin et possède un module d'Young plus élevé que le P(DL)LA amorphe (voir Tableau 10). Ses propriétés mécaniques sont proches de celles du polystyrène. Par ailleurs, le PLA a de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et au CO_2, et ce d'autant plus que sa cristallinité est élevée, mais il est perméable aux vapeurs d'eau [230], [233]. Le PLA peut être injecté, soufflé, extrudé en films, ou encore thermoformé. Il est soluble entre autres dans le dioxane, le chloroforme, l'acétonitrile [233].

Tableau 10 : Propriétés du PLA et de polymères courants [77], [233]–[235].

Polymère	**PLLA**	**P(DL)LA**	**PP**	**PS**	**PET**
E (MPa)	3800	2500	1400	3400-3200	2400-4100
Elongation rupture (%)	4	8,5	400	3-40	60-300
Tg (°C)	55-65	59	-10	100	70-80
Tm (°C)	170-183	-	130-170	240	245

3.1.3.3 Applications

Le PLA étant approuvé par la FDA (U.S. Food and Drug Administration), il est utilisé dans les emballages alimentaires (films, barquettes, pots de yaourt, etc.) seulement si ceux-ci ont une courte durée de vie. En effet, le PLA ne convient pas à la conservation à long terme des denrées alimentaire car il est perméable à l'eau. Le PLA est également utilisé pour la fabrication de vaisselles jetables (gobelets pour boissons froides, couverts) [230]. Il peut également être utilisé dans les sacs compostables [233]. Enfin, il peut aussi avoir des applications dans l'agriculture, la pêche et le médical (sutures, ingénierie tissulaire, libération de principes actifs) [236].

3.1.3.4 Dégradation

3.1.3.4.1 Mécanismes

Le PLA est l'un des polymères dont la biodégradation est la plus étudiée dans la littérature. Les étapes de sa dégradation sont les suivantes :

- Dans un premier temps, il y a diffusion d'eau dans la matrice polymère [96] ;
- Puis, une étape d'hydrolyse a lieu, elle se traduit par un blanchiment de la surface qui est érodée [117], par l'augmentation de la fragilité avec une diminution de l'élongation à la rupture, et par de la fragmentation [79]. Elle conduit à la diminution de la masse molaire [40] et à la baisse de la Tg [117]. La diffusion de l'eau étant plus aisée dans les régions amorphes, l'hydrolyse a surtout lieu dans les phases amorphes [237] ;
- Les produits de l'hydrolyse sont assimilés par les micro-organismes qui génèrent de l'eau et du CO_2 en conditions d'aérobiose [40], [113], [238].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Le PLA est sujet à l'absorption d'eau, notamment lorsque la température du milieu augmente et est supérieure à sa Tg, ce qui favorise l'hydrolyse des liaisons ester [77], [135]. L'étape d'hydrolyse est essentielle à la dégradation du PLA : les chaînes sont cassées en oligomères et monomères qui peuvent être assimilées par les micro-organismes. La vitesse de réaction d'hydrolyse dépend de la cristallinité et de la masse molaire du polymère [239]. Cette étape, en général abiotique, est un facteur limitant lors de la dégradation du PLA [76], [239]. L'hydrolyse du PLA se déroule dans tout le volume du matériau et non uniquement en surface. Ceci a pour effet que, lors d'essais de dégradation de PLA, si la dégradation est essentiellement causée par l'hydrolyse, alors la géométrie des échantillons n'a pas d'influence [239]. De plus, la libération d'acide lactique, ainsi que l'augmentation du nombre de bouts de chaîne acide carboxylique, peut être à l'origine d'un phénomène d'autocatalyse, ce qui entraîne une dégradation plus rapide du cœur de l'échantillon [78], [240]. Au contraire, la dégradation enzymatique se déroule en surface et a peu d'effets sur la masse molaire [241].

Le PLA, bien que qualifié de biodégradable, est moins susceptible de se dégrader que d'autres polyesters tels que la PCL [242], [243]. Les rayonnements UV entraînent la photo-dégradation du PLA. Le mécanisme prédominant dans ce cas est la coupure des chaînes [65].

Concernant l'influence de la cristallinité sur la vitesse de dégradation, pour une même teneur L:D, plus le taux de cristallinité du PLA est faible, plus il se dégrade facilement [117]. Ainsi, il est attendu que le PLLA, semi-cristallin, se dégrade plus difficilement que le P(DL)A, ce qui est le cas en milieu aqueux abiotique [91]. Cependant, en conditions biotiques, il semblerait que les micro-organismes et enzymes dégradent préférentiellement les unités L (voir parties 3.1.3.4.6 et 3.1.3.4.7).

3.1.3.4.2 Sol

La vitesse de biodégradation du PLA enfoui dans le sol est faible. Le PLA n'est pas destiné à l'enfouissement et est susceptible de persister des années dans la nature. Une température élevée et un taux d'humidité important permettent une désintégration plus rapide [96].

Tableau 11 : Essais de dégradation du PLA en conditions d'enfouissement dans un sol.

Référence	Type de PLA	Conditions	Temps	Constatation
[93]	95% L, Mw=324,000	Réelles (enfouissement 15 cm, USA)	1 an	Pas de perte de masse observée
[79]	95% L	Réelles (Enfouissement 10-15 cm, Grèce) et laboratoire	11 mois	Faible dégradation observée (varie selon épaisseur des échantillons)
[244]		Réelles, plantation de bananes (Costa Rica)		Temps de dégradation complète estimé à 6 mois

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[245]		Réelles (Enfouissement 1 m décharge, Thaïlande)	15 mois	Fragmentation
[137]	96% , cristallinité 35%, Mw = 160 000	Laboratoire, 25 °C, 37	1 an	A 25 °C, pas de dégradation visible, 37°C opacité et colonisation fongique
[110]		Réelles (Enfouissement 40 cm, arrosage régulier, Chine)	4 mois	Fragmenté 1 mois, 4 mois il ne reste que quelques débris
[246]	96% , cristallinité 35%, Mw = 160 000	Laboratoire, 25°C et 50 °C	2 mois	Perte des propriétés mécaniques, Identification de souches fongiques
[237]	PLLA (Mw=115 ,000)	Réelles (Enfouissement forêt, Finlande)	2 ans	Monomères détectés seulement après 20 mois
[247]	PLA 99%L (Mw 159 kDa) et PLA (Mw 151 kkDa) 77%L	Laboratoire	20 mois	Diminution de masse molaire

3.1.3.4.3 Compost

Le PLA est considéré comme étant compostable dans des conditions industrielles, c'est-à-dire en conditions thermophiles. En revanche, il se dégrade lentement dans des conditions de compostage domestique [79]. En effet, lors du compostage industriel, la phase thermophile, qui se traduit par une augmentation de la température, est favorable à l'hydrolyse [248]. Après compostage de bouteilles en PLA, dans une installation industrielle, il apparaît que le PLA n'entraîne pas de pollution du compost produit, si sa teneur ne dépasse pas 5% de la masse totale des déchets organiques à composter [249].

Tableau 12 : Essais de dégradation du PLA en conditions de compostage.

Référence	**Type de PLA**	**Conditions**	**Temps**	**Constatation**
[185]	4042D, Mw = 150 000 g/mol	Réelles : boues, bois, feuilles, paille, 50-70%	39 semaines	Blanchissement

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

		humidité relative, 40 °C		
[97]		Contrôlé : ISO 14855-2) système MODA, compost et vermiculite, 58 °C	58 jours	81 % minéralisation
[97]		Contrôlé : système CMR (ASTM D5338 et ISO 14855-1) compost de 3 mois mixé avec vermiculite, 50-60% humidité, flux d'air constant	58 jours	84% minéralisation
[97]	Bouteille PLA (96 % L)	Réelles : bois, déchets issus de l'élevage bovin (USA), 65 °C, 63% humidité relative, pH 8,5 (mesures initiales)	30 jours	Fragmenté au bout de 15 jours, disparition quasi complète au bout du 30ème jour
[245]		Contrôlées : réacteur, pH 8,5, 50% eau (masse) (ISO 14855-99) 58 °C, flux d'air constant	4 mois	86% de biodégradation
[245]		Réelles : pile de compost (végétaux, bois, épluchures, coques) 45-70°C, 40-55% humidité relative, pH 4-8	34 jours	Aucun résidu visible
[244]		Site de compostage (USA) 55-60°C, 50-70% humidité relative, feuilles		Temps de dégradation estimé à 3 semaines
[193]	PLLA	Contrôlées : (CEN prEN 14046), 58 °C	202 jours	92 % biodégradation
[246]	96% , cristallinité 35%, Mw = 160 000	Contrôlées, 25°C et 50 °C	2 mois	Perte des propriétés mécaniques, Identification de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

				souches fongiques
[137]	96% , cristallinité 35%, Mw = 160 000	Contrôlés, 25 °C, 37	1 an	A 25 °C, pas de dégradation visible, 37°C opacité et colonisation fongique
[76]	96% L, 30 à 40 % cristallin, Mw 34 000 à 160 000 g/mol	Contrôlé : 58 °C, ,2, 52% humidité, 47% matière organique	100 jours	50% à >90% biodégradation (de la plus haut à la plus faible masse moléculaire)
[136]	PLLA, Mn 88 000 g/mol	Non contrôlées : tourbe, bois, déchets de fruits et végétaux, température jusqu'à 70 °C	70 jours	Film PLLA entièrement minéralisé en 70 jours
[196]	Objets en PLA	Réelles : compost municipal (Californie)	7 semaines	Boîte coquille, gobelet et couteau en PLA dégradés

3.1.3.4.4 Milieu marin

Le PLA ne se dégrade pas de façon satisfaisante dans les environnements marins [95].

Tableau 13 : Essais de dégradation du PLA dans des environnements marins.

Référence	**Type de PLA**	**Conditions**	**Temps**	**Constatation**
[95]		Laboratoire, eau océan et sol océanique (Californie) (ASTM D6691), 30 °C	3 mois	3-4% de dégradation
[77]	7001D, cristallinité 1,5 %, Mn = 75 000	Réelles : eau de mer (Port de Kernevel, Bretagne)	1 an	Pas de changements visibles, mais pertes de propriétés mécaniques, masse moléculaire, etc.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.3.4.5 Conditions anaérobies

En conditions anaérobies mésophiles, la phase amorphe du PLA est plus rapidement dégradée [250]. L'ajout de monomères (lactide/acide lactique) augmente la biodégradabilité, en promouvant l'attache de micro-organismes et en catalysant l'hydrolyse [162]. En conditions thermophiles en revanche, le PLA est rapidement assimilé [94], et ce de façon plus rapide qu'en conditions aérobies car l'acide lactique est un substrat plus favorable pour les micro-organismes anaérobies [136], [138].

Tableau 14 : Essais de dégradation anaérobie du PLA.

Référence	Type de PLA	Conditions	Temps	Constatation
[94]	Poudre	Boues, 35°C et 55°C	60 jours	A 55 °C dégradation de 90%, la dégradation commence à partir de 55 jours à 35 °C (très lente, test non terminé)
[136]	PLLA, Mn 88 000 g/mol	Aqueux (ASTM D 5210, 37 °C) et solide (ASTM D5511, 52 °C), inoculum issu d'une usine de traitement d'eaux usées		A 37 °C, minéralisation de 60% en 100 jours, à 52 °C, 60% de minéralisation en 40 jours
[40]	PLA 2002D (35% cristallin, Mw 208 k), 4032D (50% cristallin, Mw 190 k), 4060D (amorphe, Mw 190 K)	Solide (ISO 15985 modifié et ASTM D5511-02), 35 °C, boues	170 jours	Seul le PLA amorphe génère du méthane, avec 36% de dégradation (en petite quantité)
[250]		ISO 14853, inoculum microbien (usine traitement d'eaux usées) et milieu minéral, 35 °C	28 jours	Pas de biodégradation observée
[162]	4042D (95,8%L, Mn=183 000)	Boues d'épuration, 37 °C	30 jours	Biodégradation meilleure avec ajout de monomères acide lactique pour attache des microorganismes

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.1.3.4.6 Identification de souches

De nombreuses souches microbiennes et fongiques dégradant le PLA ont été identifiées et résumées dans des reviews [243]. Par exemple, dans le cas de *Paenibacillus amylolyticus*, isolée d'un sol, Teeraphatpornchai et al. (2003) ont observé la libération d'acide lactique comme produit de dégradation [251]. Dans le cas des souches fongiques, Saadi (2008) a observé une dégradation des extrémités des chaînes, ce qui donne lieu à des oligomères ayant un bout de chaîne alcool et l'autre acide carboxylique [252]. A l'aide d'un cocktail de micro-organismes, Khabbaz et al. (2000) ont constaté une dégradation préférentielle des unités L dans un PLA avec ratio L:D 95:5 [187]. La biodégradation du PLA en conditions mésophiles pouvant être très lente : des auteurs ont suggéré l'ajout d'une bactérie capable de dégrader le PLA, de la famille des *Pseudonocardia sp*., dans les sols au contact du PLA afin d'en accélérer les processus de dégradation [253].

3.1.3.4.7 Enzymes

La dégradation du PLA est généralement étudiée à l'aide de la protéinase K issue de la souche fongique *Tritirachium album* [100], [149], [174], [238], [254]–[256]. Cette enzyme dégrade préférentiellement les liaisons impliquant une unité L. Ainsi le PLA est hydrolysé d'autant plus rapidement par la protéinase K que son taux d'unités L est élevé [238], [241]. La dégradation enzymatique par la protéinase K se déroule en surface et a peu d'effets sur la masse molaire du PLA [241]. D'autres enzymes capables de catalyser l'hydrolyse du PLA ont été évoquées dans la littérature, telle que la cutinase de *Cryptococcus sp*. [174], mais elles sont peu étudiées.

3.1.3.4.8 Toxicité

Greene (2007) a effectué des tests de phytotoxicité avec des objets en PLA (couvertes, gobelets, emballages) dans un compost municipal et n'a pas observé de toxicité [196]. Ensuite, dans l'environnement marin, il a été constaté que les fragments de PLA dégradés ne contiennent pas de sous-produits dangereux, et aucun produit chimique toxique n'a pu être identifié [95]. Tuominen et al. (2002) n'ont également pas observé de toxicité lors de la dégradation en compost du PLA en effectuant les tests suivants : flash test avec des bactéries luminescentes (ISO 11348-3) et tests de germination de plantes (radis, cresson, orge) [193].

3.1.4 Mélanges PBS/PLA

Les mélanges PBS/PLA sont étudiés dans le but de développer des matériaux biosourcés combinant leurs propriétés, ayant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques et une certaine biodégradabilité. Le PBS apporte une flexibilité et une étirabilité importantes, tandis que le PLA apporte une rigidité, et de bonnes propriétés barrières [257], [258].

Le PBS est le PLA ne sont pas miscibles à l'état fondu, ce qui se traduit par des morphologies biphasiques, des Tg des phases PBS et PLA peu modifiées après mélange [258]. Toutefois, une certaine compatibilité peut être obtenue en raison de la miscibilité des chaînes polymères de petites masses molaires [259]. Bhatia et al. (2007) ont observé une miscibilité du PBS dans le PLA lorsque celui-ci est introduit à une teneur inférieure à 20% massique [258]. Wu et al. (2012) ont constaté qu'au-delà d'une teneur en PBS de 60% massique, celui-ci devient la phase continue, le point d'inversion de phases étant situé autour de 50/50 [260]. Dans le cas de phases de PLA incluses dans une matrice PBS, une mauvaise dispersion du PLA peut être observée : le PBS ayant une viscosité à l'état fondu moins élevée que celle du PLA, il ne pourrait alors pas « casser » les nodules de PLA [261]. En raison de l'incompatibilité des deux polyesters, des agents de compatibilisation peuvent être employés afin d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange, tels

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

que des composés à base de peroxyde, d'isocyanate, ou bien encore de copolymères à base de PBS et PLA. Un récapitulatif des agents testés peut être consulté dans la revue de Su et al. (2019) [257]. Le PBS peut jouer un rôle d'agent de nucléation pour le PLA, ce qui a pour conséquence une accélération de la cinétique de cristallisation de ce dernier [259], [262].

Peu d'études concernant l'hydrolysabilité et la biodégradabilité des mélanges ont été trouvées dans la littérature. Wang et al. (2016) ont testé l'hydrolyse basique de mélanges PLA/PBS (jusqu'à 40% de PBS) à pH 13 à 37°C, et ont constaté que l'hydrolyse des mélanges était plus rapide que pour le PLA seul, en raison de la présence d'espaces aux interfaces PLA/PBS, très accessibles à l'eau [263]. Luzi et al. (2016) ont étudié le comportement d'un mélange PLA/PBS (proportions massiques de 80/20) dans un compost à 58°C et ont constaté une perte de masse supérieure à 90 % au bout de 17 jours. La cristallinité élevée du PBS réduirait la vitesse de désintégration du PLA, pour lequel une perte de masse supérieure à 90% est observée au bout de 13 jours [264]. Zhang et al. (2013) ont effectué des essais d'enfouissement de 2 mois dans un sol à température ambiante de mélanges de différentes compositions, plus la teneur en PBS est importante, plus la perte de masse est élevée, et plus la masse molaire moyenne du mélange diminue [265].

3.2 AMIDON ET LIGNINE

L'amidon et la lignine peuvent être mélangés à des polymères afin d'en modifier les propriétés. L'amidon, mélangé à des polyesters, est couramment employé dans le but de conférer une meilleure biodégradabilité au matériau. La lignine est employée comme agent renforçant.

3.2.1 Amidon

L'amidon est un polysaccharide naturel dont le motif de répétition est une unité de D-glucose. Il est en réalité constitué d'un mélange de deux types de macromolécules dérivées du glucose [266], [267] :

- Des chaînes d'amylose, principalement linéaires et dont les unités de glucoses sont liées par une liaison α(1,4) ;
- Des longues chaînes branchées d'amylopectine, dont les ramifications sont liées par des liaisons α(1,6).

Les proportions amylose/amylopectine varient selon la source de l'amidon. Elles sont en général de l'ordre de 20/80% [268].

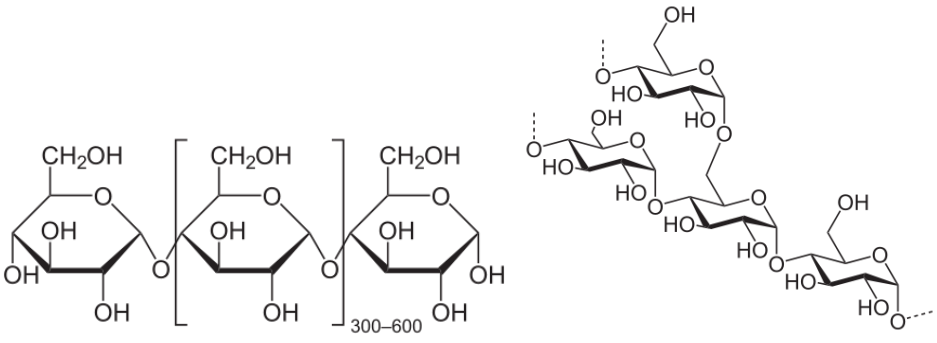


Figure 22 : Amylose (gauche) amylopectine (droite).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.1.1 Propriétés de l'amidon

L'amidon est entièrement biodégradable. La présence de groupes hydroxyles en nombre important implique une réactivité avec les alcools. Ils peuvent également former des liaisons hydrogène, et par réaction des liaisons ester ou éther [269]. L'amidon est hygroscopique, et sa teneur en eau modifie considérablement ses propriétés, et notamment sa température de transition vitreuse (l'eau joue le rôle de plastifiant), ses dimensions et ses propriétés mécaniques. Enfin, les petites chaînes d'amylopectine peuvent cristalliser en structure d'hélices. Cependant, en raison de sa mauvaise stabilité en présence d'eau et de ses faibles propriétés mécaniques, il est difficile à mettre en œuvre, et est donc régulièrement employé dans des mélanges [266].

L'amidon est sujet à la gélatinisation et à la rétrogradation. La gélatinisation a lieu lorsque que des grains d'amidon semi-cristallins sont chauffés en présence d'eau. Les cristallites fondent et les liaisons hydrogène sont cassées. Lors du refroidissement, les molécules d'amylose et d'amylopectine se réarrangent en une structure qui diffère de la structure initiale [270].

3.2.1.2 Mélanges à base d'amidon

L'amidon est communément ajouté dans des mélanges de polymères (à hauteur de 30 à 80%) afin d'apporter des propriétés de dégradabilité au matériau. Les polymères à base d'amidon sont utilisés dans les sacs de courses, sacs poubelles, vaisselle jetable, mousses, emballages, produits médicaux, films d'agriculture etc. [266], [271]. L'ajout d'amidon permet en effet d'augmenter la surface spécifique accessible du polymère mélangé, ainsi que de promouvoir l'hydrolyse, grâce à la présence d'eau pouvant être absorbée dans l'amidon [272]. Plus la teneur en amidon est élevée, plus une perte de masse importante est observée rapidement [149], [167]. Cependant, cette perte de masse témoigne généralement de la dégradation des phases d'amidon et non du mélange dans sa globalité. En effet, dans le cas du mélange PBAT/amidon, il a été constaté une dégradation rapide dans un sol dès 5 mois, mais il s'agissait essentiellement de la dégradation des granulés d'amidon [273].

Les mélanges PCL/amidon sont produits et commercialisés sous la marque MaterBi par Novamont. Ils se dégradent plus rapidement que la PCL seule [272]. Les mélanges PBAT/amidon peuvent servir à la fabrication de sacs tels que les sacs Vegeos.

Figure 23 : Certifications des granulés de Mater-Bi.

Tableau 15 : Essais de dégradation de mélanges PCL/amidon.

Référence	Mélange	Conditions	Temps	Observations
[57]	PCL/amidon/polyester non indiqué (55/30/15)	Boues aérobies ISO 14851 25°C	44 jours	88% biodégradation
[57]	PCL/amidon/polyester non indiqué (55/30/15)	Boues anaérobies ASTM E1196-92 35°C	139 jours	83% biodégradation
[274]	PCL/amidon commercial (Novamont)	Sol 20°C	9 mois	37% perte de masse

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[272]	PCL/amidon (50,5/49,5 Mater-Bi ZI01 de Novamont)	Boues 25°C et 50°C	110 jours	30% perte de masse à 25° comme à 50°C
[272]	PCL/amidon (50,5/49,5 Mater-Bi ZI01 de Novamont)	Sol 28°C	110 jours	25% de perte de masse
[272]	PCL/amidon (50,5/49,5 Mater-Bi ZI01 de Novamont)	Compost ASTM D5338 50°C	35 jours	65% de perte de masse
[273]	PBAT/amidon (Mater-Bi CF04P)	Compost ASTM D5988-03 58°C	70 jours	>à 90% de biodégradation
[167]	PLA/amidon	Sol	12 semaines	~60% de perte de masse pour le mélange PLA/amidon 40/60, environ 40% pour le mélange 60/40
[149]	PLA/amidon	Sol 30°C	6 semaines	De 0% (PLA seul) à 30% de perte de masse pour mélange 50/50

3.2.2 Lignine

3.2.2.1 Extraction

La lignine est, tout comme la cellulose et les hémicelluloses, un polymère constitutif des parois des cellules végétales. Elle est considérée comme étant le deuxième polymère le plus abondant sur terre après la cellulose [275], [276]. C'est un polymère phénolique amorphe. Sa structure chimique est complexe et dépend de sa source. En général il s'agit de motifs phénoliques réticulés aléatoirement par des liaisons éther [277]–[279]. La lignine est essentielle à la tenue mécanique des végétaux ainsi qu'au transport de l'eau [280]. La lignine est un déchet de l'industrie papetière, qui procède à la délignification de fibres de bois, ce qui fait de cette charge une source abondante et peu chère [276], [281]. La lignine est potentiellement biodégradable, « neutre en carbone », et absorbe les UV [282].

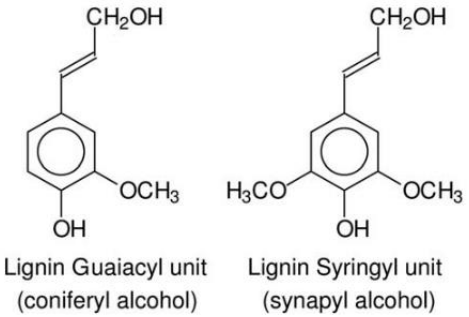


Figure 24 : Unités constitutives de de lignine [277].

La lignine issue de l'industrie papetière peut être une lignine sulfonée. En effet, lors de la délignification de la pulpe de bois, certains procédés comprennent l'utilisation de composés soufrés. Le procédé « sulfite » emploie un traitement thermique (« cooking») en présence de sulfites et d'une base (calcium,

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

sodium, magnésium ou ammonium), ce qui a pour conséquence de couper les liaisons éther de lignine. Or celles-ci peuvent réagir avec les ions bisulfite, pour donner des sulfonates. La lignine ainsi obtenue contient des groupes sulfonates. La lignine sulfonée est soluble dans l'eau et a une masse molaire plus importante que la lignine Kraft [279], [283]. Le procédé de délignification Kraft implique un traitement de la pulpe de bois par de l'hydroxyde de sodium (NaOH) et du sulfure de sodium (Na_2S). Les masses molaires finales de la lignine sont relativement faibles et les résidus soufrés sont présents à hauteur de 1 à 2 %. Dans les deux procédés précédemment évoqués, un liquide noir est obtenu, après acidification il est possible de récupérer la lignine.

Les lignines obtenues après les procédés d'extraction sans souffre sont plus proches de la lignine « naturelle ». Les lignines « oganosolv » sont les plus pures, sont hydrophobes et solubles dans des solvants organiques. Le procédé de dépulpage par la soude (« soda pulping ») est utilisé généralement sur les plantes annuelles. La lignine obtenue est peu modifiée, mais peut contenir des silicates et des composés azotés résiduels [279].

Ainsi, selon la source de lignine et le procédé d'extraction employé, diverses propriétés peuvent être obtenues.

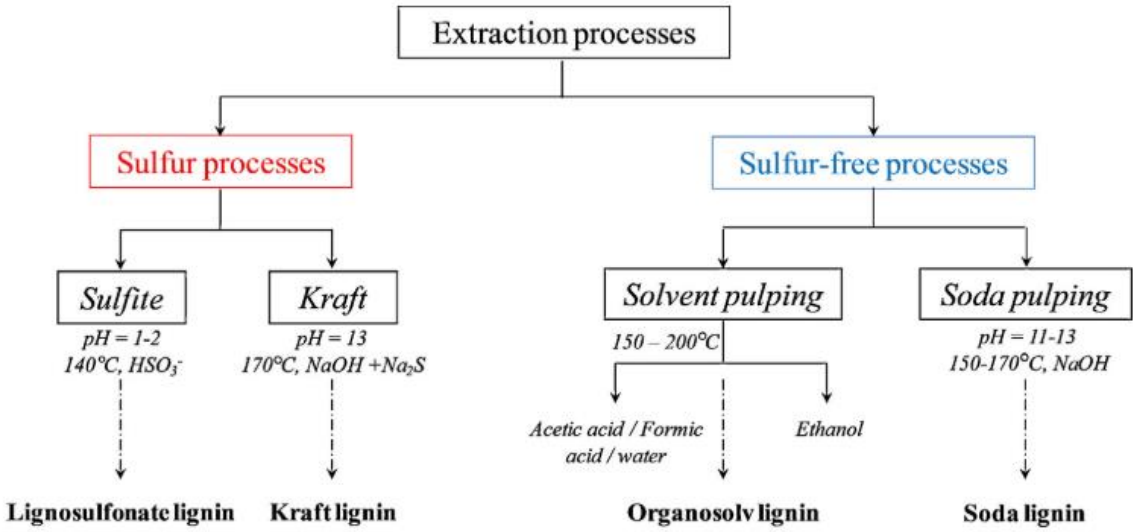


Figure 25 : Différents procédés permettant d'extraire la lignine de la biomasse ligno-cellulosique [279].

3.2.2.2 Mélanges

La lignine peut être utilisée dans les polymères comme antioxydant dans les élastomères et composites [284], et comme agent antibactérien [285], [286]. Gordobil et al. (2014) ont étudié l'ajout de lignine alcaline et de lignine « organosolv » dans du PLA, ce qui a conduit à de moins bonnes propriétés mécaniques, notamment un module d'Young légèrement plus faible mais à une augmentation conséquente de la déformation à la rupture. De plus, la lignine induit une augmentation de l'hydrophobie du PLA [287]. L'ajout de lignine acétylée, donnant lieu à une meilleure compatibilité entre PLA et lignine, semble ralentir la vitesse d'hydrolyse du PLA [288]. Spiridon et al. (2015) ont, au contraire, constaté de meilleures propriétés mécaniques (meilleure résistance au choc, module d'Young plus élevé) du PLA après ajout de lignine « organosolv », ainsi qu'une meilleure stabilité thermique, et une meilleure capacité d'absorption en eau [280]. Averous et al. (2006) ont également constaté une meilleure stabilité thermique

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

du PBAT avec ajout de lignine (issue du procédé sulfite) [289]. Le Digabel et al. (2006) l'ont utilisé comme agent de renforcement dans du PBAT [290]. Enfin, dans le PBS, Sahoo et al. (2011) ont constaté une meilleure résistance à la flexion, en traction, et de meilleures propriétés thermiques, bien que plus la teneur en lignine est élevée (jusqu'à 65% dans l'étude), plus la résistance au choc et la stabilité thermique diminuent [291]. En conclusion, selon l'origine et les procédés d'extraction employés, l'ajout de lignine peut avoir des effets variés sur les propriétés mécaniques, l'hydrophobie, et la dégradabilité des mélanges polymères.

3.3 LIQUIDES IONIQUES ET SOLVANTS EUTECTIQUES

Les mélanges de polyesters fournis sont compatibilisés à l'aide de liquides ioniques ou de solvants eutectiques.

3.3.1 Définitions

3.3.1.1 Liquide ionique

Un liquide ionique est un sel (une combinaison d'un cation et d'un anion) qui se trouve à l'état liquide à des températures inférieures à 100°C. Bien qu'ayant été découverts en 1914, puis étudiés brièvement dans les années 40, les scientifiques ont eu un regain d'intérêt à partir des années 70 avec Osteryoung et Wilkes qui ont synthétisé des chloroaluminates liquides à température ambiante. Les liquides ioniques ont été ensuite largement étudiés comme solvants et milieux de réaction. Les liquides ioniques peuvent être synthétisés par quaternisation d'amines ou de phosphanes, puis par réaction avec un acide de Lewis. Il est enfin possible de procéder à un échange d'anion afin d'obtenir la combinaison cation/anion désirée [292].

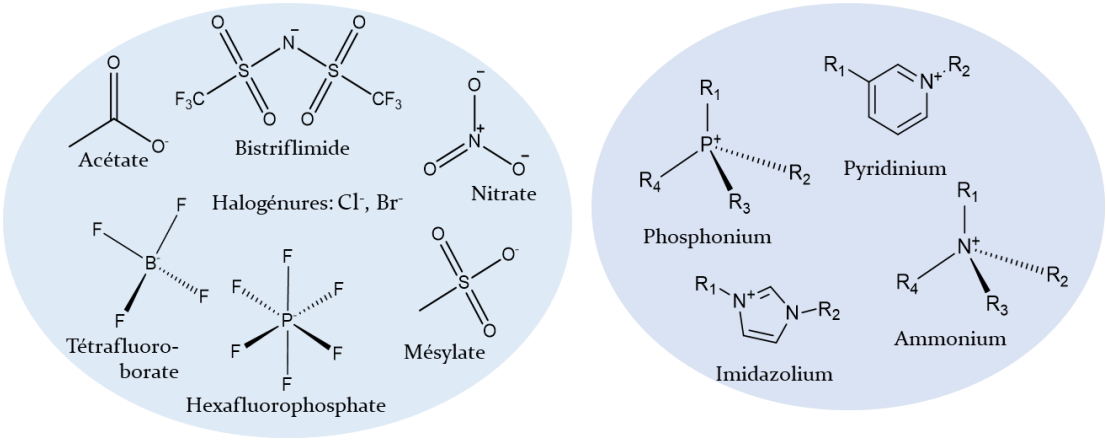


Figure 26 : Exemples d'anions (gauche) et de cations (droite) qui composent des liquides ioniques.

3.3.1.2 Solvants eutectiques

Un solvant eutectique est un mélange de deux ou plusieurs composés, l'un étant donneur d'hydrogène, l'autre accepteur d'hydrogène, dont la température de fusion est plus faible que les températures de fusion des composés seuls (voir Figure 27) [293]. Ils sont généralement obtenus par la complexation d'un sel d'ammonium quaternaire avec un sel métallique ou un donneur de liaison hydrogène. La délocalisation de la charge au cours de la formation de la liaison hydrogène est à l'origine de la diminution de la température de fusion [294].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Les solvants eutectiques présentent des propriétés similaires aux liquides ioniques, desquels ils sont une alternative plus verte, moins chère, et dont les procédés de fabrication sont plus simples (mélange) [295].

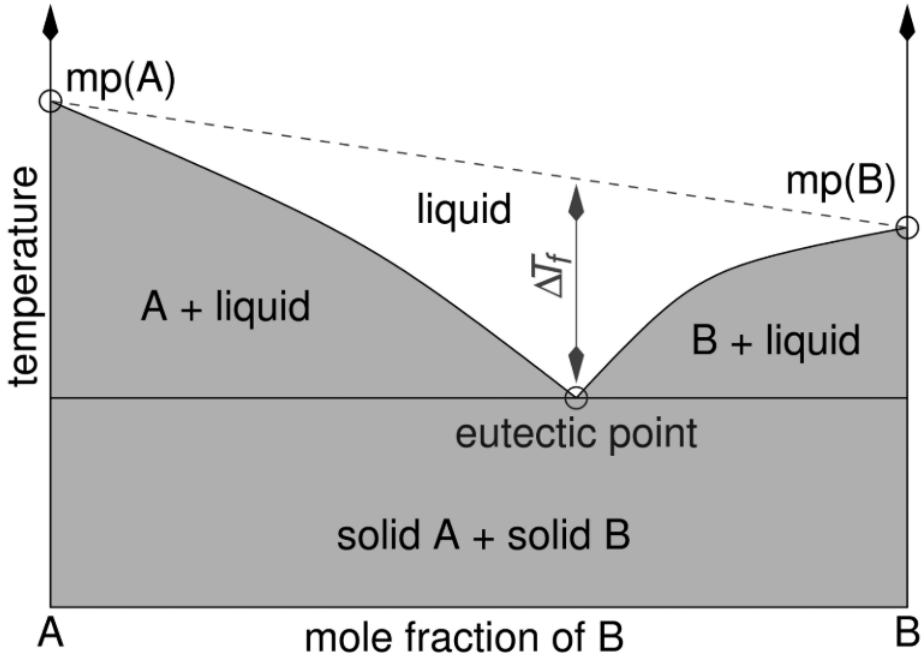


Figure 27 : Représentation schématique d'un eutectique dans un mélange binaire sur un diagramme de phase [294].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

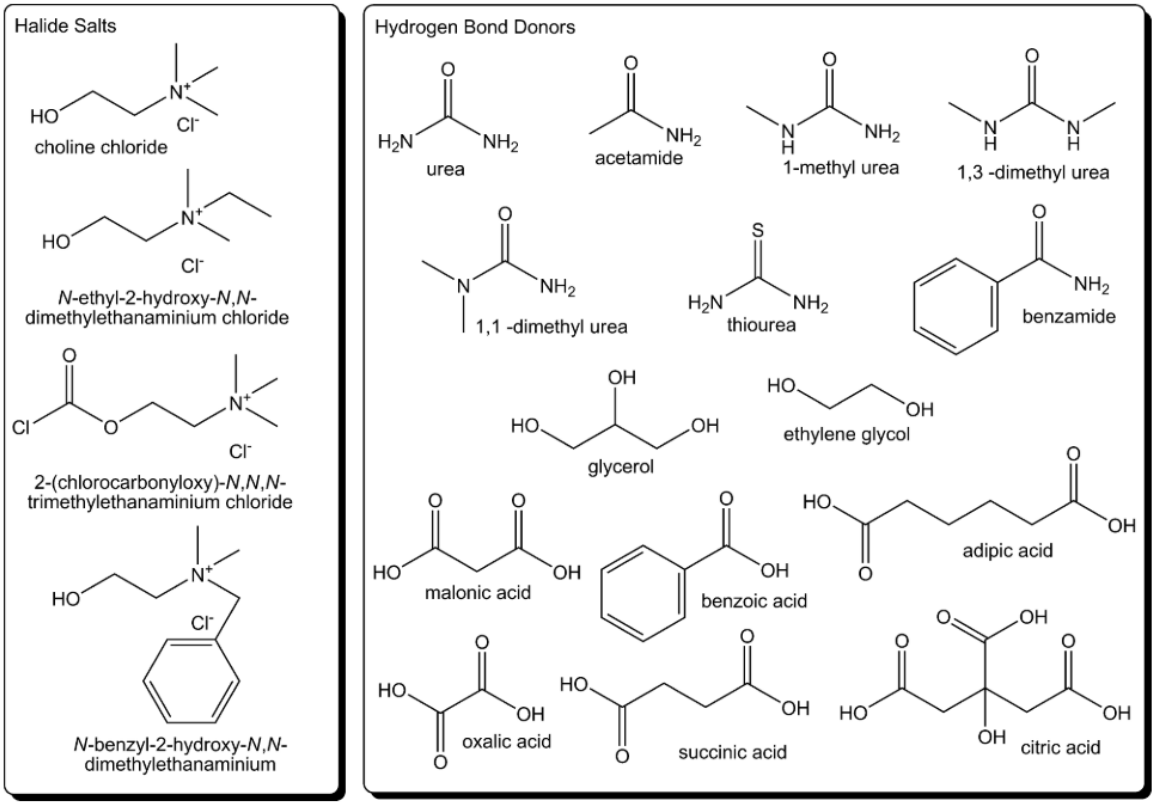


Figure 28 : Composés courants utilisés pour former des solvants eutectiques [294].

3.3.2 Propriétés générales

Les liquides ioniques ont une faible pression de vapeur saturante, une bonne stabilité thermique, et une versatilité des propriétés intéressante due au choix varié de combinaisons entre anion et cation [281]. Parmi ces propriétés, les propriétés de solvatation sont ajustables et permettent l'utilisation de liquides ioniques comme solvants, utiles pour les procédés de séparation, pour l'extraction en phase liquide, ou encore comme milieu de réaction [292].

En raison de leur faible pression de vapeur saturante et donc faible volatilité, ils peuvent être préférés aux solvants organiques conventionnels, car ils impliquent une perte réduite de solvant, et moins de dangers dans certains cas, tels que la substitution de l'HF (extrêmement dangereux) par des liquides ioniques acides. C'est pourquoi les liquides ioniques peuvent être qualifiés de « solvants verts » [292]. Cependant, leur toxicité peut s'avérer importante (voir 3.3.3.1).

Les solvants eutectiques présentent des propriétés similaires à celles des liquides ioniques, telles qu'une faible pression de vapeur saturante, une faible inflammabilité, et peuvent également être ajustés pour être utilisés comme solvants. En revanche, en général, ils sont moins inertes chimiquement. Ils sont plus aisés à synthétiser (simples mélanges), et peu chers [294].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.3.3 Toxicité et biodégradabilité

3.3.3.1 Liquides ioniques

La nature du cation a un rôle important dans la toxicité des liquides ioniques. Ceux contenant des cations ammonium quaternaires et des cations alicycliques (morpholium, piperidinium, pyrroliudinium) ont une toxicité moins importante que ceux contenant des cations aromatiques : en effet les liquides ioniques à base d'imidazolium et de pyridinium sont toxiques pour les cellules [296], et ne devraient pas être considérées comme facilement biodégradables [297]. La choline (ammonium quaternaire) est censée être peu toxique, d'autant plus qu'elle se trouve naturellement dans la nature, et est biodégradable. Des liquides ioniques à base de choline sont ainsi étudiés, et présentent en effet une faible toxicité et une biodégradabilité intéressante [298]–[300].

Ventura et al. (2012) ont étudié la toxicité des certains liquides ioniques sur des bactéries marines, et ont constaté que la plupart des liquides ioniques testés (à base d'imidazolium, guadinium, et phosphonium) avaient une toxicité faible ou modérée. Dans le cas du cation phosphonium, plus la chaîne alkyle est longue, plus le liquide ionique est toxique. Pour une même longueur de chaîne alkyle et un même cation, un liquide ionique basé sur un ion phosphonium est plus toxique qu'un liquide ionique à base d'imidazolium ou de guadinidium [301].

3.3.3.2 Solvants eutectiques

Hayyan et al. (2013) ont étudié la toxicité de DES à base de phosphonium sur des bactéries, et ont constaté que la toxicité des DES testés était plus importante que celle des produits seuls. Plusieurs suppositions sont émises : cela pourrait être dû à la viscosité importante du DES qui peut être barrière à l'oxygène, ou à la formation de co-cristaux après mélange des deux composés du DES, ou bien au fait que les charges sont délocalisées après formation du mélange. La toxicité dépend de la composition, de la concentration et de la viscosité [302].

Les DES à base de chlorure de choline sont faiblement toxiques pour les cellules et biodégradables [295], [303]–[305].

3.3.4 Utilité dans les matrices polymères

L'ajout de liquides ioniques et de solvants eutectiques dans les polymères est étudié car il comporte de nombreux avantages. Dans un premier temps, ces produits, même présents en faibles quantités (1 à 10% massique), peuvent compatibiliser des mélanges de polymères, comme des mélanges PP/PA, PLA/PBAT, ou amidon/zéine. A l'échelle microscopique, ils influencent la morphologie en améliorant la dispersion des phases et en diminuant la taille des nodules (grâce à l'interaction entre l'anion et les groupements ester dans le cas des mélanges polyesters), générant des interphases, dans lesquelles la tension interfaciale est diminuée. Au niveau macroscopique, cela donne lieu à des mélanges ayant des propriétés mécaniques améliorées [163], [306], [307].

Ensuite, dans le cas des nanocomposites, les liquides ioniques peuvent être utilisés comment agents dispersants. Cela a été observé notamment par Livi et al. (2014, 2015) qui ont constaté une meilleure dispersion de lignine dans des mélanges PLA/PBAT en présence de liquide ionique, ainsi qu'une meilleure dispersion de montmorillonite dans du PBAT [281], [308].

En raison des interactions fortes entre les liquides ioniques et les phases polymères, l'énergie d'activation requise pour qu'une dégradation thermique ait lieu est plus élevée, ce qui confère aux mélanges une

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

meilleure stabilité thermique [163], [306], [308]. Les liquides ioniques et solvants eutectiques peuvent agir comme plastifiants, ce qui se traduit par une diminution de la Tg du polymère, en raison d'une augmentation de la mobilité des chaînes polymères [164], [308], [309].

Les propriétés barrière sont également impactées par l'ajout de liquides ioniques. Livi et al. (2014) ont constaté que l'ajout de liquides ioniques dans le PBAT augmente les propriétés barrière à l'eau en raison de la génération d'une microstructure impliquant des « chemins plus tortueux » retardant la diffusion de l'eau [310]. Des résultats similaires sont observés sur des mélanges PBAT/PLA/lignine contenant des liquides ioniques [281].

Durant les procédés de mise en œuvre de polymères mélangés avec des liquides ioniques, une diminution de la masse molaire peut être constatée. En effet, certains liquides ioniques, comme les liquides ioniques phosphonium, peuvent engendrer des coupures de chaîne aléatoires au cours de la mise en œuvre du PLA, ou des mélanges PBAT/PLA [164], [306].

4 CONCLUSION

Les recherches bibliographiques permettent de mettre en évidence la multiplicité des mécanismes de dégradation, qui dépendent de l'environnement ainsi que des matériaux étudiés. Des matériaux complexes sont fournis, et de nombreuses informations sont disponibles dans la littérature concernant les caractéristiques et le comportement en fin de vie de leurs composés seuls. En effet, l'hydrolysabilité et la biodégradabilité des PBS, PBSA et PLA seuls ont été étudiées et caractérisées dans des milieux variés. En revanche, la biodégradabilité des composites ne peut être déduite de l'étude des composés seuls. L'ajout de charges renforçantes et d'additifs compatibilisants peut ainsi induire des modifications de propriétés conséquentes. Or, certaines d'entre elles jouent un rôle clé dans la dégradabilité (voir partie 2.4).

Afin d'évaluer le comportement en fin de vie de séries de matériaux à l'étude, une méthodologie simple doit alors être mise en place et appliquée à l'échelle du laboratoire, ce qui soulève des questionnements. Il s'agit dans un premier temps de choisir des matériaux modèles et des environnements. Quelles formulations choisir et sous quelles formes (films fins, etc.) les étudier ? Comment mettre en place des essais simples, rapides et reproductibles, tout en étant représentatifs de milieux complexes ? Quels paramètres de suivi sont les plus pertinents afin de caractériser le processus de dégradation ? Comment isoler et comprendre les mécanismes en jeu ?

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 2 : Méthodologie

1 FORMULATIONS ÉTUDIÉES

Trois séries d'échantillons distinctes ont été sélectionnées afin de mettre en place une méthodologie d'évaluation de la (bio)dégradabilité. Il s'agit de matrices polyester (PBS ou PBSA), mélangées à du PLA ou de la lignine (comme agent renforçant) ou bien avec de l'amidon, et à un liquide ionique ou solvant eutectique en faible quantité, jouant le rôle de compatibilisant.

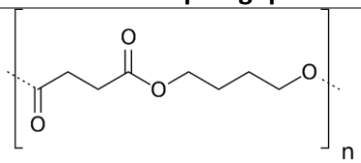
L'influence des liquides ioniques et solvants eutectiques sur les propriétés de dégradation des matériaux polymères étant à l'heure actuelle peu connue [164], des d'échantillons de référence sans additifs ont été préparés.

1.1 PRODUITS

1.1.1 Matrices polymères

Deux matrices polymères sont utilisées : du poly(butylène succinate) (PBS) ainsi qu'un copolymère poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA).

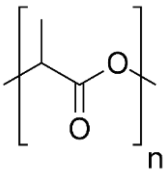
Tableau 16 : Formules brutes et topologiques des matrices polymères étudiés.

Polymère	Référence	Formule brute	Formule topologique
Poly(butylène succinate) (PBS)	PBE 003 (Natureplast)	$(C_8H_{12}O_4)_n$	
Poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA)	BioPBS FD92 (Mitsubishi MCC)	$(C_8H_{12}O_4)_m/(C_{10}H_{16}O_4)_n$	

1.1.2 Autres constituants

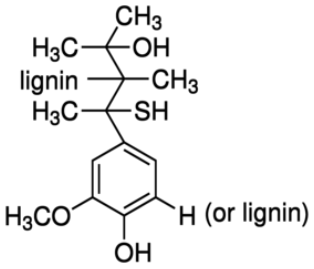
Deux agents renforçants sont utilisés : le PLA (ratio molaire unités L:D de 94:6), autre polyester biodégradable, étant plus rigide que la matrice PBS, et de la lignine. L'amidon est employé dans le but d'apporter une meilleure biodégradabilité aux formulations avec matrice PBSA.

*Tableau 17 : Formules brutes et éclatées des renforts étudiés. *L'amidon utilisé n'est pas constitué de 100% d'amidon.*

Polymère	Référence	Formule brute	Formule topologique
Acide poly lactique (PLA)	PLE 005 (Natureplast)	$(C_3H_4O_2)_n$	

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Amidon	IDEAS international	$(C_6H_{10}O_5)_n$*	-
Lignine	Sigma Aldrich (lignine kraft, 471003)	-	

La lignine est une lignine kraft, et contient des impuretés (3,3% de soufre, données fournisseur Sigma Aldrich). La poudre d'amidon utilisée est composée de 70% d'amidon (dont 35% d'amylose), 12% de protéines (données fournisseurs), de traces d'ulvanes, de lipides et de minéraux. Afin de calculer la composition élémentaire de l'amidon, nécessaire pour le calcul des taux de bioconversion, des analyses élémentaires ont été effectuées par l'Institut des Sciences Analytiques et la société Crealins (Villeurbanne). Ainsi, l'analyse élémentaire à sec est reportée dans le Tableau 18. Enfin, la poudre d'amidon étant très hygroscopique, la détermination de la teneur en eau est effectuée à l'aide d'un dispositif Karl Fischer à 150°C. Cette teneur est de (14,9 ± 0,1) % de la masse humide.

Tableau 18 : Composition de l'amidon sec.

Elément	**C**	**H**	**N**	**Ca**	**Mg**	**Si**	**O***
Teneur (% massique)	36,1	5,8	2,9	2,8	0,6	2,0	49,9

**La teneur en O est calculée par différence.*

1.1.3 Additifs compatibilisants

Des liquides ioniques et solvants eutectiques sont employés comment agents de compatibilisation dans les mélanges. Les composés utilisés dans le chapitre 3 sont le chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium (P-Cl, liquide ionique à base de phosphonium), le méthylsulfate de tris(2-hydroxyéthyl)méthylammonium (A-M, liquide ionique à base d'ammonium), et un mélange de chlorure de choline:glycérol (DES, solvant eutectique). Quelques propriétés des additifs sont listées en Tableau 19. Il a été reporté dans la littérature que le P-Cl présente une certaine toxicité vis-à-vis de bactéries marines [301], l'A-M et le DES sont peu toxiques et biodégradables [303], [311], [312].

Dans le chapitre 4 (mélanges à base de PBSA et d'amidon), les échantillons fournis contiennent 3 composés distincts :

- Un liquide visqueux (Produit A) de référence. Il est étudié à but comparatif, ce dernier étant une référence commerciale vouée à être remplacée. Il a en effet été rapporté que ce composé migre en dehors des échantillons de façon importante, ce qui nuit à leur durabilité, nécessitant une teneur de départ élevée (10%) pour que la compatibilisation soit assurée.
- Un solvant eutectique (Produit B),
- Un liquide ionique (Produit C).

Tableau 19 : Liquides ioniques et solvant eutectique utilisés dans le chapitre 3.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Produit	Nature	Fournisseur	Formule brute	Miscibilité eau	Stabilité thermique	Viscosité à T°C ambiante	Densité	Références
Chlorure de trihexyl(tetradecyl)**phosphonium (P-Cl)**	Liquide ionique	Cytec	$C_{32}H_{68}ClP$	Non	303°C (sous air)	1824 cP	0,88	Données fournisseur
Méthylsulfate de tris(2-hydroxyéthyl)méthyl**ammonium (A-M)**	Liquide ionique	Sigma Aldrich	$C_8H_{21}NO_7S$	Oui	?	1236 cP	1,34	[312], [313]
Mélange de chlorure de choline:glycérol (1:2 molaire) (**DES**)	Solvant eutectique	Scionix	$C_8H_{21}NO_7S$	Oui	500 °C (sous azote)	473 cP	1,19	[314], [315]

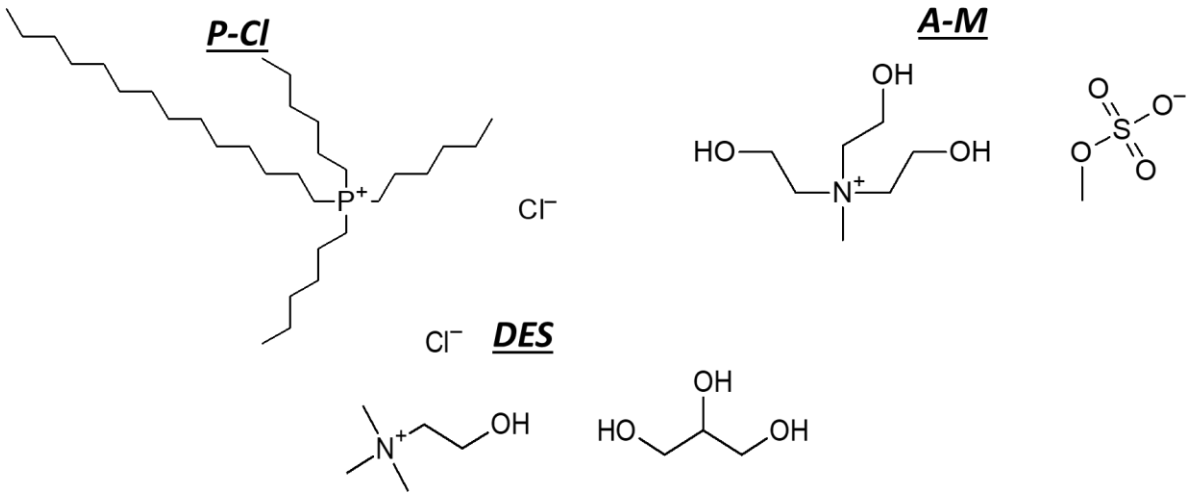


Figure 29 : Formules topologiques des additifs utilisés dans le chapitre 3.

1.2 MISE EN ŒUVRE

Trois séries distinctes d'échantillons sont mises en œuvre et étudiées (Figure 30) :

- Une série à base de PBS, renforcé à l'aide de lignine ajoutée à une teneur massique de 10%, et compatibilisé à l'aide de LI ou DES en faible quantité ;
- Une seconde série à base de PBS renforcé par 40% massique de PLA, et compatibilisé à l'aide des mêmes LI et DES que précédemment. Les deux séries à base de PBS ont pour objectif le développement de films compostables en conditions industrielles ;
- Une série à base de PBSA, mélangé avec de l'amidon en grande quantité (45% massique), étudiée pour le développement de films biodégradables et compostables dans des installations domestiques. Un solvant eutectique (Produit B) ainsi qu'un liquide ionique (Produit C) sont étudiés en proportions variées, ainsi qu'un compatibilisant de référence (Produit A).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

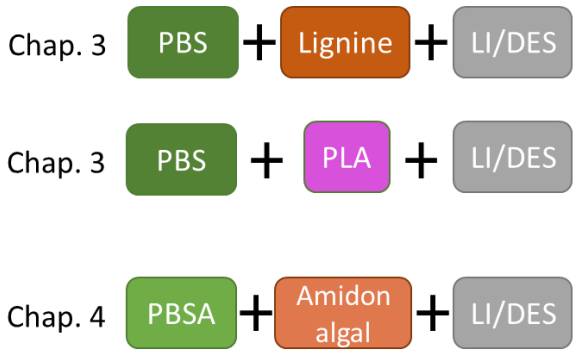


Figure 30 : Séries d'échantillons à l'étude.

Les granulés de polymères sont séchés une nuit avant utilisation à 60°C. Les mélanges sont extrudés à l'aide d'une microextrudeuse bi-vis DSM Xplore (Midi 2000 Heerlen, Pays-Bas), avec un temps de recirculation de 3 minutes. Les échantillons sont ensuite compressés à chaud afin de former des films, qui sont finalement conservés dans un dessiccateur afin de limiter leur humidification au contact de l'air et réduire leur dégradation (hydrolyse en particulier). Afin de mieux comprendre les effets des LI et DES sur le comportement du PBS ou PBSA en milieux biotiques et abiotiques, des échantillons de référence ont été préparés.

Tableau 20 : Séries d'échantillons étudiées et conditions de mise en œuvre.

Série	Température d'extrusion	Vitesse de rotation des vis	Température compression	Force compression	Dimensions des films
PBS/lignine	160°C	100 rpm	200°C	40 kN	2,5x1,5 cm
PBS/PLA	180°C	100 rpm	210°C	40 kN	2,5x1,5 cm
PBSA/amidon	150°C	70 rpm	150°C	40 kN	1x3,5 cm

1.2.1 Matériaux à base de PBS (chapitre 3)

1.2.1.1 Série PBS/lignine

Sur la base d'essais mécaniques préliminaires (essais de traction), des échantillons compatibilisés à l'aide de deux liquides ioniques (P-Cl et A-M) et d'un solvant eutectique (DES) ont été fournis. Ces additifs permettent de moduler les propriétés d'échantillons à base de PBS/lignine et de PBS/PLA.

Dans le cas de la série PBS/lignine (90/10), la lignine joue le rôle d'agent renforçant, en induisant une augmentation du module d'Young (voir Tableau 21). Elle entraîne également une diminution de l'allongement à la rupture, suggérant une faible compatibilité entre les phases PBS et la lignine. Afin de limiter la diminution de l'allongement à la rupture, des LI ou DES ont été ajoutés à hauteur de 1% massique. Les liquides ioniques P-Cl et A-M, ainsi que le solvant eutectique DES ont été choisis car ils permettent une légère amélioration de la rigidité, tout en limitant considérablement la chute de l'allongement à la rupture. Ainsi, des films ont été préparés afin d'étudier leur dégradabilité selon différentes conditions. Leurs épaisseurs sont indiquées dans le Tableau 22, ainsi que les calculs de la Demande Biologique en Oxygène (DBO) et du Potentiel Biométhanogène théoriques (PBM). Ces deux dernières données sont nécessaires

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

aux calculs de bioconversion au cours d'essais de biodégradation en milieux aqueux (voir partie 3.2). La Demande Biologique en Oxygène théorique est calculée selon la formule suivante :

$$DBO_{th} = 16 \times \frac{2C + 0.5(H - Cl - 3N) + 3S + \frac{5}{2}P + 0.5Na - O}{M} \quad (3)$$

Avec C, H, Cl, N, S, P, Na et O le nombre d'atomes de C, H, Cl, N, S, P, Na et O dans la molécule, et M la masse molaire en g/mol du produit considéré.

Le Potentiel BioMéthanogène (PBM) est calculé à l'aide de l'équation de Buswell

$$C_cH_hO_oN_nS_s + \left(c - \frac{h}{4} - \frac{o}{2} + 3\frac{n}{4} + \frac{s}{2}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{c}{2} - \frac{h}{8} + \frac{o}{4} + 3\frac{n}{8} + \frac{s}{4}\right)CO_2 + \left(\frac{c}{2} + \frac{h}{8} - \frac{o}{4} - 3\frac{n}{8} - \frac{s}{4}\right)CH_4 + n\,NH_3 + s\,H_2S \quad (4)$$

$$PBMth = \frac{(4C - H - 2O + 3N) \times V_m}{4 \times (4C + H - 2O - 3N - 2S) \times M(O) \times M(C) \times C} \quad (5)$$

Avec C, H, N, O, et S le nombre d'atomes de C, H, N, O, et S dans la molécule, et M la masse molaire en g/mol de l'élément considéré.

Tableau 21 : Propriétés mécaniques d'échantillons de la série PBS/lignine mesurées sur une moyenne d'au moins 8 échantillons (traction uniaxiale 50 mm/min).

Formulation	Proportions massiques	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture moyen (%)	Allongement à la rupture maximal (%)
PBS	100	313 ± 33	358 ± 35	404
PBS/lign	90/10	347 ± 30	239 ± 77	289
PBS/lign/P-Cl	90/10/1	323 ± 28	346 ± 43	390
PBS/lign/A-M	90/10/1	352 ± 38	339 ± 25	366
PBS/lign/DES	90/10/1	328 ± 38	335 ± 36	375

Tableau 22 : Epaisseurs moyennes des films de PBS/lignine pressés (moyennes de sur 10 films), demande biologique en oxygène et potentiel biométhanogène théoriques.

Formulation	Epaisseur mesurée (µm)	DBO théorique ($mg(O_2)/mg(éch)$)	PBM théorique ($mL(CH_4)/mg(éch)$)
PBS seul	216 ± 7	1,672	0,586
PBS/lign	209 ± 10	1,665	0,583
PBS/lign/P-Cl	201 ± 6	1,679	0,588
PBS/lign/A-M	213 ± 7	1,661	0,581
PBS/lign/DES	201 ± 6	1,663	0,582
Lignine seule	-	1,600	0,560
P-Cl seul	-	3,081	1,057

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

A-M seul	-	1,220	0,346
DES seul	-	1,384	0,493

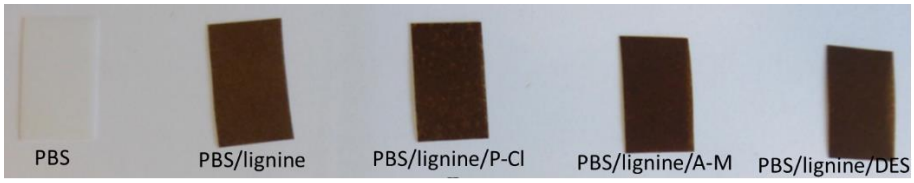


Figure 31 : Photographies de films de la série PBS/lignine à l'état initial.

Afin d'isoler l'influence des liquides ioniques et solvants eutectiques sur les propriétés du PBS, des formulations modèles contenant du P-Cl ou du DES à des teneurs de 1% et 7% sont mises en œuvre dans les mêmes conditions (extrusion à 160°C) :

Tableau 23 : Formulations simplifiées développées dans le but d'améliorer la compréhension des mélanges PBS/lignine/LI ou DES.

Formulation	Epaisseur mesurée (µm)
PBS160	216 ± 11
PBS160 P-Cl 1%	204 ± 12
PBS160 P-Cl 7%	196 ± 10
PBS160 DES 1%	204 ± 17
PBS160 DES 7%	204 ± 11

1.2.1.2 Série PBS/PLA

Tout comme la série PBS/lignine, des essais préliminaires basés sur les propriétés mécaniques d'éprouvettes de traction ont permis de sélectionner plusieurs formulations (voir Tableau 24) qui ont été fournies. L'ajout de PLA (rigide) dans une matrice PBS (flexible) permet une augmentation considérable du module d'Young, tout en améliorant les propriétés d'allongement à la rupture. L'ajout d'A-M et de DES donne lieu à de meilleurs modules d'Young et de meilleures propriétés d'allongement que le mélange sans compatibilisant. Le cas de l'ajout de P-Cl est particulier. En effet, il en résulte un module d'Young proche de celui du PBS sans PLA, mais avec un allongement à la rupture significativement augmenté. Des films sont ainsi pressés pour étudier leur dégradabilité. En raison de différences de viscosité à l'état fondu, l'épaisseur des films fabriqués peut varier en fonction des formulations (voir Tableau 25, les valeurs sont données avec leurs écarts types). Les valeurs de demande biologique en oxygène et du potentiel biométhanogène théoriques figurent également dans le Tableau 25.

*Tableau 24 : Propriétés mécaniques d'échantillons de la série PBS/PLA mesurées sur une moyenne d'au moins 8 échantillons (traction uniaxiale 50 mm/min). *données fournisseur.*

Formulation	Proportions massiques	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture moyen (%)	Allongement à la rupture maximal (%)
PBS seul	100	320 ± 27	310 ± 90	385
PLA seul	100	3500*	5*	-
PBS/PLA	60/40	603 ± 57	391 ± 84	418
PBS/PLA/P-Cl	60/40/1	312 ± 24	500 ± 73	600

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBS/PLA/A-M	60/40/1	665 ± 104	413 ± 43	470
PBS/PLA/DES	60/40/1	619 ± 17	424 ± 66	490

Tableau 25 : Epaisseurs moyennes des films de PBS/PLA pressés (moyenne sur 10 films), demande biologique en oxygène et potentiel biométhanogène théoriques.

Formulation	Epaisseur mesurée (µm)	DBO théorique ($mg(O_2)/mg(éch)$)	PBM théorique ($mL(CH_4)/mg(éch)$)
PBS seul	216 ± 7	1,672	0,586
PLA seul	224 ± 5	1,332	0,467
PBS/PLA	223 ± 7	1,536	0,538
PBS/PLA/P-Cl	186 ± 5	1,552	0,543
PBS/PLA/A-M	210 ± 9	1,533	0,536
PBS/PLA/DES	184 ± 7	1,535	0,538

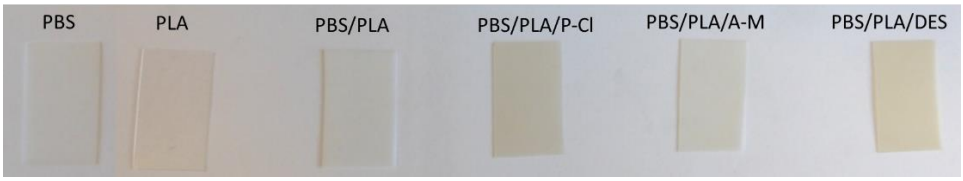


Figure 32 : Photographies de films de la série PBS/lignine à l'état initial.

Afin de mieux comprendre les effets des LI et DES sur le PBS et le PLA seuls, des formulations modèles contenant du P-Cl ou du DES à des teneurs de 1% et 7%, sont extrudées à 190°C et compressées à 210°C, la teneur de 7% permettant une « amplification » des effets qui pourraient être peu visibles à 1%.

Tableau 26 : Formulations simplifiées développées dans le but d'améliorer la compréhension des mélanges PBS/PLA/LI ou DES.

Formulation	Epaisseur mesurée (µm)
PBS190	226 ± 10
PBS190 P-Cl 1%	196 ± 14
PBS190 P-Cl 7%	190 ± 15
PBS190 DES 1%	203 ± 10
PBS190 DES 7%	197 ± 13
PLA190	225 ± 13
PLA190 P-Cl 1%	233 ± 16
PLA190 P-Cl 7%	207 ± 28
PLA190 DES 1%	227 ± 14
PLA190 DES 7%	194 ± 15

1.2.2 Matériaux à base de PBSA et d'amidon

Une série de matériaux à base de PBSA et d'amidon a également été fournie afin de mettre en place une méthodologie d'évaluation de la dégradation en fonction de différentes conditions environnementales. Contrairement au PBS, le PBSA est biodégradable à température ambiante (voir chapitre 1, page 52). L'ajout d'amidon a pour but de favoriser la biodégradabilité du matériau. Les produits B et C (solvant

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

eutectique et liquide ionique) ont été choisis comme potentiels agents de compatibilisation, en alternative au produit A (composé liquide visqueux). Ces matériaux ont été conçus dans le cadre d'un projet de développement de films biodégradables. Ils ont été présélectionnés à partir d'essais mécaniques. Plusieurs teneurs en liquide ionique/solvant eutectique sont testées. Les formulations étudiées sont présentées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Formulations étudiées, épaisseurs moyennes des films, demande biologique en oxygène et potentiel biométhanogène théoriques.

Numéro	Formulation	Proportions massiques	Epaisseur mesurée (µm)	DBO théorique ($mg(O_2)/mg(éch)$)	PBM théorique ($mL(CH_4)/mg(éch)$)
1	PBSA	100	273 ± 9	1,736	0,608
2	PBSA/AA	55/45	287 ± 10	1,367	0,479
3	PBSA/AA/Prod.A	45/45/10	264 ± 32	1,333	0,467
4	PBSA/AA/Prod.B 1	54/45/1	288 ± 13	1,364	0,478
5	PBSA/AA/Prod. B 5	50/45/5	289 ± 10	1,350	0,473
6	PBSA/AA/Prod.B 10	45/45/10	282 ± 14	1,332	0,467
7	PBSA/AA/Prod.C 1	54/45/1	293 ± 12	1,363	0,477
8	PBSA/AA/Prod.C 5	50/45/5	281 ± 14	1,348	0,467
9	PBSA/AA/Prod.C 10	45/45/10	282 ± 7	1,329	0,456
-	Amidon seul	-	-	0,917	0,321
-	Prod. A	-	-	1,392	0,488
-	Prod.B	-	-	1,384	0,493
-	Prod.C	-	-	1,354	0,379

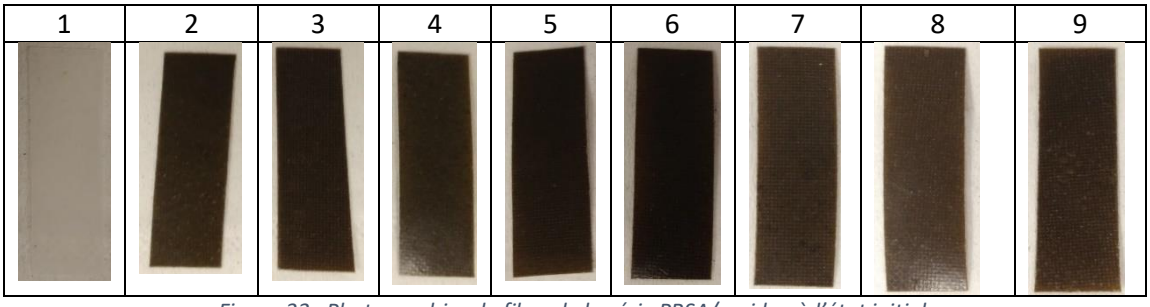


Figure 33 : Photographies de films de la série PBSA/amidon à l'état initial.

Tout comme les séries précédentes, des séries de formulations modèles sont mises en œuvre, avec des teneurs en additif de 1 et 10%.

Tableau 28 : Formulations simplifiées développées dans le but d'améliorer la compréhension des mélanges PBSA/Amidon/LI ou DES.

Formulation	Epaisseur mesurée (µm)
PBSA	283 ± 51
PBSA/Prod.B 1	279 ± 30
PBSA/Prod.B 10	269 ± 31

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBSA/Prod.C 1	268 ± 27
PBSA/Prod.C 10	273 ± 33

2 MISE EN PLACE D'UNE METHODOLOGIE DE SUIVI DE LA DEGRADATION DE MATERIAUX POLYMERES

L'intégration de tests visant à évaluer le comportement en fin de vie de formulations biosourcées et biodégradables comprend de nombreuses contraintes. Dans un premier temps, les tests devraient être de **courte durée**, et **simples à mettre en œuvre** pour faciliter leur intégration lors de la conception. Or, en conditions réelles, le processus de dégradation peut se dérouler sur plusieurs mois. Par ailleurs, les milieux d'étude choisis pour les tests de laboratoire devraient si possible être **représentatifs** des scénarios de fin de vie envisagés. Ces tests doivent également être reproductibles (paramètres d'influence maîtrisables), d'un laboratoire à un autre, et validés par la communauté scientifique. Enfin, dans un but de compréhension, il est intéressant de pouvoir suivre la dégradation au cours du temps et de caractériser l'évolution des propriétés des matériaux étudiées.

Plusieurs catégories de milieux d'essais et de protocoles ont ainsi été sélectionnées et adaptées sur la base de l'analyse de la littérature scientifique et sur les nombreuses procédures standardisées d'évaluation de la biodégradation de matériaux plastiques, et sont hiérarchisées en Figure 34.

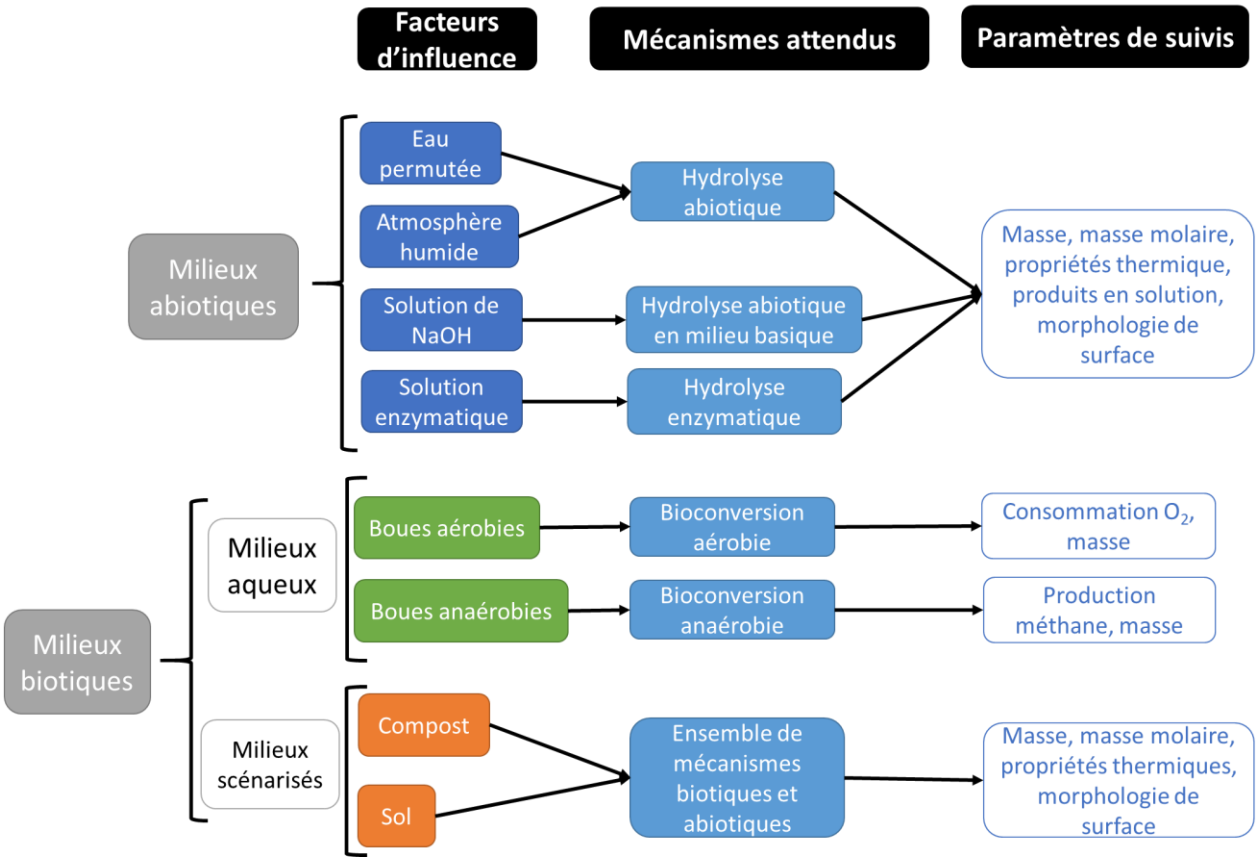


Figure 34 : Ensemble des milieux de dégradation choisis.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Dans un premier temps, des milieux **abiotiques** (absence de micro-organismes) sont choisis pour l'étude de l'hydrolyse chimique des polymères. Dans ces milieux abiotiques, les échantillons sont susceptibles d'être aisément récupérés après dégradation pour être caractérisés. Ce sont des conditions expérimentales simples et reproductibles :

- L'eau permutée permet d'observer l'hydrolyse chimique des polyesters, avec l'avantage de pouvoir récupérer les résidus et produits de dégradation après lyophilisation. L'atmosphère humide permet d'observer ce même mécanisme, si ce n'est que l'échantillon, au lieu d'être immergé, est en contact de l'eau à l'état de vapeur dans l'air ambiant ;
- Une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à pH 12 constitue un milieu abiotique dans lequel l'hydrolyse pourra être observée en conditions basiques. Pour les polyesters étudiés, il est attendu que la dégradation soit alors plus rapide (voir chapitre 1, page 35), ce qui permet d'obtenir une estimation rapide de l'hydrolysabilité des matériaux polymères étudiés. L'étude de l'hydrolyse abiotique est en effet régulièrement effectuée en milieu basique dans la littérature afin de réduire le temps de l'essai [57], [316] ;
- Une solution tampon contenant une enzyme spécifique permettra le suivi de l'hydrolyse avec catalyse enzymatique. Les essais enzymatiques, simples et de courte durée, sont parfois réalisés dans le but d'estimer rapidement la biodégradabilité de matériaux à base de polyesters en milieux complexes. Cependant, l'action d'une enzyme unique n'est pas représentative des nombreux mécanismes de dégradation pouvant avoir lieux dans les milieux réels biotiques [183]. Ces essais permettent toutefois une bonne compréhension des mécanismes de dégradation enzymatiques.

Ensuite, afin d'étudier le rôle des micro-organismes dans les mécanismes de biodégradation, deux types de **milieux biotiques** ont été sélectionnés :

- Des tests de dégradation en **milieux aqueux** en présence de boues de station d'épuration comme inocula : ces tests, bien qu'étant peu représentatifs de scénarios de fin de vie réels et souhaitables des matériaux polymères, présentent l'avantage d'être standardisés, plutôt reproductibles, et de permettre **le suivi de leur bioconversion au cours du temps** (mesure de la consommation de O_2 ou production de CH_4 selon les conditions d'aération). Ils permettent ainsi d'évaluer la biodégradabilité potentielle des échantillons, en présence ou absence d'oxygène ;
- Des **tests scénarisés** d'enfouissement dans des milieux de type sol (à température ambiante) ou compost de déchets verts (à température ambiante ou à 58°C, selon les conditions de compostage envisagées : compostage domestique ou industriel) : ces conditions sont proches de conditions réelles de fin de vie, mais moins reproductibles en raison de la complexité des milieux. Certains facteurs d'influence comme le développement de micro-organismes, le pH, la teneur en matière organique ou encore en nutriments, sont plus difficilement reproductibles. De plus, les éventuels résidus et produits de dégradation ne sont pas toujours récupérables. Bien que les mécanismes de dégradation ayant lieu dans ces scénarios puissent être biotiques et/ou abiotiques, le suivi mis en place ne permet pas de déterminer la biodégradabilité ou la bioconversion au cours des essais. Ces essais sont désignés comme « essais de désintégration » : l'évaluation de la désintégration est basée sur l'observation des échantillons (fragmentation) et la détermination de la perte de masse, ce qui ne permet pas la quantification de la bioconversion.

L'interprétation des résultats issus des essais de comportement nécessite d'établir des relations entre la formulation et la (bio)dégradabilité. Il s'agit pour cela de bien caractériser les propriétés des matériaux à

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

l'état initial, afin d'identifier les facteurs prédominants intrinsèquement liés au polymère étudié (Tg, hydrophobie, masse molaire, etc.) dans le comportement en fin de vie. Les matériaux étudiés pouvant être relativement complexes, l'étude de formulations modèles simplifiées permettra d'évaluer l'influence de certains additifs sur les propriétés initiales du matériau et les conséquences sur leur dégradation ou désintégration en milieux abiotique ou biotique. Les outils analytiques de caractérisation sont donc nécessaires pour déterminer les propriétés initiales des matériaux, mais également pour identifier les changements survenus au cours de la dégradation. Ces outils de caractérisation sont présentés en partie 4 (page 88).

3 ESSAIS DE DÉGRADATION

Dans cette section sont listés les protocoles de dégradation choisis et mis en place au cours des travaux de thèse.

3.1 HYDROLYSE ENZYMATIQUE

Deux essais enzymatiques distincts ont été mis en œuvre pour déterminer l'hydrolysabilité des polymères sélectionnés dans le cadre de cette étude :

- Une étude d'hydrolyse avec catalyse enzymatique utilisant une lipase de *Pseudomonas cepacia,* sélectionnée sur la base de la bibliographie pour son efficacité à hydrolyser le PBS et le PBSA ;
- Une étude d'hydrolyse avec catalyse enzymatique utilisant la protéinase K de *Tritirachium album*, sélectionnée sur la base de la bibliographie pour son efficacité à hydrolyser le PLA.

L'hydrolyse enzymatique est suivie grâce à la mesure des pertes de masse (des films de matériaux polymères), et des concentrations en carbone organique total (COT) dans la solution enzymatique tamponnée, à l'aide d'un COT-mètre Shimadzu TOCL.

Le pourcentage de carbone organique étant transféré dans le milieu (par hydrolyse du polymère et/ou passage d'additifs en solution) correspond à la différence entre la valeur de COT en solution en présence ou absence d'échantillon de matériau (avec ou sans enzyme) :

$$C(\%) = \frac{(COT_{éch} - COT_{réf}) \times V}{W_0 \times wt\%(C)} * 100 \quad (6)$$

Avec W_0 la masse d'échantillon avant essai, $wt\%(C)$ le pourcentage (théorique) de carbone au sein de l'échantillon avant essai, $COT_{éch}$ la concentration en carbone organique total dans le milieu (film + tampon avec ou sans enzyme) après essai, $COT_{réf}$ la concentration en carbone organique total après essai dans la solution tampon, avec ou sans enzyme.

3.1.1 Lipase de *Pseudomonas cepacia*

La lipase de *Pseudomonas cepacia,* utilisée dans la littérature dans le but de déterminer l'hydrolysabilité du PBS, du PBSA ou encore du PBAT [172], [229] a été fournie par Sigma Aldrich (référence 62309).

Une solution tampon à pH 6 à base de KH_2PO_4 et de NaOH est préparée. Du $MgCl_2$ (2 mmol/L) est ajouté comme tensioactif, et de l'azoture de sodium NaN_3 (0,05% w/w) comme agent biocide, afin d'éviter toute

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

contamination microbienne au cours des essais. La lipase de *Pseudomonas cepacia* est solubilisée dans la solution tampon à une concentration de 0,9 mg/mL.

4 mL de solution tampon seule (témoin) ou de solution tampon avec enzyme, sont versés dans des tubes à essais, dans lesquels des échantillons polymères, sous forme de film (15 mg), sont disposés. Les essais sont effectués en triplicata. Les tubes à essais sont soumis à agitation dans un bain à 50°C durant 96h.

3.1.2 Protéinase K de *Tritirachium album*

La protéinase de K de *Tritirachium album* a été fournie par Sigma Aldrich (référence P6556), dans le but de déterminer l'hydrolysabilité du PLA. Deux solutions tampon distinctes ont été testées :

- Une solution tampon à base de KH_2PO_4 et de NaOH à pH 8, contenant du NaN_3 (0,05% w/w) comme antibactérien est préparée. La protéinase K est solubilisée à une concentration de 0,2 mg/mL, dans l'hypothèse où l'activité de l'enzyme serait similaire à celle des protéinases K utilisées dans la littérature [238], [241], [317] ;
- De façon similaire, une solution tampon tris/HCl, à pH 8, est préparée avec du NaN_3 (0,05% w/w).

Des tubes à essais sont remplis de 4 mL de solution tampon, avec ou sans enzyme, et de film polymère (15 mg). Tous les essais sont effectués en triplicata. Les tubes à essais sont soumis à agitation en va et vient dans un bain à 37°C durant 96h.

3.2 BIODEGRADATION EN MILIEUX AQUEUX

Deux protocoles d'évaluation de la biodégradabilité de matériaux polymères ont été sélectionnés. Il s'agit d'essais standardisés effectués dans des milieux contenant des boues de station d'épuration aérobies ou anaérobies, qui ont été élaborés dans le but de mesurer la biodégradabilité potentielle de matériaux polymères en conditions mésophiles, c'est-à-dire dans une gamme de températures comprises entre 25 et 35°C. Des boues aérobies et anaérobies utilisées pour la réalisation de ces deux tests de biodégradation ont été collectées sur la station d'épuration de la Feyssine (Grand Lyon). La teneur en matière sèche a été mesurée en triplicata, après séchage d'échantillons de boue à 100°C durant 24h. La teneur en matière organique volatile a été obtenue après calcination à 550°C durant 4h.

3.2.1.1 Conditions aérobies

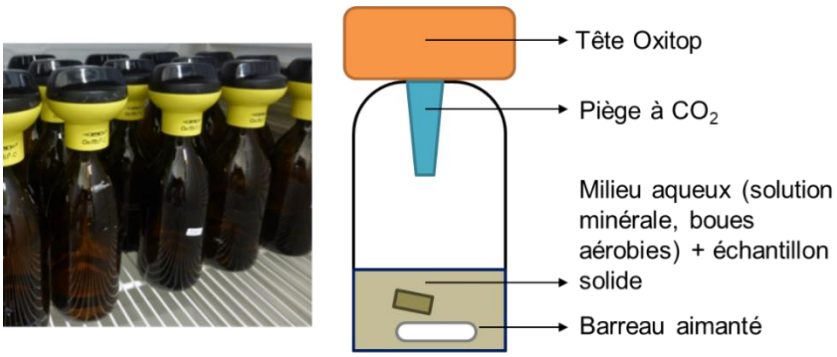


Figure 35 : Bouteilles Oxitop permettant la mesure de pression au cours de la biodégradation en conditions aérobies.

Le mode opératoire d'évaluation de la biodégradabilité intrinsèque de matériaux en conditions aérobies et mésophiles a été établi sur la base de la norme ISO 14851 (2016). La durée de l'expérience est de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

90 jours, avec ou sans agitation, et à 25°C ou 35°C. Le suivi est stoppé lorsque les courbes de bioconversion au cours du temps atteignent un plateau.

Les échantillons (100 mg) sont introduits dans des flacons contenant 10 mL de solution minérale (KH_2PO_4 0,085g/L, K_2HPO_4 0,2175 g/L, Na_2HPO_4,$2H_2O$ 0,334 g/L, NH_4Cl 0,05 g/L, $CaCl_2$,$2H_2O$ 0,0364 g/L, $MgSO_4$,$7H_2O$ 0,0225 g/L, $FeCl_3$,$6H_2O$ 0,00025 g/L), 10 mL d'inoculum (boues de station d'épuration aérobies, sources de bactéries susceptibles d'intervenir dans la biodégradation des échantillons de polymères, ainsi que 80 mL d'eau. 4 gouttes de solution d'allyl thio urée à 5g/L sont ajoutées dans chaque flacon afin d'inhiber les activités de nitrification. Les matériaux contenant de l'azote ou des sels d'ammonium peuvent en effet être oxydés au cours de la biodégradation en nitrites ou nitrates, par des espèces bactériennes distinctes, donnant lieu à une consommation d'oxygène supplémentaire. 4 pastilles de NaOH sont disposées dans un piège situé sous le bouchon du flacon, afin de piéger le CO_2 produit. Les flacons sont ensuite fermés avec des têtes manométriques Oxitop, permettant d'effectuer un suivi automatique de la pression. Ils sont ensuite disposés dans une enceinte thermostatée, sur plaque d'agitation magnétique. Les essais sont effectués en triplicata. Afin de s'assurer de l'activité des boues aérobies, des témoins positifs en présence de cellulose ou de glucose sont également préparés.

La pression de chaque bouteille est enregistrée toutes les 6 heures. Le CO_2 issu de l'activité respiratoire des micro-organismes étant piégé par l'hydroxyde de sodium, la diminution de pression mesurée ponctuellement au cours de l'essai est directement associée à la consommation d'O_2. Sur la base de l'hypothèse que les gaz présents sont des gaz parfaits, la masse d'O_2 consommée par l'inoculum en absence d'échantillon polymère (témoin négatif), entre deux relevés de pression, est calculée selon la formule suivante :

$$m(O_{2\ T-}) = \frac{\Delta P \times V_{gaz} \times M(O_2)}{R \times T} \quad (7)$$

La masse d'O_2 consommée par gramme d'échantillon entre deux mesures est calculée selon la formule suivante :

$$m(O_2) = \left(\frac{\Delta P \times V_{gaz} \times M(O_2)}{R \times T} - m(O_{2\ T-})\right) \Big/ m_{échantillon} \quad (8)$$

Avec ΔP la variation de pression, V_{gaz} le volume du ciel gazeux (volume de la phase gazeuse au sein du flacon), $M(O_2)$ la masse molaire du dioxygène, R la constante des gaz parfaits, T la température d'incubation, et $m_{échantillon}$ la masse de l'échantillon.

Le taux de bioconversion de l'échantillon étudié en conditions aérobies mésophiles est déterminé en divisant la consommation d'oxygène par gramme d'échantillon par la Demande Biologique en Oxygène (DBO) théorique.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.1.2 Conditions anaérobies

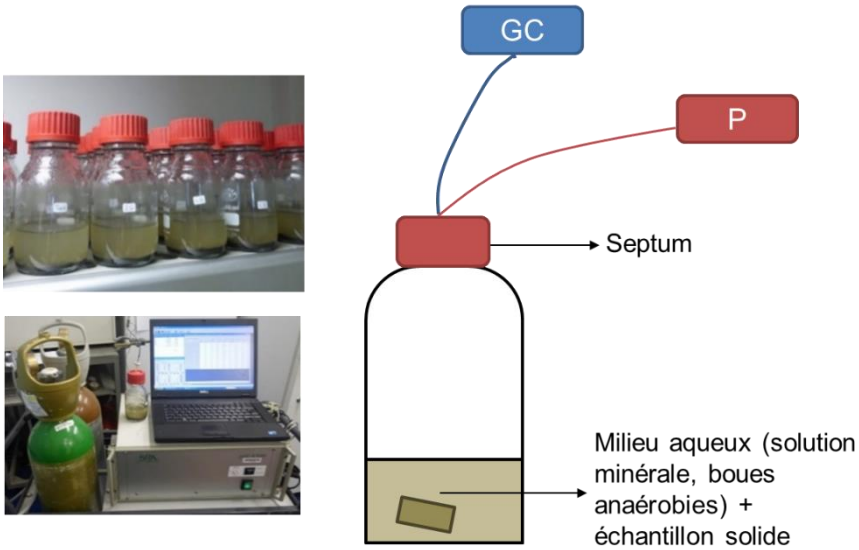


Figure 36 : Dispositif permettant le suivi de la composition de la phase gazeuse au cours de la biodégradation en conditions anaérobies.

Le protocole est adapté de la norme ISO 14853 (2016). Les échantillons (200 mg) sont introduits dans des flacons contenant 20 mL d'inoculum (boues de station d'épuration anaérobies), et 80 mL de milieu nutritif correspondant à une solution minérale (KH_2PO_4 0,27g/L, Na_2HPO_4, $12H_2O$ 1,12 g/L, NH_4Cl 0,53 g/L, $CaCl_2$,$2H_2O$ 0,075g/L, $MgCl_2$,$6H_2O$ 0,10 g/L, solution mère d'oligo-éléments (trace[2]) 3mL/L). Chaque flacon est ensuite dégazé pendant 2 min sous flux de N_2/CO_2 (composition 80/20). Après fermeture avec des septa, les flacons sont placés en chambre thermostatée à 35°C. La pression est ponctuellement mesurée à l'aide d'un manomètre. La composition de la phase gazeuse est analysée en chromatographie gazeuse (micro-GC-TCD SRA R3000). La production de méthane par l'inoculum seul entre 2 mesures est calculée de la façon suivante :

$$V_{CH_4,T-,1\to2} = \frac{V_{ciel} \times T_0}{P_0} \times \left(\frac{\%(CH_4)_2 \times P_2}{T_2} - \frac{\%(CH_4)_1 \times P_1}{T_1}\right) \quad (9)$$

Le volume de méthane produit par gramme d'échantillon entre deux mesures est calculé selon la formule suivante :

$$V_{CH_4,1\to2} = \left(\frac{V_{ciel} \times T_0}{P_0} \times \left(\frac{\%(CH_4)_2 \times P_2}{T_2} - \frac{\%(CH_4)_1 \times P_1}{T_1}\right) - V_{CH_4,T-,1\to2}\right) \Big/ m_{échantillon} \quad (10)$$

Avec V_{ciel} le volume du ciel gazeux, T_0 la température aux CNTP (273,15 K), P_0 la pression aux CNTP (1013,25 bar), $\%(CH_4)_1$, P_1 et T_1, $\%(CH_4)_2$, P_2 et T_2 les pourcentages molaires de méthane, les pressions et températures mesurés aux temps t1 et t2.

[2] Une solution d'éléments traces est employée lorsque la concentration en inoculum est faible, dans le but d'améliorer les procédés de biodégradation anaérobie. Elle contient les éléments suivants : $MnCl_2$ (0,05 g/L), H_3BO_3 (0,005 g/L), $ZnCl_2$ (0,005 g/L), $CuCl_2$ (0,003 g/L), Na_2MoO_4,$2H_2O$ (0,001 g/L), $CoCl_2$,$6H_2O$ (0,1 g/L), $NiCl_2$,$6H_2O$ (0,01 g/L), Na_2SeO_3 (0,005 g/L), Na_2WO_4,$2H_2O$ (0,002 g/L).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Le taux de bioconversion en conditions anaérobies mésophiles est calculé en divisant la production de méthane par gramme d'échantillon par la production théorique de méthane, BMP_{th}Tableau 29 : Caractéristiques des boues de station d'épuration utilisées.

Caractéristique	Boues aérobies	Boues anaérobies
% Matière sèche/Masse humide	0,64 ± 0,01	2,75 ± 0,02
% Matière organique volatile/Masse sèche	69,7 ± 0,8	68,04 ± 0,05

3.3 ESSAIS DE DÉSINTÉGRATION

Comme énoncé précédemment, les essais en milieux aqueux, à l'air ambiant, dans un sol et dans un compost, ne permettent pas d'évaluer un taux de bioconversion des matériaux. Ils présentent toutefois l'avantage de faciliter la collecte d'échantillons pour leur caractérisation. De plus, les essais en conditions d'enfouissement dans un sol et un compost correspondent à des scénarios de fin de vie potentiels. Les essais de désintégration sont effectués en duplicata. Les échantillons sont sous forme de films. Ils sont séchés et pesés avant vieillissement. Aux temps t0, t1, t2 et t3 (0, 1, 2, et 3 mois pour les séries PBS - chapitre 3 ; 0, 3, 6 et 10 semaines pour la série PBSA - chapitre 4), les échantillons sont récupérés, nettoyés à l'eau permutée, séchés une nuit sous vide à 30°C, puis stockés dans un dessiccateur et analysés.

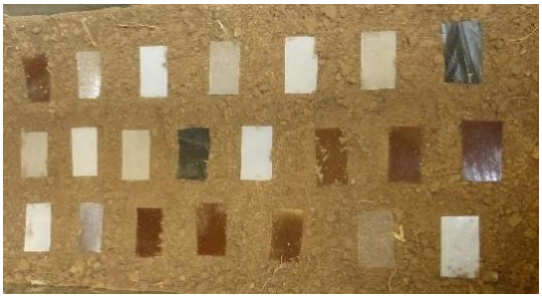
3.3.1 Enfouissement dans un sol

Le sol utilisé a été collecté sur le campus de la Doua à Villeurbanne. Le taux d'humidité est déterminé en séchant 3 échantillons à 100°C durant 24h. Le taux de matière organique est déterminé en effectuant une étape de calcination à 550°C sur sol sec durant 4h (duplicat). Un test d'absorption d'eau avec Büchner est effectué en triplicata afin de déterminer la capacité de rétention en eau du sol.

Les essais sont effectués en duplicata. 3 bacs en verre sont utilisés (t1, t2 et t3). Une première couche de 2,8 kg de sol est déposée au fond de chaque bac. Les films sont déposés, puis une seconde couche de 1,4 kg de sol est ajoutée. La teneur en eau est initialement ajustée pour atteindre 90% de la capacité de rétention en eau du sol utilisé. Les 3 bacs sont placés dans une salle à température ambiante. L'humidité du sol est contrôlée par la mesure de la perte de masse et réajustée tous les 2-3 jours par aspersion d'eau à la surface du sol. Chaque mois, un bac est sacrifié pour la collecte des échantillons et analyse.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés



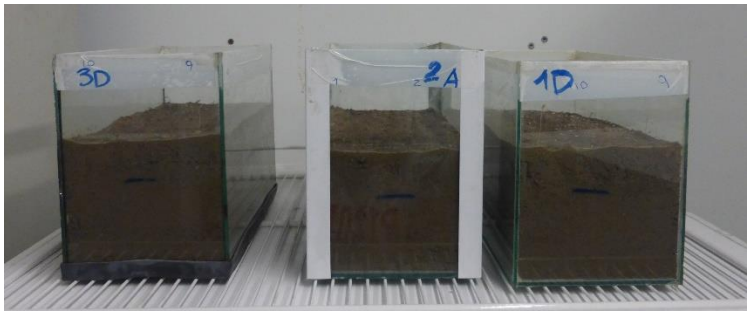


Figure 37 : Bacs d'enfouissement.

3.3.2 Enfouissement dans un compost

Le compost utilisé provient de l'unité de compostage de déchets verts, RACINE - Ecopole de la Rize, située sur la commune de Décines-Charpieu. Le taux d'humidité est déterminé en séchant 3 échantillons de compost à 100°C durant 24h. Le taux de matière organique est déterminé en effectuant une étape de calcination à 550°C sur compost sec durant 4h (duplicata). Un test d'absorption d'eau avec Büchner en triplicata est effectué afin de déterminer la capacité de rétention en eau du compost.

Les essais sont effectués en duplicata. 3 bacs en verre sont utilisés (1 par mois). Le compost (taux d'humidité initial) est déposé en deux couches successives : une première couche de 1 kg sur laquelle les échantillons sont déposés, puis une seconde couche de 1 kg de compost est ajoutée. Le taux d'humidité du compost est ajusté par aspersion d'eau pour atteindre 90% de sa capacité de rétention en eau.

Les 3 bacs sont placés dans une enceinte à température contrôlée de 58°C pour les séries à base de PBS, à température ambiante pour la série à base de PBSA. La teneur en eau du compost est réajustée tous les 2-3 jours par aspersion d'eau sur toute la surface du compost. Chaque mois, un bac est vidé et les échantillons récupérés pour analyse.

Figure 38 : Dépôt des échantillons sur la première couche de compost.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 30 : Caractéristiques des sols et composts utilisés pour essais d'enfouissement.

	Sol (Chap. 3)	**Compost (Chap. 3)**	**Sol (Chap. 4)**	**Compost (Chap. 4)**
Capacité de rétention en eau	(8 ± 2) %	(34 ± 6) %	(19,0 ± 0,3) %	(17 ± 3) %
Teneur en eau initiale	(13,2 ± 0,3) %	(42,5 ± 0,8) %	(1,40 ± 0,03) %	(52,0 ± 0,6) %
Taux de matière organique volatile	(4,931 ± 0,003) %	(58,2 ± 0,3) %	(4,29 ± 0,01) %	(48,7 ± 0,5) %

3.3.3 Eau permutée

Des échantillons sous forme de films d'environ 100 mg sont déposés dans des flacons en verre de 15 mL. 10 mL d'eau permutée sont ajoutés afin d'immerger totalement les échantillons. Après récupération des échantillons dégradés, les flacons sont congelés puis lyophilisés (lyophilisateur Labconco FreeZone), afin d'analyser les produits de dégradation solubles dans l'eau se trouvant en solution.

Les essais d'hydrolyse accélérée en milieu basique sont effectués dans une solution de NaOH à 0,01 M (pH 12). Dans ce cas, il n'y a pas d'étape de lyophilisation et d'identification des produits de dégradation.

3.3.4 Atmosphère humide

Des échantillons sont déposés dans des boites de Petri. Les boites sont ensuite placées dans une enceinte climatique, à température ambiante et taux d'humidité relative de 100%.

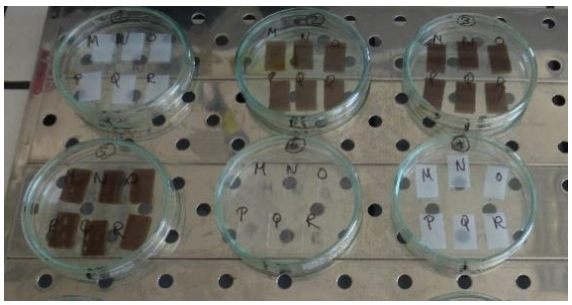


Figure 39 : Echantillons disposés dans des boîtes de Pétri.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4 OUTILS DE CARACTÉRISATION

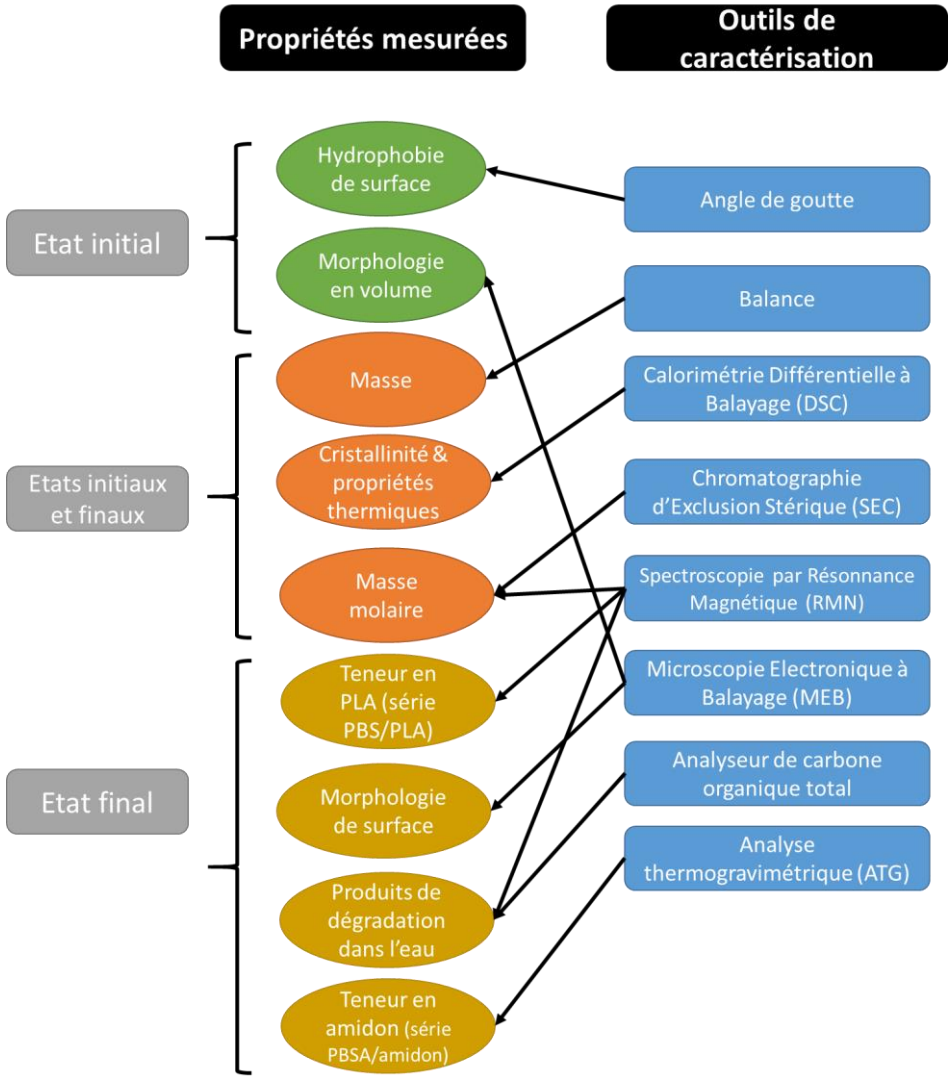


Figure 40 : Outils de caractérisation.

La caractérisation de l'état initial est effectuée notamment dans le but **d'identifier les facteurs intrinsèques aux matériaux déterminant leur évolution dans des milieux biotiques et abiotiques**. Ainsi, en comparant l'hydrophobie de surface, la masse molaire moyenne, les propriétés thermiques (Tg), le degré de cristallinité, ou encore la morphologie (dispersion des différentes phases observées sur la tranche des échantillons après fracture) des différentes formulations d'une série de matériaux, avant essais de dégradation, certaines tendances au niveau des résultats pourront éventuellement être expliquées. Par exemple, comme vu dans le chapitre bibliographique, les formulations ayant une masse molaire moyenne, un taux de cristallinité, une Tg, ou encore une hydrophobie plus faibles, seront susceptibles de subir une hydrolyse plus rapide.

Ensuite, certaines propriétés sont mesurées avant et après dégradation afin d'en observer l'évolution au cours de la dégradation. Il s'agit :

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- De la masse molaire moyenne. Sa diminution témoigne de coupures de chaînes ;
- Des propriétés thermiques et cristallines, permettant d'observer d'éventuelles évolutions de taux de cristallinité, ou de températures de fusion ou de cristallisation, qui témoignent d'une évolution de la stabilité des cristallites ;
- Du suivi de masse, permettant d'attester d'une perte éventuelle d'additifs et/ou de monomères et oligomères dans le milieu d'essai.

Enfin, les échantillons dégradés (état final) sont examinés pour permettre d'identifier les mécanismes de dégradation mis en jeu. Il s'agit de caractérisations spécifiques aux séries d'échantillons et aux milieux étudiés. La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la surface des échantillons après dégradation. Dans le cas des échantillons immergés dans de l'eau permutée, des produits de dégradation pourront être détectés par spectroscopie RMN. Dans le cas des matériaux PBS/PLA, cette dernière technique permet également de quantifier la teneur en PLA dans le matériau, qui est susceptible d'évoluer au cours du temps.

4.1 HYDROPHOBIE DE SURFACE

L'angle de goutte d'eau sur des films permet d'évaluer l'hydrophobie de surface initiale des échantillons. Celle-ci a été étudiée à l'aide d'un dispositif de mesure d'angle de contact Dataphysics (Contact Angle System OCA). Des gouttes de 1 µL sont déposées sur la surface des échantillons. La moyenne est calculée en réalisant au moins 10 dépôts. L'hydrophobie mesurée dépend de la composition chimique de la surface mais également de sa topographie de surface. Les échantillons présentant une texturation (les plaques utilisées lors de l'étape de compression à chaud sont revêtues de téflon imprégné de fibres de verre tissées), il est supposé que celle-ci est identique pour chacune des formulations (bien que cette hypothèse puisse introduire un biais éventuel, si le retrait lors du refroidissement est différent selon les formulations). La mesure de mouillabilité est tout de même effectuée en guise d'indication permettant de comprendre les interactions entre les échantillons et le milieu de vieillissement.

4.2 MORPHOLOGIE (MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE)

Les surfaces des échantillons sont observées au microscope électronique à balayage (MEB) TESCAN VEGA3, sous une tension d'accélération de 10 kV. Tous les échantillons sont au préalable métallisés par pulvérisation cathodique d'or (sous argon) durant 90 secondes sous une intensité de 30 mA. Afin d'étudier la microstructure à l'état initial des échantillons, ceux-ci sont fracturés dans de l'azote liquide avant métallisation dans le but d'en observer la section.

4.3 SUIVI DE MASSE

Chaque échantillon étant pesé avant et après essai de dégradation à l'aide d'une balance Mettler Toledo XS105 (précision de 0,01 mg). Le calcul de la perte de masse en pourcentage est le suivant :

$$perte\ de\ masse\ (\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} * 100 \quad (11)$$

Avec W_0 la masse de l'échantillon avant essai et W_t, sa masse après essai.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Le suivi de masse est effectué en duplicata dans le cas des essais de désintégration, et en triplicata dans le cas des essais de biodégradation.

4.4 PROPRIETES THERMIQUES (CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE)

Les températures caractéristiques (températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion) et le taux de cristallinité des polymères étudiés sont déterminés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), à l'aide d'un équipement TA Instruments Q23. Les analyses sont réalisées sur 3 mg d'échantillons. Les cycles de chauffe et de refroidissement sont effectués à 10°C/min, sous atmosphère inerte. Après une première rampe de chauffe, une rampe de refroidissement est appliquée, puis une seconde rampe de chauffe. Le taux de cristallinité est calculé à l'aide de la mesure de l'enthalpie de fusion ΔH_m lors de la première rampe (car en seconde rampe, l'histoire thermique est alors effacée) et ajusté en fonction de la proportion en PBS ou PLA dans l'échantillon.

$$X\% = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} * 100 \quad (12)$$

Avec :

ΔH_0 la variation d'enthalpie de fusion de PBS et PLA totalement cristallins,

$\Delta H_0 = 110{,}3\ J/g$ pour le PBS [318],

Ou $\Delta H_0 = 93{,}7\ J/g$ pour le PLA [319].

Dans le cas des échantillons composites le calcul est le suivant :

$$X\% = \frac{\Delta H_m}{wt\% * \Delta H_0} * 100 \quad (13)$$

Avec $wt\%$ la proportion massique de polymère (PBS ou PLA) dans l'échantillon.

4.5 ANALYSES DE MASSES MOLAIRE PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

Les échantillons sont analysés par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le but de déterminer leurs masses molaires moyennes. Dans cet objectif, environ 3 mg d'échantillons sont dissous dans du chloroforme (concentration d'environ 1 mg d'échantillon par mL). L'équipement comprend des colonnes Agilent Technologies, un viscosimètre Wyatt, un détecteur à réfractromètre infrarouge RID-10A Shimadzu, ainsi qu'un détecteur à diffusion de la lumière LS. Le débit dans les colonnes est de 1 mL/min et la température de mesure est 30 °C. Deux masses molaires moyennes sont ainsi déterminées :

- la masse molaire moyenne en nombre $\overline{M_n} = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$
- la masse molaire moyenne en masse $\overline{M_w} = \frac{\sum_i N_i \times {M_i}^2}{\sum_i N_i \times M_i}$.

L'indice de dispersité est défini comme étant le rapport $\frac{\overline{M_w}}{\overline{M_n}}$.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Les variations d'indice de réfraction des polymères seuls dans le chloroforme ($\frac{dn}{dc}$) sont préalablement mesurées. Ce paramètre permet au détecteur à réfractomètre infrarouge de mesurer précisément les concentrations des polymères passant dans les colonnes, ce qui est nécessaire à la détermination des masses molaires moyennes absolues. Ainsi, les valeurs de $\frac{dn}{dc}$ utilisées sont 0,059 pour le PBS, 0,028 pour la PLA et 0,028 pour le PBSA.

Cependant, l'analyse d'échantillons contenant des liquides ioniques étant peu souhaitable pour la durabilité des colonnes, pour les séries contenant des teneurs en liquide ionique élevées, la détermination de masse molaire moyenne $\overline{M_n}$ est de préférence réalisée par RMN (voir 4.6.1.3, page 94).

Figure 41 : SEC-chloroforme utilisée lors des essais.

4.6 SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

4.6.1 Echantillons solides

Les échantillons polymères solides sont dissous dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$) avec une concentration d'environ 8 mg d'échantillon/mL. Les solutions sont ensuite analysées en RMN du proton à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance III 400 (tubes de 5 mm de diamètre), à 25°C (sonde BBFO+). L'analyse des spectres obtenus est réalisée à l'aide du logiciel TopSpin.

4.6.1.1 Mesure du ratio PBS:PLA dans les mélanges PBS/PLA

Les proportions de PBS et PLA dans les mélanges étant susceptibles d'évoluer au cours de la dégradation, la spectroscopie RMN est utilisée afin d'évaluer cette évolution. Les pics correspondant aux protons C<u>H</u> du motif élémentaire du PLA (a≈5,2 ppm), ainsi que les pics C<u>H</u>$_2$ du motif élémentaire du PBS (b'≈4,1 ppm, et a'≈2,6 ppm) sont intégrés. L'intégrale I étant proportionnelle au nombre de protons en résonance, il est possible de calculer la proportion molaire de PBS et de PLA dans l'échantillon analysé. Les fins de chaînes sont négligées. Ainsi la proportion massique de PBS, $wt\%_{(PBS)}$, est calculée comme suit :

$$f_{(PBS)} = \frac{\frac{I_{a(PBS)}}{4}}{\frac{I_{a(PBS)}}{4} + I_{a(PLA)}} \quad (14)$$

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

$$wt\%_{(PBS)} = \frac{f_{(PBS)} \times M_{PBS}}{f_{(PBS)} \times M_{PBS} + (1 - f_{(PBS)}) \times M_{PLA}} \times 100 \quad (15)$$

où $f_{(PBS)}$ est la fraction molaire de PBS dans le mélange PBS/PLA, $I_{a(PBS)}$ l'intégrale du pic a' du PBS apparaissant à 2,6 ppm, $I_{a(PLA)}$ l'intégrale du pic a du PLA apparaissant à 5,2 ppm, $M_{PBS} = 172{,}2\ g/mol$ la masse molaire du motif de répétition du PBS, et $M_{PLA} = 72{,}1\ g/mol$ la masse molaire du motif de répétition du PLA.

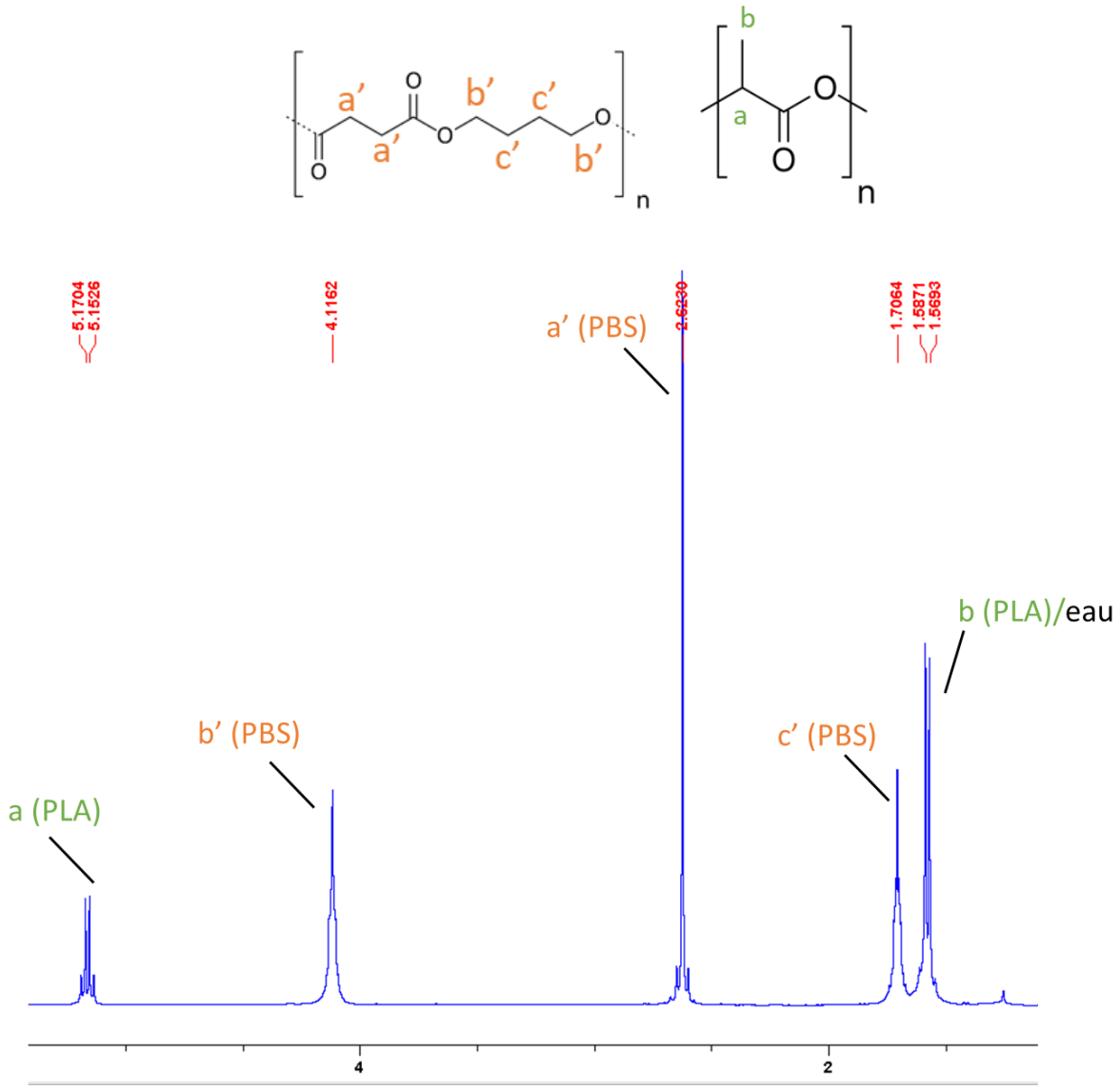


Figure 42 : Spectre RMN ^1H d'un échantillon initial de PBS/PLA.

4.6.1.2 Mesure du ratio succinate:adipate dans le PBSA

Le ratio succinate:adipate du PBSA n'étant pas connu au départ, il est évalué en RMN du proton, dans le but de déterminer la composition élémentaire de PBSA nécessaire au calcul de la consommation théorique d'oxygène et du potentiel biométhanogène. Pour cela, les pics correspondant aux CH_2 (a) liés aux carbones

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

des groupements ester sont analysés. Le pic (a) dans le cas de l'unité succinate apparaît à 2,62 ppm, et à 2,32 ppm pour l'unité adipate. Les pics de résonnance apparaissant concordent avec la littérature [66].

L'intégrale des pics étant proportionnelle au nombre de protons en résonnance, le rapport molaire d'unités succinate/adipate est calculé en effectuant le rapport des intégrales des deux pics. La masse molaire moyenne d'une « unité de répétition » de PBSA est définie de la façon suivante :

$$M(unitéPBSA) = M(motifPBS) + \frac{M(unitéPBA)}{ratio\ succinate{:}\ adipate} \quad (16)$$

Avec $M(unitéPBS) = 172{,}2\ g/mol$

Et $M(unitéPBA) = 200{,}2\ g/mol$

Tableau 31 : Ratio molaire succinate:adipate mesuré et calculé par RMN du proton.

Ratio molaire succinate:adipate	2,91±0,07
$M(unitéPBSA)$	243,9

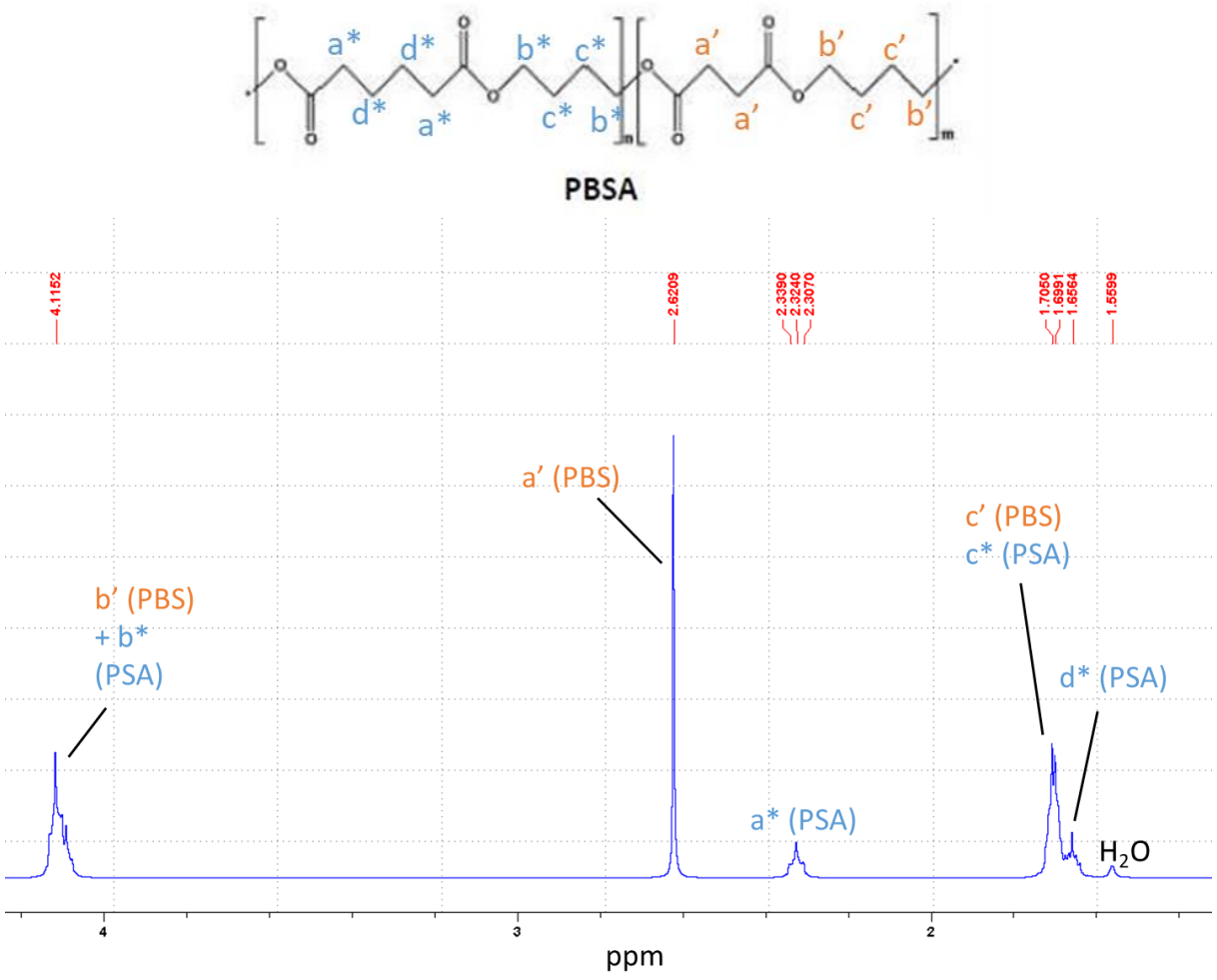


Figure 43 : Spectre RMN (^1H) d'un échantillon de PBSA dans le chloroforme deutéré.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4.6.1.3 Mesure de masse molaire

L'analyse des fins de chaîne est réalisée en RMN du proton afin de déterminer la masse molaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$ du PBS, PBSA et PLA. Il est supposé que chaque chaîne polyester possède une fin de chaîne acide carboxylique et une fin de chaîne hydroxyle, et que les chaînes ne présentent pas de branchements ou de ramifications. Cette dernière hypothèse implique que les masses molaires calculées peuvent être sous-estimées si des ramifications sont présentes.

4.6.1.3.1 PBS

Le pic de résonnance (C$\underline{H_2}$-OH) correspondant au bout de chaîne hydroxyle du PBS, apparaissant à 3,7 ppm [320], est intégré, ainsi que le pic (a) C$\underline{H_2}$ du motif de répétition à 2,6 ppm. La masse molaire moyenne $\overline{M_n}$ est calculée de la façon suivante :

$$\overline{M_n} = \frac{I_a}{4} \times \frac{2}{I_{CH_2-OH}} \times M_{PBS} \quad (17)$$

avec $M_{PBS} = 172{,}2\ g/mol$, I_a l'intégrale du pic (a), et I_{CH_2-OH} l'intégrale du pic correspondant aux fins de chaîne hydroxyle (C$\underline{H_2}$-OH).

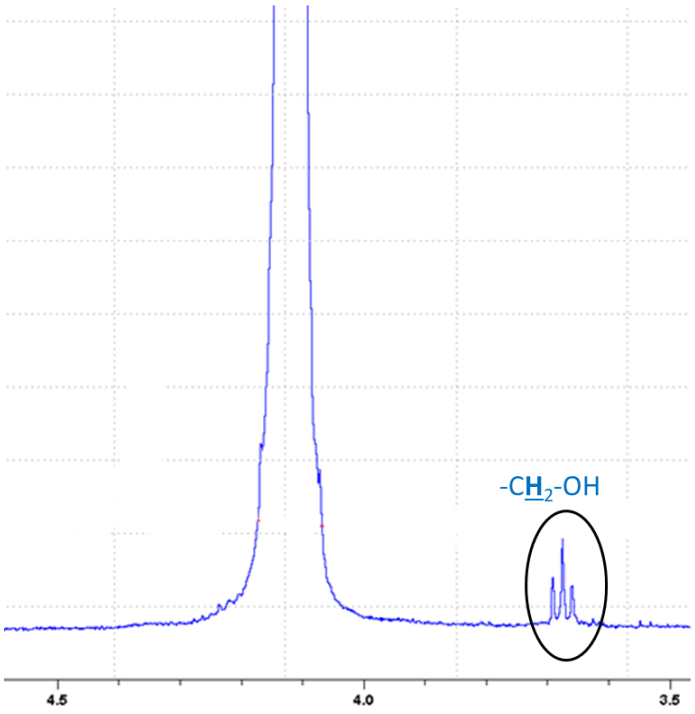


Figure 44 : Pic de fin de chaîne du PBS observable en RMN du proton dans le $CDCl_3$.

4.6.1.3.2 PBSA

Le pic correspondant à la fin de chaîne C$\underline{H_2}$-OH, apparaissant à 3,7 ppm [320] est intégré, ainsi que le pic a', correspondant au C$\underline{H_2}$ d'une unité de répétition succinate (2,62 ppm). La masse molaire du PBSA est donc calculée de la manière suivante :

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

$$\overline{M_n} = \frac{I_{a'}}{4} \times \frac{2}{I_{CH_2-OH}} \times M_{(unité\ PBSA)} \quad (18)$$

Avec $M_{(unité\ PBSA)} = 243{,}9\ \mathrm{g/mol}$, I_a, l'intégrale du pic a', et I_{CH_2-OH} l'intégrale du pic correspondant aux fins de chaîne –OH.

4.6.1.3.3 PLA

Le pic de résonance correspondant aux fins de chaîne hydroxyle du PLA (CH-OH) apparaissant à 4,34 ppm ainsi que le pic CH (a) du motif de répétition, à 5,1 ppm sont intégrés. $\overline{M_n}$ est calculé de la façon suivante :

$$\overline{M_n} = \frac{I_a}{1} \times \frac{1}{I_{CH-OH}} \times M_{PLA} \quad (19)$$

avec $M_{PLA} = 72{,}1\ g/mol$, I_a l'intégrale du pic (a), et I_{CH-OH} l'intégrale du pic correspondant aux fins de chaîne hydroxyle (CH-OH).

Dans les mélanges PBS/PLA, le quadruplet (a) du PLA étant proche du pic (b) du PBS, il peut être masqué. Ainsi, un protocole d'extraction du PLA a été développé. Dans un premier temps, un échantillon du mélange PBS/PLA étudié est solubilisé dans du chloroforme. Ensuite, du tétrahydrofurane (1/5 du volume) est ajouté afin d'induire une précipitation des chaînes PBS de masse molaire élevée. La solution est ensuite filtrée (diamètre 0,45 µm), afin d'éliminer les précipités, puis le mélange de solvants est évaporé. Les produits restants (PLA et oligomères de PBS) sont solubilisés dans du $CDCl_3$ pour analyse. Les pics du PBS sont considérablement réduits.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

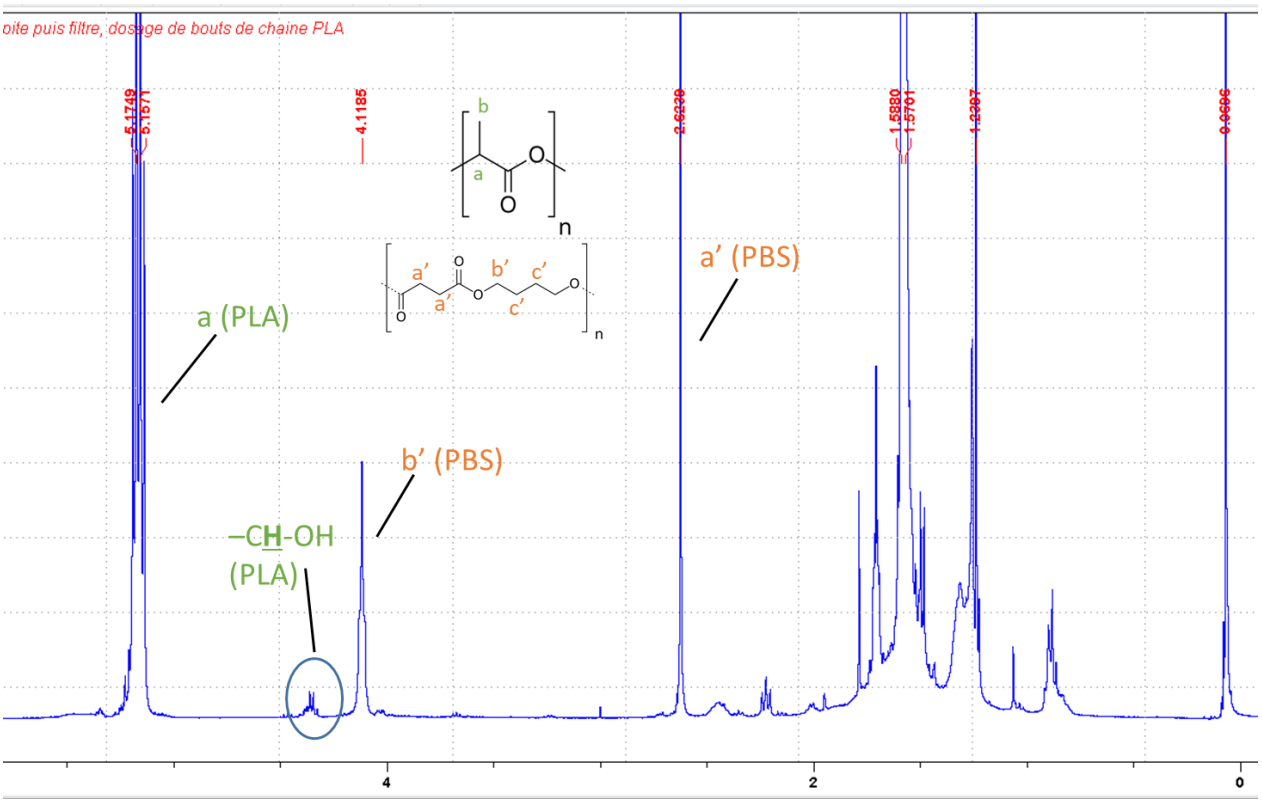


Figure 45 : Spectre RMN du proton de mélange PBS/PLA dans du $CDCl_3$, après précipitation et filtration des chaînes PBS de masse molaire élevée.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4.6.2 Identification des produits de dégradation solubles dans l'eau

Lors des expériences de dégradation d'échantillons polymères dans de l'eau permutée, il est possible d'identifier les produits de dégradation présents dans l'eau. Après collecte des échantillons à la fin des essais, les flacons contenant l'eau permutée sont conservés au congélateur, puis lyophilisés. Les produits de dégradation restants sont solubilisés dans du D_2O, puis analysés en spectroscopie RMN du proton (400MHz, 128 scans).

4.7 ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE

Les échantillons contenant de l'amidon (série PBSA/amidon), ont été analysés, avant et après dégradation, à l'aide d'un équipement TGA Q-500 de TA Instruments. Une rampe de chauffe a été appliquée jusqu'à 900°C, à 20°C/min, sous air. La courbe de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température est tracée, ce qui permet de visualiser les pics de dégradation correspondant aux différents composés. Les pics correspondant à l'amidon et au PBSA se chevauchant, une méthode de déconvolution est appliquée à l'aide du logiciel fityk. Cependant, elle ne permet pas de séparation complète car les pics ne sont pas symétriques et comprennent, pour l'amidon comme pour le PBSA, une « base » étalée sur une large gamme de températures. Ainsi les teneurs mesurées ne sont pas réelles, et l'analyse est seulement « semi-quantitative ».

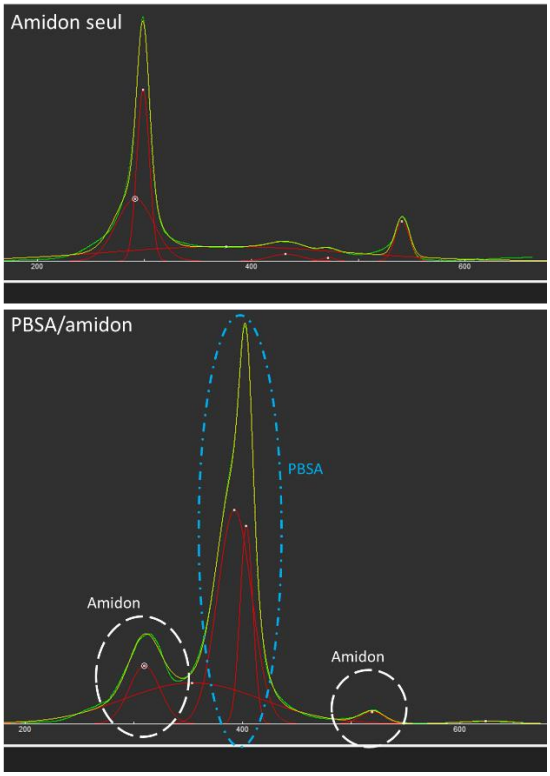


Figure 46 : Dérivées de la perte de masse en fonction de la température obtenue en ATG sous air à 20°C/min de l'amidon seul et du mélange PBSA/amidon, avec déconvolution de pics exécutée par fityk.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 3 : Séries à base de poly(butylène succinate)

1 INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à l'étude des formulations à base de poly(butylène succinate). Les formulations étudiées ont été sélectionnées dans le cadre d'une étude préliminaire. Plusieurs mélanges pourraient constituer une alternative partiellement biosourcée et biodégradable aux films polyoléfines (films d'emballage, films de paillages, etc.). Deux familles de mélanges sont étudiées :

- Les mélanges PBS/lignine (proportion massique de 90/10) ;
- Les mélanges PBS/PLA (proportion massique de 60/40).

Le PBS possède des propriétés proches de celles du polypropylène (voir chapitre 1, page 46), et notamment une flexibilité intéressante. Afin d'améliorer ses propriétés mécaniques, la lignine et le PLA sont ajoutés en tant qu'agents renforçants. Ces derniers présentent en effet un module d'Young élevé. Cependant, sans traitement, la lignine n'est pas compatible avec une matrice polyester : Gordobil et al. (2014) ont procédé à l'acétylation de la lignine pour obtenir une meilleure compatibilité entre de la lignine et du PLA [288]. Sahoo et al. (2011) ont étudié l'ajout de lignine dans du PBS et ont ajouté du PMDI (polymère de méthylène diphényle diisocyanate) comme compatibilisant afin d'améliorer les propriétés mécaniques [291]. Précisée dans le paragraphe suivant, la stratégie de conception est d'utiliser des liquides ioniques ou solvants eutectiques comme compatibilisants. Concernant les mélanges PBS/PLA, les deux polyesters ne sont pas miscibles dans les proportions étudiées dans ce travail [260], [321].

Ainsi, afin d'améliorer la compatibilité des composés, l'ajout de liquides ioniques (LI) ou d'un solvant eutectique (DES) à hauteur de 1% (massique) est étudié. Selon la littérature (voir chapitre 1, page 69), les liquides ioniques peuvent, en effet, jouer un rôle d'agent de compatibilisation permettant de diminuer la tension interfaciale entre les phases ce qui permet, au niveau macroscopique, d'obtenir des formulations ayant de meilleures propriétés mécaniques [163], [306], [307].

Afin de faciliter l'interprétation des résultats obtenus après dégradation des mélanges ternaires « compatibilisés », des formulations de référence, sans agent renforçant sont également étudiées dans le but d'isoler l'influence de LI et DES sur un polyester seul.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2 FORMULATIONS MODÈLES PBS ET PLA

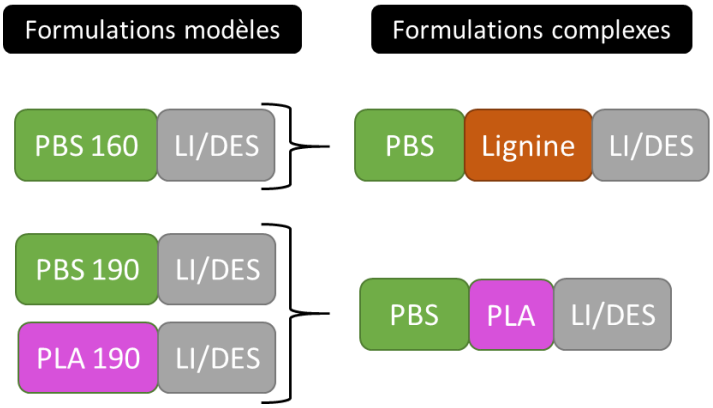


Figure 47 : Série de formulations modèles étudiées.

Dans un premier temps, des formulations modèles contenant un polyester (PBS ou PLA) et un liquide ionique (P-Cl, chlorure de trihexyl(tetradecyl)phosphonium) ou un solvant eutectique (DES, mélange de chlorure de choline:glycérol) sont étudiées (formulations listées en Tableau 32). Les paramètres de mise en œuvre choisis sont ceux utilisés lors de la mise en œuvre de formulations complexes (voir chapitre 2). En effet, les mélanges PBS/lignine sont extrudés à 160°C puis pressés à 180°C, et les mélanges PBS/PLA à 190°C puis 200 °C. C'est pourquoi les formulations modèles à base de PBS et de liquide ionique ou solvant eutectique sont étudiées après extrusion à 160°C, mais aussi à 190°C. Bien que seule une teneur de 1% est testée dans le cas des mélanges complexes, nous avons choisi d'étudier également une teneur supérieure (7%) afin de permettre une meilleure observation des conséquences de l'ajout de ces additifs dans une matrice polymère.

Tableau 32 : Formulations modèles à base de PBS et PLA étudiées.

Code échantillon	Température extrusion	Température compression
PBS160	160°C	180°C
PBS160 P-Cl 1%		
PBS160 P-Cl 7%		
PBS160 DES 1%		
PBS160 DES 7%		
PBS190	190°C	200°C
PBS190 P-Cl 1%		
PBS190 P-Cl 7%		
PBS190 DES 1%		
PBS190 DES 7%		
PLA190	190°C	200°C
PLA190 P-Cl 1%		
PLA190 P-Cl 7%		
PLA190 DES 1%		
PLA190 DES 7%		

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1 CARACTÉRISATION

2.1.1 Observations visuelles

Le PBS, blanc et opaque (voir Figure 48), se colore légèrement en présence de P-Cl et de DES. Cela pourrait être dû à la couleur des additifs étudiés, ou bien à une dégradation du polymère ayant eu lieu au cours de la mise en œuvre. Le PLA, transparent et incolore, se colore également en présence d'additifs. A une teneur de 7% en additif, il devient très fragile, ce qui laisse suggérer une dégradation significative du polymère en présence de LI ou DES. Des mesures de masses molaires avant et après mise en œuvre sont alors effectuées pour confirmer cette hypothèse.

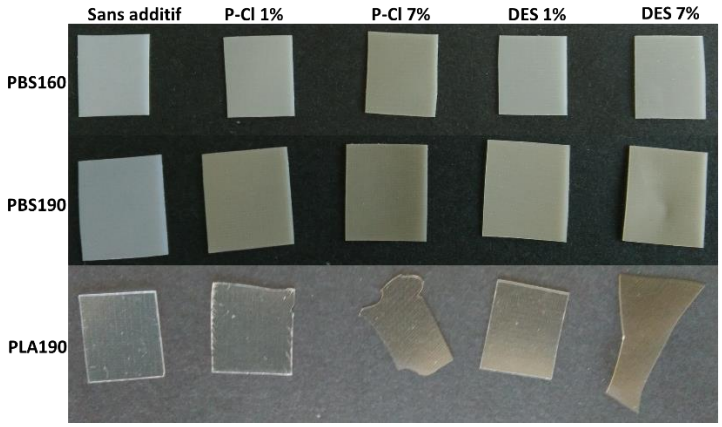


Figure 48 : Films compressés de PBS et PLA avec P-Cl ou DES.

2.1.2 Masses molaires moyennes

Les masses molaires moyennes à l'état initial ont été déterminées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le chloroforme. Afin d'observer l'influence de l'étape de compression à chaud, les masses molaires sont déterminées après extrusion, puis après compression.

2.1.2.1 PBS extrudé à 160°C

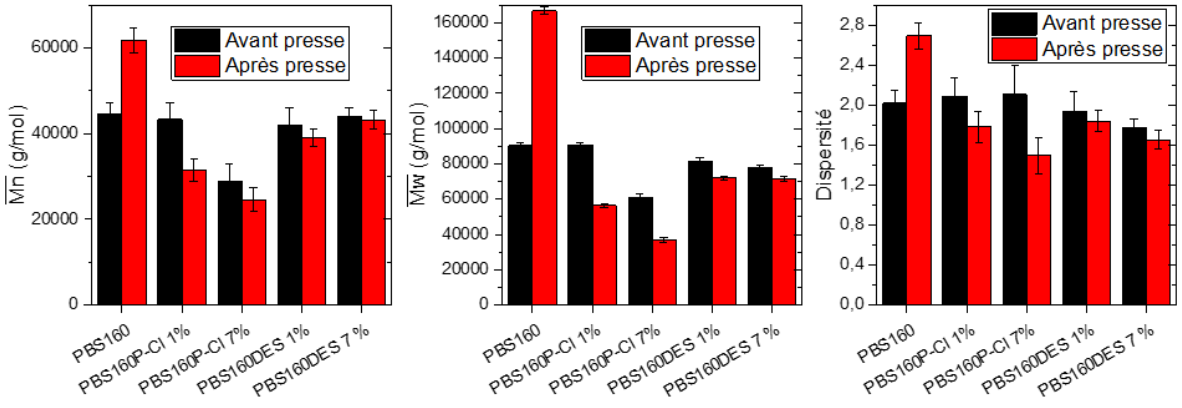


Figure 49 : Masses molaires moyennes en nombre et en masse ($\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$) et dispersité ($\overline{M_w}/\overline{M_n}$) du PBS extrudé à 160°C, avec et sans P-Cl et DES, déterminées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC-chloroforme), avant et après compression à chaud.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Au cours de la compression à chaud, étape susceptible d'engendrer de la dégradation thermique, **le PBS seul voit sa masse molaire** ($\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$) **augmenter** (voir Figure 49). Des réactions de polymérisation et/ou de ramifications ont donc lieu au cours de la compression. Cette observation confirme l'effet de la fusion du PBS à 140°C sur l'augmentation de masse molaire [206]. En revanche, cet effet n'est pas observé en présence d'additif (P-Cl et DES).

L'ajout de P-Cl à une teneur de 1% ne modifie pas la masse molaire au cours de l'extrusion. Cependant, après compression, la masse molaire du PBS160P-Cl 1% a diminué. L'ajout de P-Cl catalyse la dégradation thermique au cours de la mise en œuvre et/ou inhibe le phénomène de polycondensation du PBS à l'état fondu. Lorsque la teneur de P-Cl est de 7%, la masse molaire diminue considérablement après extrusion, ainsi qu'après compression. La dégradation au cours de la mise en œuvre par les liquides ioniques phosphonium a été observée par Park et al. (2009) sur une matrice PLA. Des études de viscosité à l'état fondu (160°C) ont suggéré l'effet lubrifiant des liquides ioniques avec la diminution de la viscosité du mélange polymère, propice à une dégradation thermomécanique plus importante [164]. Toutefois, il est possible également que cette diminution de la viscosité soit une conséquence de la chute de masse molaire.

L'ajout de DES n'induit pas de modification de la masse molaire du PBS au cours de l'étape d'extrusion. En revanche, au cours de la compression, la masse molaire diminue légèrement. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette diminution : le DES étudié (chlorure de choline:glycérol) étant particulièrement hygroscopique [322], l'hydrolyse pourrait être catalysée au cours de de la mise en œuvre, en raison de la présence d'eau absorbée par le DES au contact de l'air. Ensuite, le DES, peu visqueux, pourrait également causer une diminution globale de la viscosité à l'état fondu, ce qui est propice, comme énoncé précédemment, à la dégradation thermomécanique. Enfin, la présence d'additif réparti dans la matrice PBS pourrait limiter l'accessibilité des chaînes au cours de l'étape de compression, limitant les réactions de polymérisation/ramification.

2.1.2.2 PBS extrudé à 190 °C

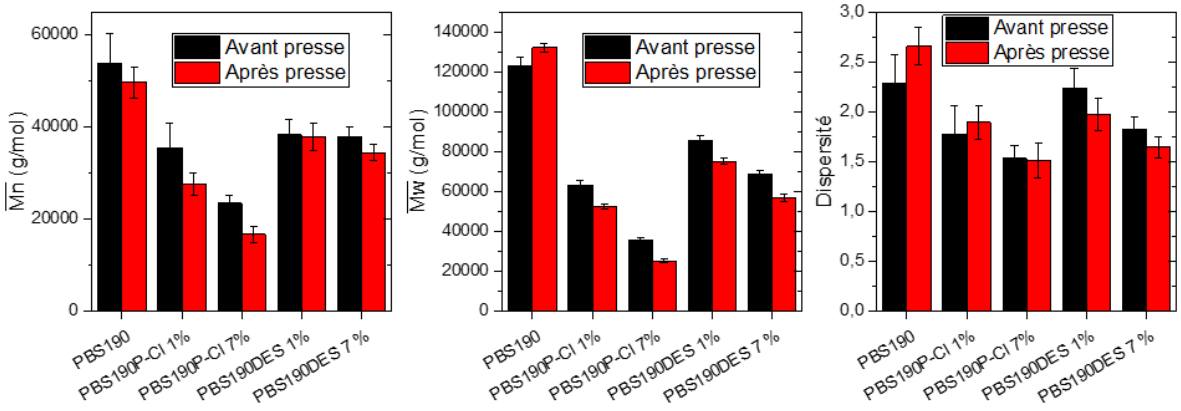


Figure 50 : Masses molaires moyennes ($\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$) et dispersité du PBS extrudé à 190°C, avec et sans P-Cl et DES, déterminées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC-chloroforme), avant et après compression à chaud.

Avec extrusion à 190°C et compression à 200°C, le phénomène de polymérisation et/ou de ramification du PBS à l'état fondu n'est plus observable (voir Figure 50). La diminution de masse molaire en présence de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

P-Cl et de DES est en revanche visible dès l'étape d'extrusion, certainement en raison des températures de mise en œuvre plus élevées, et donc favorisant la dégradation thermomécanique. La diminution de masse molaire en présence de P-Cl est plus prononcée qu'en présence de DES.

2.1.2.3 PLA extrudé à 190°C

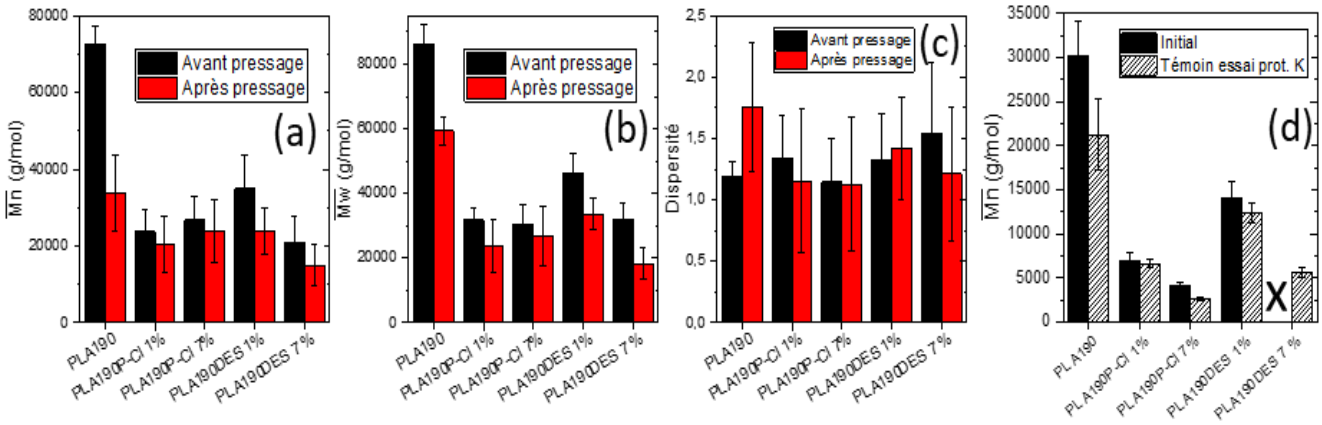


Figure 51 : Masses molaires moyennes en nombre (a), en masse (b), et dispersité (c) du PLA extrudé à 190°C avec et sans P-Cl et DES, déterminées en chromatographie d'exclusion stérique (SEC-chloroforme), avant et après compression à chaud. (d) Masses molaires moyennes en nombre à l'état initial et des témoins des essais enzymatiques, déterminées en RMN du proton dans le $CDCl_3$. x : donnée non mesurable.

Dans le cas de la détermination des masses molaires moyennes du PLA en chromatographie d'exclusion stérique (SEC), les erreurs sont importantes en raison du faible $\frac{dn}{dc}$ de ce polyester dans le chloroforme, et des faibles masses molaires mesurées (voir Figure 51a, b et c). Dans un premier temps, il est constaté que l'étape de compression à chaud induit une dégradation importante du PLA seul (chute de $\overline{M_n}$ et $\overline{M_w}$). Ensuite, dès l'étape d'extrusion, les masses molaires du PLA en présence d'additifs sont considérablement diminuées. L'ajout de 1% de P-Cl engendre une diminution de masse molaire plus importante que l'ajout de 1% de DES. Cependant, ajouter 1 ou 7% de P-Cl ne semble pas avoir d'influence notable. Au contraire, ajouter 7% de DES accentue la perte de masse molaire. Le DES étant hygroscopique, il pourrait catalyser l'hydrolyse à l'état fondu.

Les mesures de masses molaires moyennes effectuées en RMN du proton des films pressés à l'état initial et des témoins des essais de dégradation enzymatique (à titre comparatif, et notamment afin d'avoir une idée de la masse molaire du mélange PLA190DES 7%, pour lequel le pic de fin de chaîne n'est pas exploitable en raison de la présences de pics parasites issus du DES) permettent d'obtenir des marges d'erreur moins importantes (Figure 51d). L'ajout d'additif induit une diminution de masse molaire moyenne du PLA, et ce **de façon plus importante à teneur plus élevée**. Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre mesurées en RMN sont inférieures aux valeurs mesurées en SEC (60 kg/mol en SEC contre 30 kg/mol en RMN pour le PLA à l'état initial). Il est possible que l'hypothèse d'une fonctionnalité de 2 utilisée en RMN (chaînes parfaitement linéaires avec une fin de chaîne -OH et une fin de chaîne –COOH) soit fausse en raison de la présence d'éventuelles ramifications, ce qui cause une sous-estimation du résultat.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.3 Hydrophobie de surface

Les valeurs moyennes d'angles de contact sont présentées en Figure 52. Il apparaît que l'ajout de P-Cl dans le PBS (mis en œuvre à 160 ou 190°C) induit une augmentation de l'hydrophilie de surface, et ce d'autant plus que la concentration en P-Cl est élevée. Le P-Cl étant hydrophobe, et induisant une diminution de la masse molaire du PBS, il peut être supposé que l'augmentation de l'hydrophilie est liée à la diminution de masse molaire, qui implique un nombre plus important de fins de chaîne acide (-COOH) et alcool (-OH), fonctions hydrophiles [323]. Toutefois, l'hydrophobie de surface du PLA évolue peu après l'ajout d'additifs.

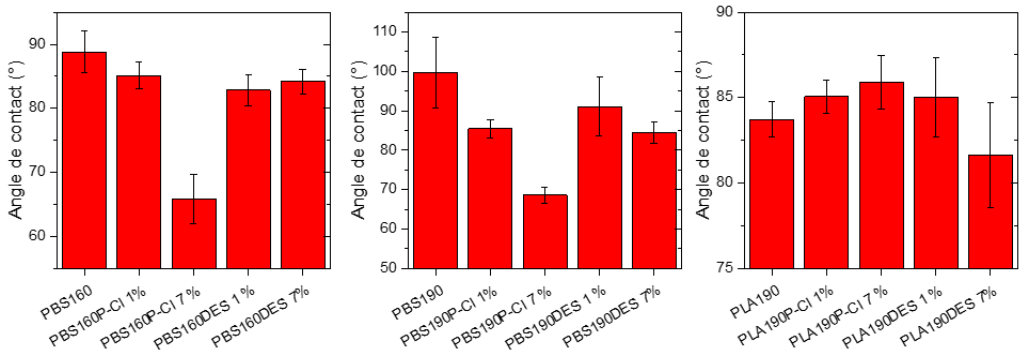


Figure 52 : Angles de contact moyens de gouttes d'eau permutée de 1µL déposées sur la surface de films de PBS et PLA.

2.1.4 Propriétés thermiques

Un thermogramme typique obtenu en calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du PBS (voir Figure 53) présente :

- Une température de transition vitreuse (Tg1 mesurée sur la première rampe, Tg2 sur la seconde rampe) située autour de -30°C ;
- Une fusion (Tm0), visible en première rampe de chauffe seulement (pic de « recuit », évoqué dans le chapitre 1, page 48), dont la température dépend des conditions de cristallisation ;
- Un pic de fusion Tm1 (à 112°C), précédé d'un début de recristallisation en 1ère rampe, se dédoublant lors de la seconde rampe de chauffe (Tm2) (ce pic apparaît typiquement lorsque la température de cristallisation du PBS est supérieure à 85°C, comme évoqué dans le chapitre 1, page 48). L'enthalpie de fusion $\Delta Hm1$ est associée au pic Tm1, et $\Delta Hm2$ au pic Tm2. Le taux de cristallinité du PBS est calculé à partir des variations d'enthalpies : $X\% = \frac{\Delta Hm_1}{wt\% * \Delta H_0} * 100$, avec ΔH_0 la variation d'enthalpie de fusion de PBS totalement cristallin (110,3 J/g) et $wt\%$ la proportion massique de PBS dans le mélange ;
- Un pic de cristallisation (Tc) visible lors de la rampe de refroidissement, dont l'enthalpie associée est ΔHc.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

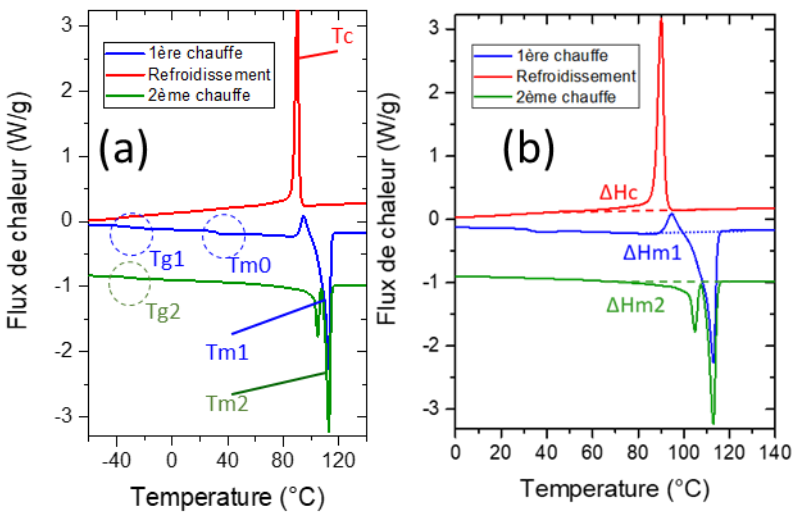


Figure 53 : Courbes DSC de PBS160, avec températures caractéristiques (a) et enthalpies associées (b).

2.1.4.1 PBS extrudé à 160°C

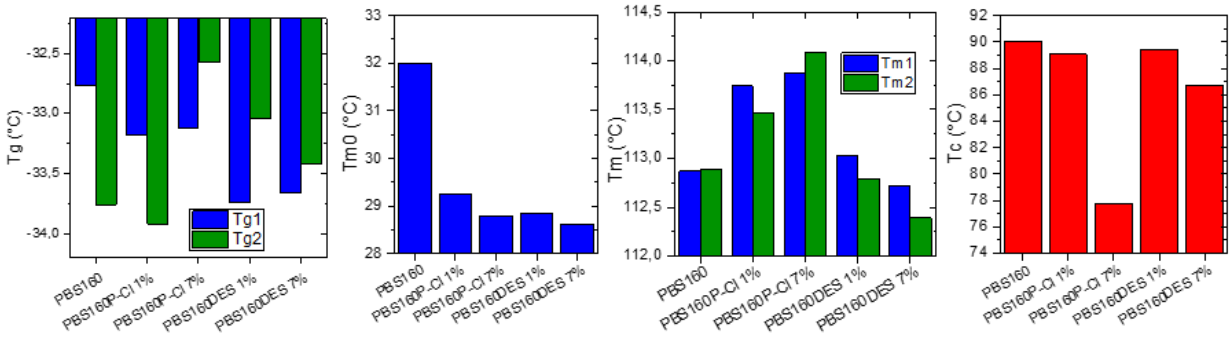


Figure 54 : Températures caractéristiques du PBS et des mélanges PBS/P-Cl et PBS/DES extrudés à 160°C, obtenues en DSC.

Les Tg, Tm et Tc du PBS extrudé à 160°C avec ajout d'additifs sont présentées en Figure 54. **Les variations de Tg du PBS sont faibles avec l'ajout de P-Cl ou de DES**. Le pic de fusion Tm0, apparaissant aux alentours de 32°C, présente une diminution d'environ 3°C, et ce de façon légèrement plus importante lorsque le taux d'additif augmente. La température de fusion (Tm1, Tm2) augmente légèrement avec ajout de P-Cl.

La température de cristallisation (Tc) diminue considérablement avec ajout de P-Cl, de façon plus modérée avec ajout de DES. Il a déjà été observé dans la littérature que les interactions entre liquides ioniques et polymères peuvent ralentir la cristallisation de ces derniers, et donc causer une diminution de Tc. Yousfi et al. (2014) ont constaté cet effet avec un LI phosphonium : plus sa teneur est élevée, plus les températures de cristallisation des polymères étudiés sont faibles [163].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

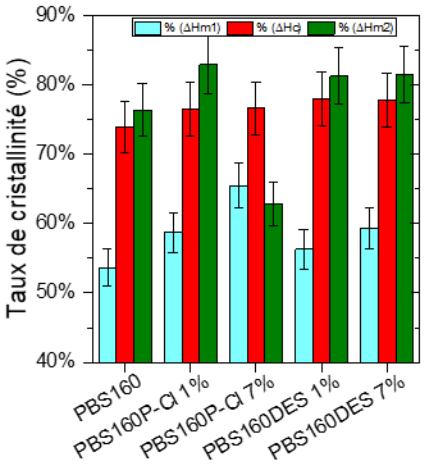


Figure 55 : Enthalpies mesurées en DSC de PBS, PBS/P-Cl et PBS/DES extrudés à 160°C.

Les taux de cristallinités calculés à partir des enthalpies mesurées en DSC sont reportés en Figure 55. Le taux de cristallinité initial, associé à l'enthalpie de fusion $\Delta Hm1$ (pic à 112°C), mesuré lors de la première rampe, est plus élevé avec ajout de P-Cl et de DES (respectivement 65% et 59% avec une teneur de 7% en P-Cl et DES, contre 54% sans additif), et ce de façon plus importante lorsque la teneur en additif augmente. En revanche, l'enthalpie de cristallisation ΔHc varie peu selon les formulations. **Ainsi, les échantillons contenant des additifs sont légèrement plus cristallins à l'état initial**. Quant à l'enthalpie de fusion $\Delta Hm2$ mesurée en seconde rampe, aucune tendance ne peut être constatée. Il faut noter toutefois, que les valeurs d'enthalpies étant rapportées à la masse théorique de PBS dans un mélange, ces dernières peuvent être surestimées. En effet, la quantité d'additif réelle peut être surestimée (perte de P-Cl ou DES dans la trémie au cours de l'extrusion par exemple).

2.1.4.2 PBS extrudé à 190°C

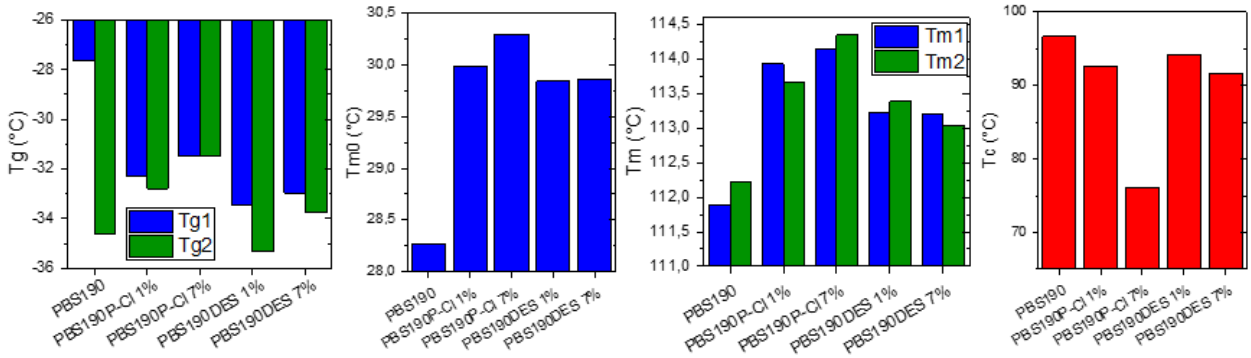


Figure 56 : Températures caractéristiques du PBS et des mélanges PBS/P-Cl et PBS/DES extrudés à 190°C, obtenues en DSC. Tg1, Tm0 et Tm1 sont mesurées en première rampe, Tg2 et Tm2 en seconde rampe, 10°C/min, sous azote.

Les variations de Tg2 sont faibles avec l'ajout de P-Cl ou de DES (Figure 56). Contrairement au PBS extrudé à 160°C, la température du pic de fusion apparaissant aux alentours de 28°C augmente d'environ 1-2°C avec ajout d'additif. De façon similaire aux mesures effectuées après extrusion à 160°C, l'ajout de P-Cl induit une légère augmentation de Tm1 et Tm2. L'ajout de DES induit une augmentation de température

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

de fusion moins significative. De même, la température de cristallisation diminue avec l'ajout de P-Cl et DES, et ce de façon plus prononcée à une teneur de 7%.

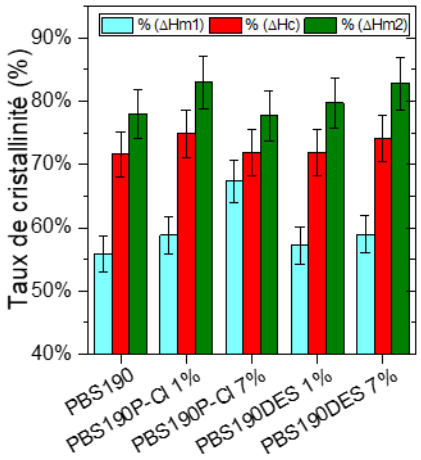


Figure 57 : Enthalpies mesurées en DSC de PBS, PBS/P-Cl et PBS/DES extrudés à 190°C.

Les taux de cristallinité sont reportés en Figure 57. Le pourcentage de cristallinité initial, associé à l'enthalpie $\Delta Hm1$, augmente avec ajout de P-Cl, et dans une moindre mesure avec ajout de DES. Comme observé dans le cas du PBS extrudé à 160°C, les enthalpies ΔHc et $\Delta Hm2$ varient peu selon les formulations.

2.1.4.3 PLA

Un thermogramme typique obtenu en calorimétrie différentielle à balayage du PLA (Figure 58) présente :

- Une température de transition vitreuse (Tg1 mesurée sur la première rampe, Tg2 sur la seconde rampe) située autour de 60°C ;
- Un pic de cristallisation à froid (Tc1* en première rampe, et Tc2* en seconde rampe). L'enthalpie de cristallisation $\Delta Hc1^*$est associée au pic Tc1*;
- Un pic de fusion (Tm1, Tm2, au cours de la première et de la seconde rampe respectivement), vers 175°C, précédé d'un début de recristallisation. L'enthalpie de fusion $\Delta Hm1$ est associée au pic Tm1, et $\Delta Hm2$ à Tm2. Le taux de cristallinité global à l'état initial est calculé en soustrayant l'enthalpie de cristallisation à froid de l'enthalpie de fusion lors de la première rampe ($\%(\Delta Htot)$ sur la Figure 59) ;
- Un pic de cristallisation (Tc) visible lors de la rampe de refroidissement, dont l'enthalpie associée est ΔHc.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

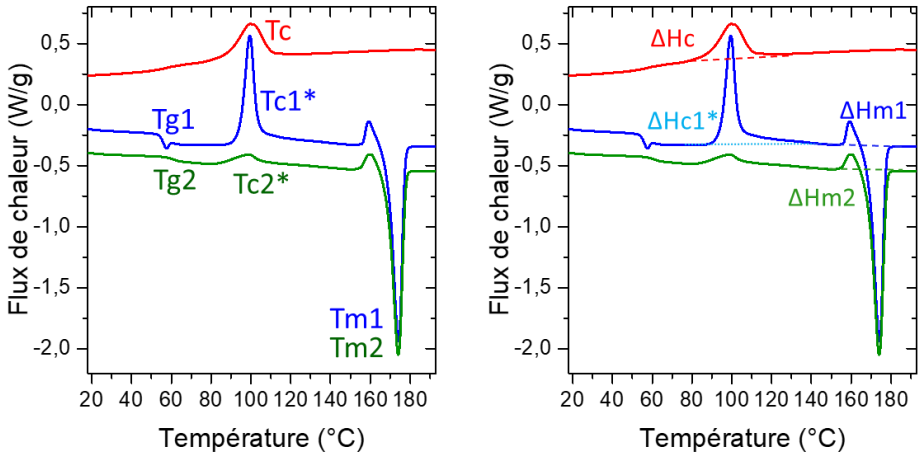


Figure 58 : Courbes DSC de PLA, avec températures caractéristiques (gauche) et enthalpies associées (droite).

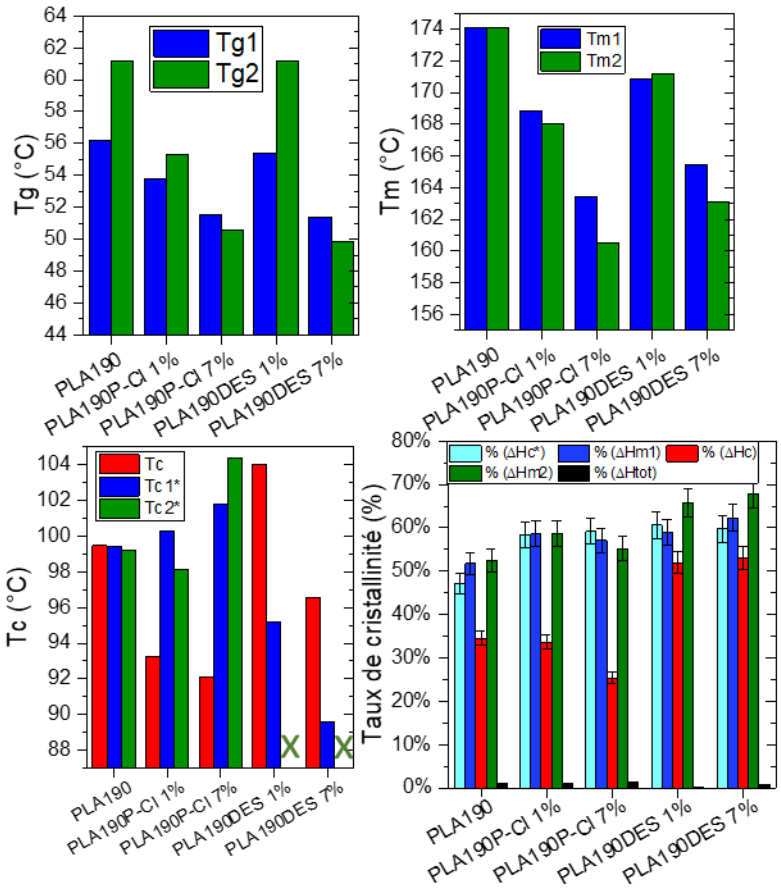


Figure 59 : Températures caractéristiques du PLA et des mélanges PLA/P-Cl et PLA/DES, mesurés en DSC, et taux de cristallinité.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

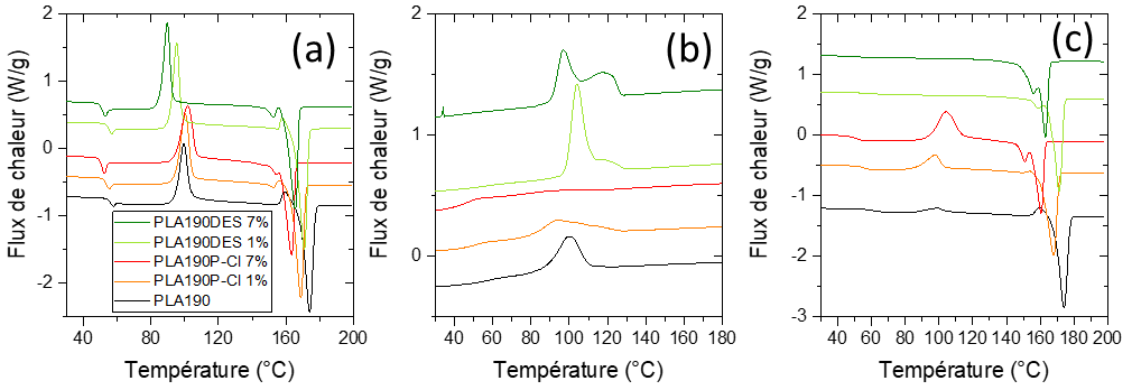


Figure 60 : Thermogrammes DSC de mélanges PLA, 10°C/min sous N_2, (a) première rampe de montée en température, (b) rampe de cristallisation, (c) seconde montée en température.

Les Tg, Tm et Tc, et taux de cristallinité associés, du PLA avec ajout d'additifs sont présentés en Figure 59. L'ajout de P-Cl induit une diminution de la Tg du PLA, qui est plus importante à une teneur de 7%. L'ajout de DES à hauteur de 1% ne cause pas de modification importante de la Tg. En revanche, à hauteur de 7% la diminution de Tg est équivalente à celle constatée avec 7% de P-Cl. Cela peut être dû à :

- L'effet plastifiant du liquide ionique et du solvant eutectique dans le PLA. Il a en effet déjà été suggéré dans la littérature que **les liquides ioniques peuvent agir comme plastifiants** dans les matrices polymères. **Cependant les diminutions de Tg observées avec ajout de 1% de P-Cl n'excèdent pas 1°C dans les articles étudiés** [281], [306] ;
- **L'apparition de chaînes PLA de petites masses molaires**, en raison des coupures de chaînes ayant lieu au cours de la mise en œuvre (catalysée par le P-Cl et le DES, voir Figure 51), qui jouent le rôle de plastifiant.

La température de fusion du PLA diminue avec ajout de P-Cl et de DES. De plus, à la teneur en additif de 7%, la Tm mesurée en seconde rampe est plus faible que celle mesurée en première rampe, témoignant d'une **dégradation des chaînes de PLA au cours de l'acquisition des données**, se traduisant par des cristaux de tailles plus petites [154]. En dessous d'un certain seuil de masse molaire moyenne, les polymères semi-cristallins voient en effet leur température de fusion diminuer [324], [325]. Une autre hypothèse, moins probable, serait un affaiblissement des interactions entre chaînes causé par le P-Cl et le DES, hypothèse proposée par Lee et al. (2016) dans le cadre de l'ajout de [EPrI][TFSI] dans une matrice PHB [326].

Le pic de cristallisation à froid sur la première rampe Tc1*, apparaît à des températures plus élevées avec ajout de P-Cl, puis lors de la rampe de refroidissement, le pic de cristallisation est très étalé, supposément en raison d'une distribution importante des tailles de cristallites, et les températures aux sommets des pics sont inférieures à celle observée pour le PLA seul. Puis, le pic de cristallisation à froid est observable lors de la seconde rampe de montée en température. Ces effets sont d'autant plus importants à une teneur de 7% de P-Cl. Ce dernier ralentit ainsi considérablement la cinétique de cristallisation du PLA. Au contraire, avec ajout de DES, le pic de cristallisation à froid apparaît à des températures moins élevées que pour le PLA seul, et est inexistant en seconde rampe (cristallisation « achevée » en fin de rampe de refroidissement), ce qui suggère que le DES contribue à une accélération de la cinétique de cristallisation du PLA. De plus, le pic de cristallisation observé en rampe de refroidissement est dédoublé avec ajout de

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

DES (voir Figure 60), ce qui peut indiquer la présence de deux familles de cristallites. Il est possible que le DES ne soit que partiellement miscible avec le PLA lorsqu'il est introduit à teneur élevée, jouant ainsi le rôle d'une charge, avec un effet nucléant, causant la formation d'une population de cristallites à température plus élevée. Cet effet, ainsi que la possible accélération de la cristallisation à froid du PLA peuvent témoigner de bonnes interactions entre PLA et DES.

Enfin, tous les échantillons sont quasiment totalement amorphes à l'état initial (voir $\%(\Delta Htot)$ en Figure 59).

2.1.5 Conclusions sur l'état initial

L'étude des caractéristiques des formulations modèles à l'état initial a permis d'observer que :

- **L'ajout de liquide ionique phosphonium** (P-Cl) **est propice à une dégradation du PBS** au cours de la mise en œuvre. L'ajout de DES engendre une diminution de masse molaire moins importante. Le **PLA est également dégradé de manière significative en présence de ces additifs au cours de l'extrusion**. Après compression à chaud, les valeurs de masses molaires moyennes mesurées en SEC présentent des marges d'erreur trop importantes pour observer des tendances. Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre mesurées en RMN, bien que sous estimant les valeurs réelles, permettent de constater, comme dans le cas du PBS, que le P-Cl engendre une dégradation plus importante que le DES, et que plus la teneur en additif est élevée, moins la masse molaire moyenne initiale est élevée.
- L'**hydrophilie de surface du PBS semble être corrélée avec sa masse molaire moyenne en nombre**, et donc sa concentration en fins de chaînes, et non avec la nature hydrophile ou hydrophobe des additifs présents. Ainsi, le PBS contenant du P-Cl à 7%, considérablement dégradé au cours de la mise en œuvre, présente une surface hydrophile (angle de goutte de l'ordre de 65°, contre 90-100° sans additif, selon les températures de mise en œuvre). Les mélanges de PLA, bien que présentant des masses molaires fortement diminuées en présence d'additif, montrent toutefois des angles de goutte moyens proches.
- La Tg1 du PBS est légèrement diminuée par la présence d'additif, suggérant le rôle de plastifiant potentiellement joué par le P-Cl et le DES. **La Tg et la Tm du PLA, quelle que soit la rampe de chauffe observée, diminuent en présence d'additif**, et ce de façon plus importante à une teneur de 7% en additif. Ces diminutions seraient causées par l'effet plastifiant des additifs, et/ou à la baisse de masse molaire du PLA au cours de l'étape de mise en œuvre. Les petites chaînes peuvent en effet jouer un rôle de plastifiant. De plus, les masses molaires moyennes deviennent trop faibles pour que la température de fusion soit indépendante de la longueur des chaînes.
- Le taux de cristallinité initial du PBS, associé au pic de fusion Tm1, augmente avec l'augmentation de la teneur en additif. Cela peut témoigner de la capacité des liquides ioniques et solvants eutectiques à agir comme agents de nucléation. Concernant le PLA, tous les échantillons sont quasiment totalement amorphes à l'état initial.

Ainsi, en résumant les caractéristiques pouvant jouer un rôle sur la dégradabilité (voir Figure 61), il est possible de prévoir que le PBS190 P-Cl 7% soit le mélange à base de PBS le plus facilement dégradable en raison d'une hydrophobie et d'une masse molaire moyenne diminuées. Concernant le PLA, en raison d'une Tg diminuée et d'une fragilité importante, il est attendu que les mélanges avec P-Cl et DES à 7% se dégradent plus facilement.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

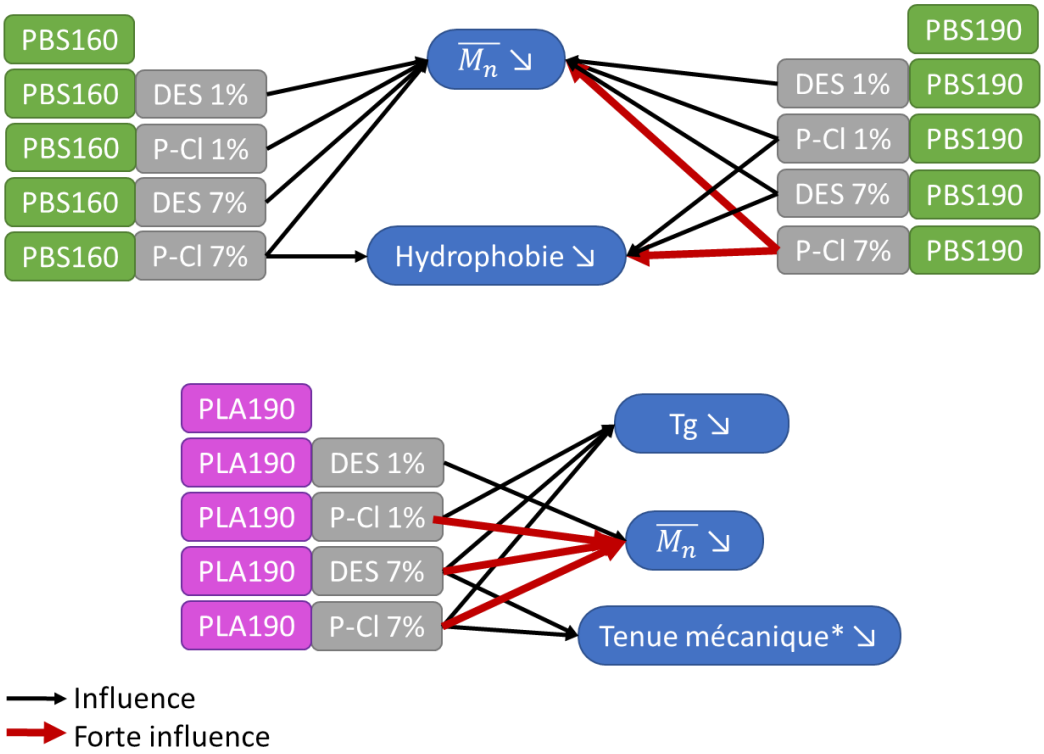


*Figure 61 : Récapitulatif des caractéristiques à l'état initial des mélanges polymères modèles, qui peuvent être des facteurs influant sur la dégradabilité. *observation visuelle basée sur la fragmentation de l'échantillon lors de la manipulation.*

2.2 TESTS D'HYDROLYSE

Après avoir caractérisé les séries d'échantillons modèles, des essais d'hydrolyse rapides sont effectués sur des films afin d'observer quelles peuvent être les conséquences potentielles de l'ajout de liquides ioniques ou solvants eutectiques sur le comportement en fin de vie. Il s'agit d'observer les différences de comportement dans le cadre d'une hydrolyse chimique en milieu basique, et d'une hydrolyse enzymatique.

2.2.1 Hydrolyse en milieu basique

Les échantillons, sous forme de films, sont immergés durant une semaine dans une solution de NaOH à pH 12 à 58°C. Les pertes de masse après essai sont présentées en Figure 62. Concernant la série à base de PBS extrudée à 160°C, une perte de masse légèrement plus importante est observée avec 1% d'additif (P-Cl ou DES) et 7% de DES. Cette perte de masse pourrait être due à la migration de l'additif vers la solution. En revanche, avec une teneur de 7% en P-Cl, la perte de masse atteint 14%. Ce mélange présentant une masse molaire moyenne initiale plus faible (voir Figure 49), l'apparition d'oligomères solubles dans le milieu, issus du processus d'hydrolyse basique des chaînes, est plus rapide. Concernant les mélanges PBS extrudés à 190°C, les échantillons contenant 7% de P-Cl sont significativement dégradés, et le suivi de masse n'est pas possible. Les échantillons contenant 7% de DES présentent une perte de masse de 6% contre 5% dans le cas de l'extrusion à 160°C. Il peut être supposé que la migration du DES n'est pas la seule cause de perte de masse. La masse molaire initiale plus faible du PBS190DES 7% (voir Figure 50) peut favoriser une perte de masse plus importante également. Les clichés MEB de la surface après hydrolyse basique (observables en annexe B, page 258) laissent apparaître les phases cristallines du PBS entourées de sillons,

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

probablement issues de la dégradation de phases amorphes. Toutefois, seule une légère augmentation du taux de cristallinité du PBS, mesurée en DSC, est constatée après hydrolyse (voir Figure 63e et Figure 64e). Les masses molaires moyennes du PBS, mesurées en SEC montrent une diminution significative, témoignant des coupures de chaînes causées par l'hydrolyse dans le volume de l'échantillon (voir Figure 63a, b et c et Figure 64a, b et c). Les indices de dispersité évoluent peu, suggérant des coupures de chaînes aléatoires [188]. Enfin, l'hydrolyse induit une diminution de la température de cristallisation mesurée en DSC lors de la rampe de refroidissement (Figure 63d et Figure 64d).

Dans le cas des mélanges de PLA, seul le mélange PLA190DES 1% présente une perte de masse similaire au PLA seul. Les mélanges contenant du P-Cl se fragmentent de façon très importante, ce qui rend impossible le suivi de masse. Le mélange PLA190DES 7% présente une perte de masse supérieure à 20%, pouvant être la conséquence d'une masse molaire initiale inférieure à celle du PLA seul (voir Figure 51), et de la présence de DES, de nature hydrophile et hydrosoluble, susceptible de migrer en solution. L'évolution des masses molaires moyennes mesurées en RMN du proton permet de constater une diminution importante pour le PLA seul (Figure 65a). En revanche, dans le cas du mélange avec 7% de P-Cl, la diminution n'est pas significative, la masse molaire finale étant de (2967 ± 213) g/mol[3]. Les chaînes de taille inférieure à 830 g/mol étant hydrosolubles, il semble cohérent qu'une masse molaire moyenne limite soit atteinte. Contrairement au PBS, les analyses DSC permettent d'observer une augmentation très importante du taux de cristallinité du PLA (quasiment amorphe à l'état initial) après hydrolyse (Figure 65b). La température d'essai, 58°C, est en effet propice à la cristallisation du PLA. En outre, les températures de cristallisation mesurées après hydrolyse sont plus élevées (Figure 65c). Après hydrolyse basique, la température de fusion du PLA diminue dans les mélanges PLA190P-Cl 1%, PLA190P-Cl 7% et PLA190DES 7% (diminutions de 7,9°C, 12,5°C et 5,4°C respectivement, voir Figure 65d). Comme évoqué à la partie 2.1.2.3, cette diminution est la conséquence d'une masse molaire moyenne faible. Aussi, les trois mélanges modèles de PLA présentant des pertes de masse ou fragmentation importantes (avec P-Cl, et DES 7%) sont également les mélanges présentant une Tg plus faible à l'état initial, en comparaison avec celle du PLA seul (qui est d'environ 56°C). Or, l'essai se déroulant à 58°C, une diminution de Tg est un facteur favorisant considérablement l'hydrolysabilité du PLA.

L'analyse des spectres RMN des mélanges PLA avant et après hydrolyse permet d'observer une réduction, par rapport à l'état initial, des pics de DES pour les échantillons PLA190DES 1% et PLA190DES 7% après hydrolyse (voir Figure 67, pics entourés en vert à 3,7 ppm). Cela permet de confirmer l'hypothèse de la migration d'une partie de DES au cours de l'hydrolyse. En revanche, dans le cas des mélanges avec P-Cl, PLA190P-Cl 1% et PLA190P-Cl 7% (Figure 66), les pics associés au P-Cl (entourés en vert, à 2,4 ppm, 1,4 ppm et 0,8 ppm) apparaissent inchangés entre l'état initial et après hydrolyse abiotique. Ainsi, si une partie de P-Cl migre en dehors des films, la quantité est trop faible pour que cela soit observable. Toutefois, tous les mélanges étudiés, y compris le PLA seul, présentent des pics non identifiés à l'état initial (encerclés en rouge, à 5,0 ppm et 1,6 ppm) qui disparaissent après hydrolyse. Il pourrait s'agir de petits oligomères de PLA, hydrosolubles jusqu'à des masses de 830 g/mol [84], ayant migré en solution, et dont la localisation des pics est cohérente avec l'étude de Espartero et al. (1996) traitant de l'analyse RMN de PLA de petites masses molaires [327].

[3] NB : Cette valeur peut être sous-estimée en raison de l'hypothèse d'absence de ramifications au sein des chaînes de PLA.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

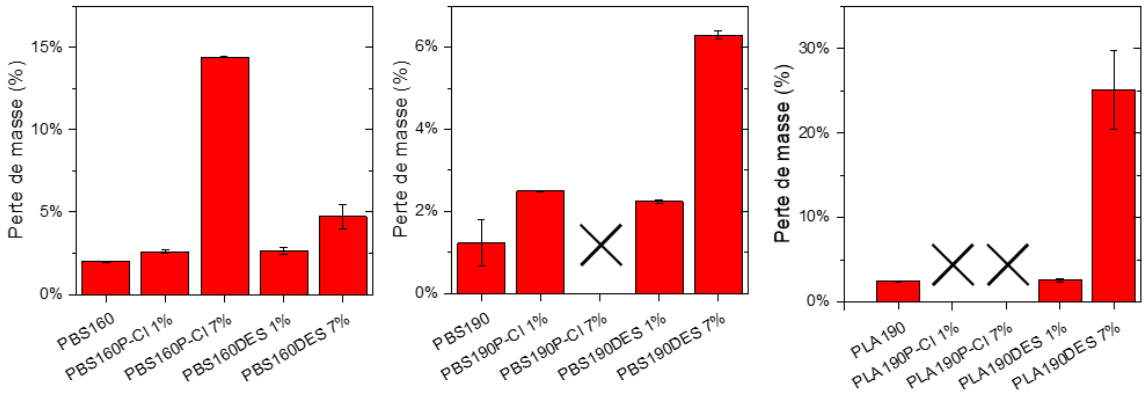


Figure 62 : Perte de masse d'échantillons de PBS et PLA contenant du P-Cl et du DES après 1 semaine dans une solution basique à 58°C. x : fragmentation rendant le suivi de masse impossible

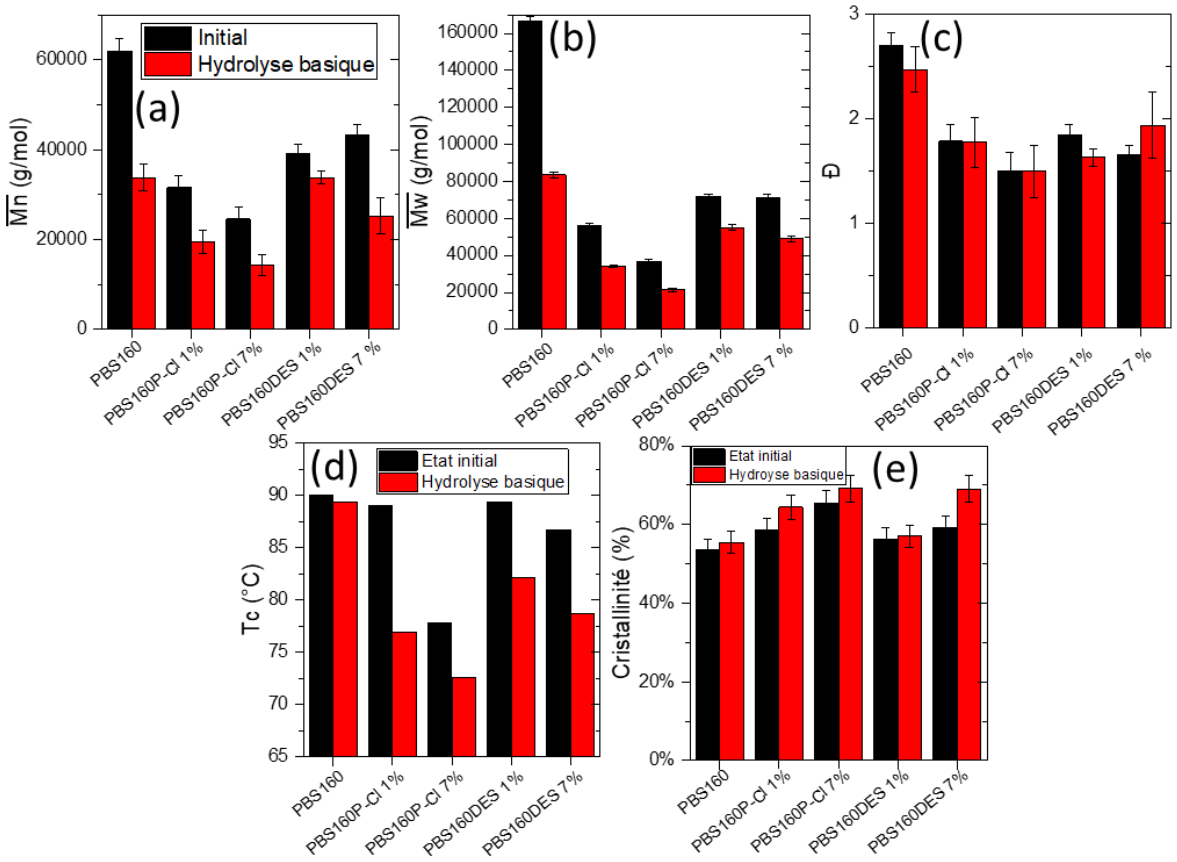


Figure 63 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre (a) et en masse (b), et dispersité (c), déterminées en SEC, des formulations modèles PBS160 après hydrolyse basique. Température de cristallisation (d) et taux de cristallinité du PBS en première rampe (e) mesurés en DSC, 10°C/min, N_2.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

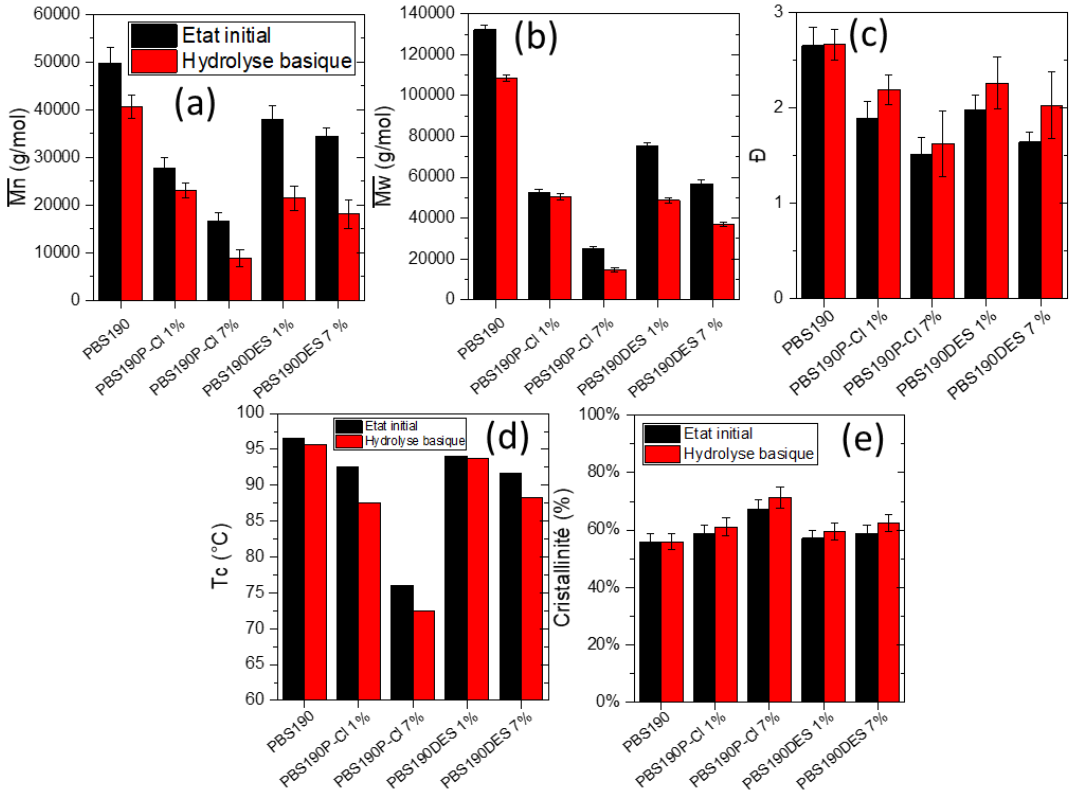


Figure 64 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre (a) et en masse (b), et dispersité (c), déterminées en SEC, des formulations modèles PBS190 après hydrolyse basique. Température de cristallisation (d) et taux de cristallinité du PBS en première rampe (e) mesurés en DSC, 10°C/min, N_2.

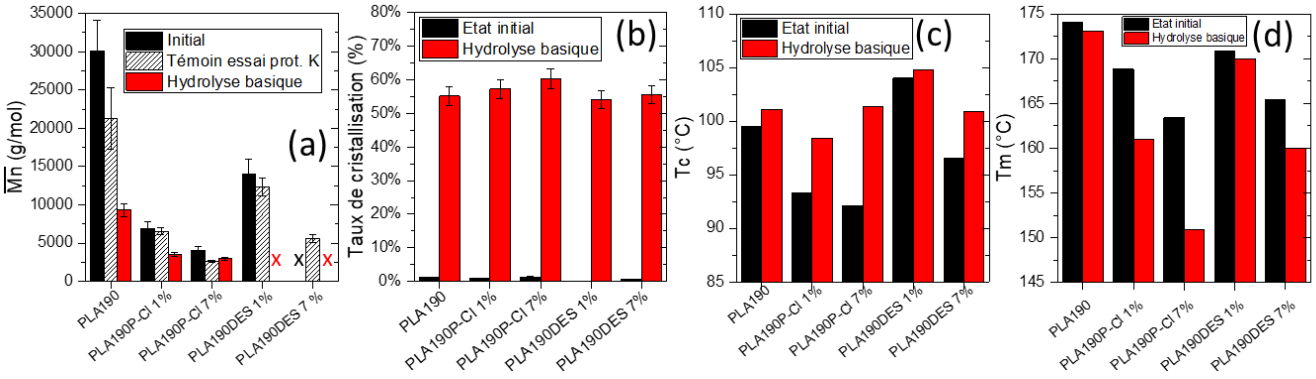


Figure 65 : (a) Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du PLA déterminée en RMN du proton dans le $CDCl_3$, après hydrolyse basique. x : données non mesurables en raison de pics de DES parasites. (b) Taux de cristallinité du PLA mesurés en première rampe de montée en température (c), température de cristallisation mesurée lors de la rampe de refroidissement, (d) température de fusion (1ère rampe), mesurés en DSC, 10°C/min, N_2, avant et après essai d'hydrolyse basique.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

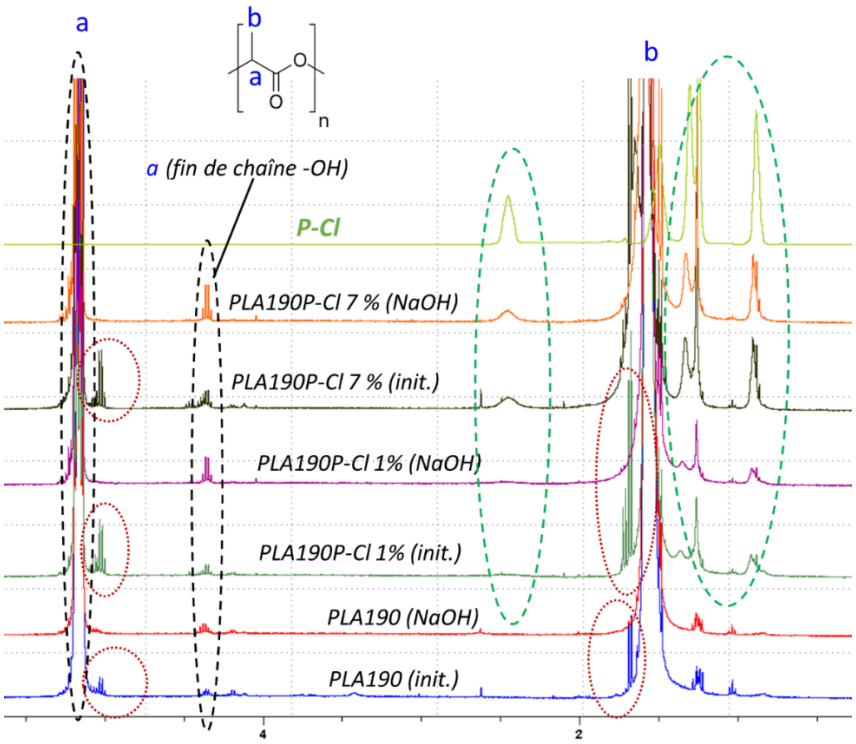


Figure 66 : Spectres RMN du proton (dans le $CDCl_3$) de mélanges modèles PLA190 avec P-Cl, avant et après hydrolyse basique de 1 semaine à pH 12, 58°C. Pics entourés en noir associés au PLA, en vert au P-Cl, en rouge aux oligomères de PLA.

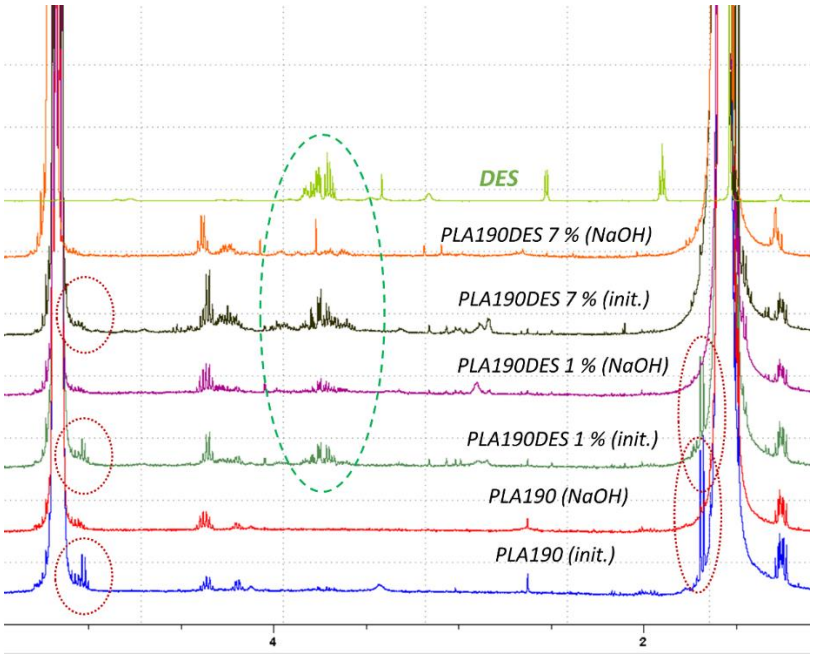


Figure 67 : Spectres RMN du proton (dans le $CDCl_3$) de mélanges modèles PLA avec DES, avant et après hydrolyse basique de 1 semaine à pH 12, 58°C. Pics entourés en vert associés au DES, pics entourés en rouge associés aux oligomères de PLA.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2 Hydrolyse enzymatique

En opposition aux essais de dégradation en milieu aqueux basique, dans lequel l'hydrolyse est abiotique, des essais d'hydrolyse enzymatique sont mis en place afin d'étudier l'accessibilité du PBS et du PLA à des enzymes spécifiques, en présence ou non d'additifs. Au préalable, lors de la mise en place des protocoles de dégradation enzymatique, des essais d'optimisation ont été réalisés afin d'identifier les facteurs (liés au milieu ou liés aux caractéristiques du matériau) influant sur la dégradabilité enzymatique des polymères étudiés (voir annexe A, page 249). Plusieurs constatations ont ainsi pu être faites :

- La lipase de *Pseudomonas cepacia* est spécifique au PBS, la protéinase K de *Tritirachium album* est spécifique au PLA ;
- La dégradation par la lipase est favorisée par une température plus élevée ;
- La **masse molaire initiale du PBS a peu d'influence** sur les résultats d'hydrolyse enzymatique ;
- Plus la concentration en protéinase K est élevée, plus la dégradation du PLA est importante dans les fenêtres de concentrations étudiées ;
- Le **PBS et le PLA sont d'autant plus dégradés que leur degré de cristallinité initial est faible** ;
- Pour autant, la dégradation enzymatique n'induit **pas d'augmentation du degré de cristallinité** importante dans le volume de l'échantillon, l'hydrolyse ayant lieu principalement en surface ;
- L'hydrolyse enzymatique impacte peu les masses molaires moyennes dans le volume des échantillons, car celle-ci se déroule en surface [241].

2.2.2.1 Mélanges PBS et lipase de Pseudomonas cepacia

Les résultats d'hydrolyse enzymatique par la lipase de *Pseudomonas cepacia* des mélanges de PBS extrudés à 160°C avec P-Cl et DES sont présentés en Figure 68.

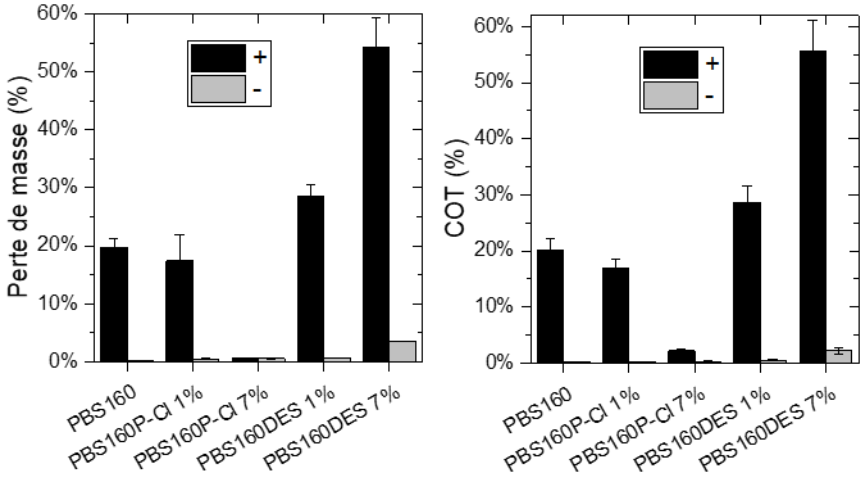


Figure 68 : Perte de masse et carbone organique total en solution de PBS160, PBS160P-Cl et PBS160DES après 4 jours dans une solution tampon phosphate à pH 6, 50°C, en présence (+) ou non (-) de lipase de Pseudomonas cepacia (0,9 mg/mL).

L'ajout de P-Cl à une teneur de 1% induit une diminution légère de perte de masse des échantillons PBS en présence de lipase. **A une teneur de 7%, l'activité enzymatique semble être totalement inhibée**. Il n'existe pas dans la littérature de travaux traitant de l'hydrolyse enzymatique de polymères contenant des liquides ioniques. En revanche, des travaux concernant l'influence de liquides ioniques en solution sur l'activité enzymatique ont été menés, notamment dans le cadre de l'hydrolyse de composés ligno-cellulosiques. Engel et al. (2010) ont évalué les effets de l'ajout de liquides ioniques à base d'imidazolium

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

sur l'efficacité de cellulases. Les LI testés induisent une diminution de l'activité de l'enzyme [328]. Cette baisse d'activité serait la conséquence d'une augmentation de viscosité, et de force ionique dans la solution tampon, et d'un changement de la polarité du solvant (les LI étant introduits en grande quantité). Ils ont montré également que la présence d'impuretés dans les LI avait une influence significative : les ions chlorures, qui constituent une impureté dans un liquide ionique utilisé comme solvant, peuvent avoir un effet inhibiteur sur l'activité de lipases [329]. La perte de masse des matériaux dans les essais témoins (sans enzyme) avec 7% de P-Cl étant très faible, seules des traces de P-Cl pourraient éventuellement se trouver dans le milieu. La quantité d'ions chlorures libérée est donc négligeable par rapport à la quantité déjà présente en solution en raison de l'utilisation de $MgCl_2$ comme tensioactif. Une explication plausible à l'absence de dégradation constatée serait alors l'hydrophilie de la formulation PBS160P-Cl 7% (angle de goutte moyen de 67° alors que les mélanges de la même série présentent des valeurs moyennes situées entre 80° et 90°, voir 2.1.3). En effet, les lipases sont particulièrement efficaces sur les interfaces hydrophile/hydrophobe [330].

Au contraire, l'ajout de DES à une teneur de 1% induit une légère augmentation de la perte de masse. A une teneur de 7%, la dégradation enzymatique est significativement plus importante. Tout comme pour les LI, il n'existe pas d'étude sur l'influence de petites quantités de solvants eutectiques sur l'activité enzymatique. Durand et al. (2013) ont étudié l'activité d'une lipase de *Candida antarctica* dans des mélanges DES/eau (100/0 à 80/20 % massique) et ont constaté que l'activité de la lipase était la plus importante pour le mélange contenant le plus d'eau en proportion [331]. Dans notre cas, la quantité de DES solubilisée est très faible. Le mélange PBS160 DES 7% présentant une perte de masse non négligeable sans enzyme (de l'ordre de 3,5%), il peut être supposé que le DES, hydrosoluble, ait migré dans la solution, donnant lieu à une surface spécifique plus importante, améliorant alors l'accessibilité aux enzymes.

Des clichés MEB (voir Figure 69 et Figure 70) sont acquis afin d'observer la surface des échantillons immergés 4 jours dans une solution tampon avec et sans lipase (témoins) :

- Les agrégats observés sur les échantillons témoins sont des résidus minéraux issus de la solution tampon ;
- Les échantillons témoins présentent une surface lisse, indiquant peu ou pas d'altération de la surface. En revanche, **les clichés des mélanges PBS160 P-Cl 7% (Figure 69e) et PBS DES 7% (Figure 70e) laissent apparaître des creux**, qui pourraient indiquer une perte d'additif ;
- Concernant les échantillons ayant été incubés en présence de lipase, **la migration du DES en dehors de la matrice est visible sur les échantillons PBS160 DES 7%** (Figure 70f et g), avec l'apparition de cratères, ce qui corrobore l'hypothèse de la fuite de l'additif en solution, donnant lieu à une meilleure accessibilité de la matrice polymère aux enzymes. Le mélange PBS160 P-Cl 7% présente une quantité importante de petits cratères (Figure 69f) ;
- L'hydrolyse enzymatique laissant apparaître les phases cristallines du PBS en surface, il est observé que leur aspect varie de façon significative en présence de P-Cl et de DES à une teneur de 1% (Figure 69d et Figure 70d), bien que les pertes de masse associées à la dégradation de ces échantillons soient similaires. Le pourcentage de cristallinité global (mesuré en DSC, voir Figure 71) évolue peu, ce qui est cohérent avec le fait que l'hydrolyse enzymatique se déroule principalement à la surface des échantillons. Il est possible que la différence de pertes de masses entre les deux formulations (de l'ordre de 10%) soit assez importante pour que les topographies observées après hydrolyse aient des aspects différents. Il se pourrait également que le profil

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

d'érosion diffère en fonction de la conformation des enzymes qui pourrait varier selon les additifs présents.

En Figure 71 sont présentées les masses molaires moyennes des échantillons après essais. Il est constaté, en accord avec la littérature et les essais préliminaires présentés en annexe A, que l'hydrolyse enzymatique n'a pas d'influence significative sur la masse molaire moyenne dans le volume de l'échantillon [172], [215]. En effet, le mélange PBS160 DES 7%, bien que présentant une perte de masse supérieure à 50%, ne voit pas sa masse molaire moyenne évoluer.

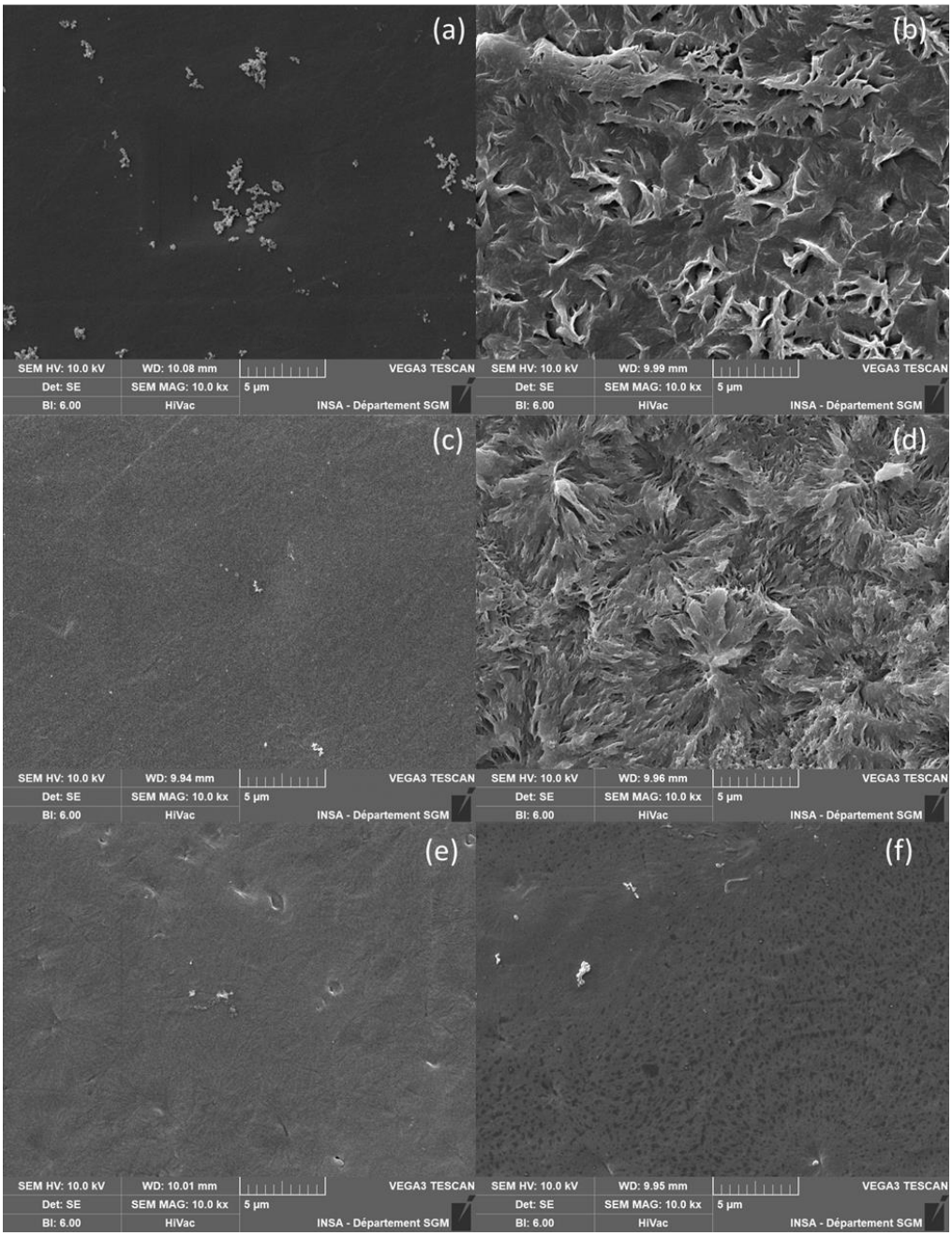


Figure 69 : Surface observée au MEB de PBS160 sans (a) et avec (b) présence de lipase après 4 jours d'immersion à pH 6 et 50°C, surface de PBS160P-Cl 1% sans (c) et avec (d) présence de lipase, et PBS160P-Cl 7% sans (e) et avec (f) lipase.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

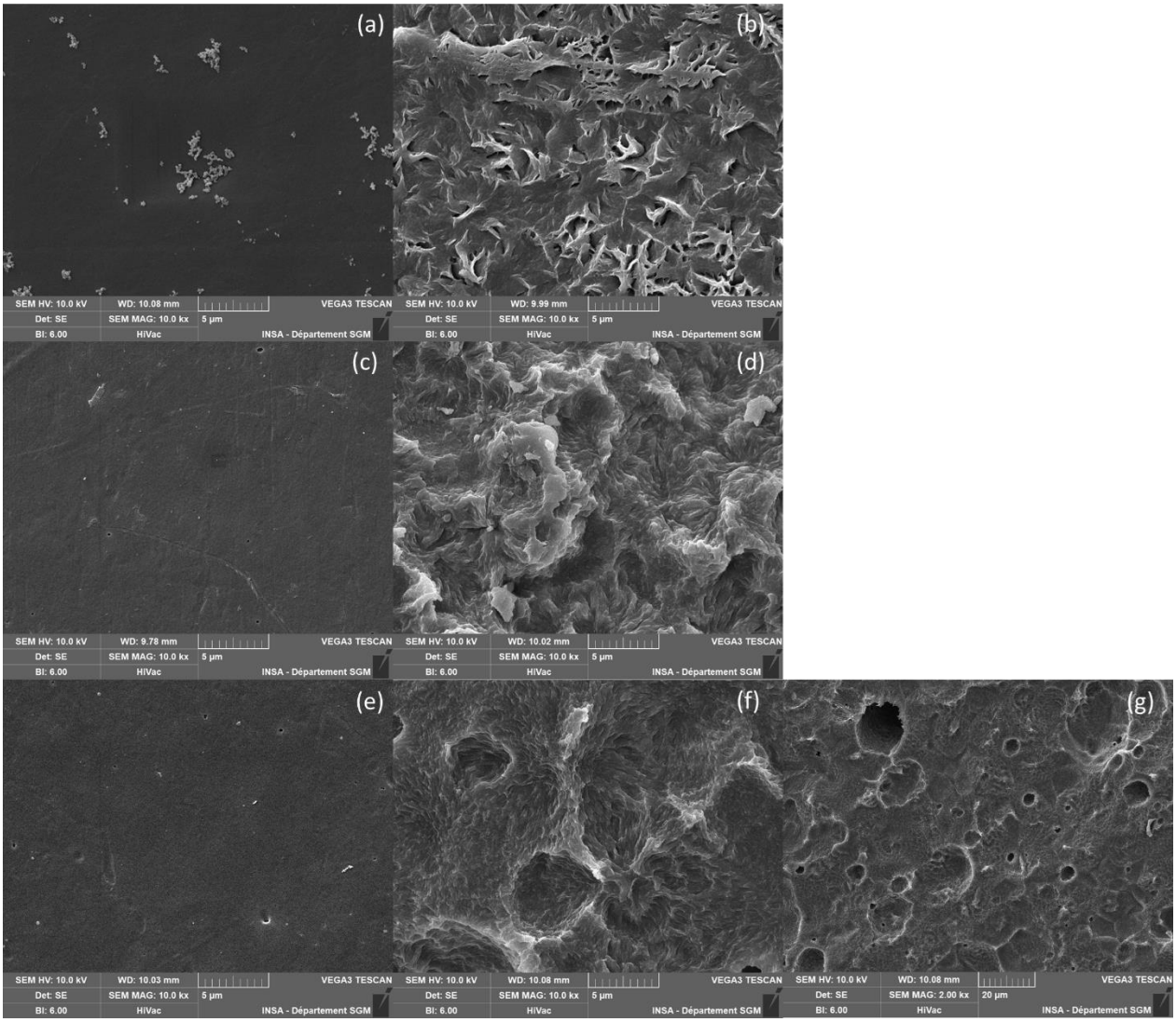


Figure 70 : Surface observée au MEB de PBS160 sans (a) et avec (b) présence de lipase après 4 jours d'immersion à pH 6 et 50°C, surface de PBS160DES 1% sans (c) et avec (d) présence de lipase, et PBS160DES 7% sans (e) et avec (f,g) lipase.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

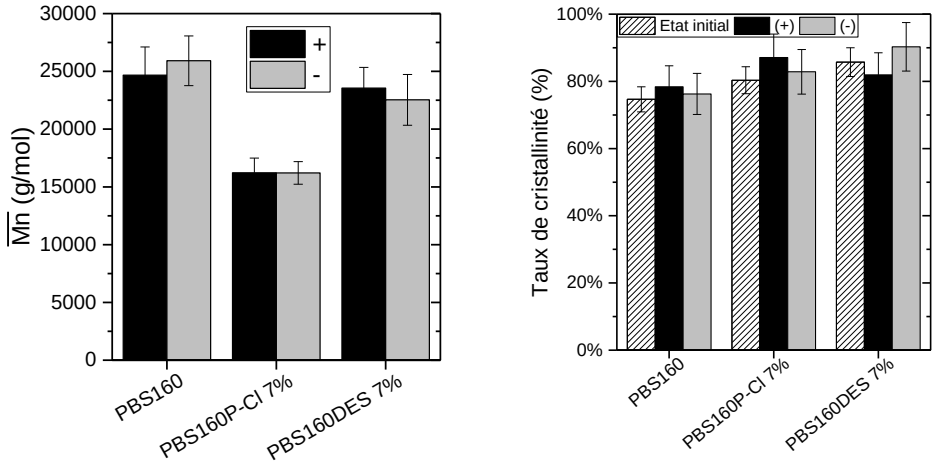


Figure 71 : Masses molaires en nombre de PBS, PBS160P-Cl 7% et PBS160DES 7% après essais de dégradation enzymatique (+), et témoins (-), déterminées en RMN du proton dans du $CDCl_3$, et taux de cristallinité mesuré en DSC.

2.2.2.2 Mélanges PLA et protéinase K

De façon similaire aux essais menés sur la lipase de *Ps. cepacia*, la protéinase K de *Tritirachium album* est utilisée dans le but d'étudier l'hydrolyse enzymatique du PLA. Les résultats sur mélanges PLA extrudés avec P-Cl et DES sont présentés en Figure 72.

L'ajout de P-Cl à des teneurs de 1% et 7% induit une diminution légère de perte de masse des échantillons PLA en présence d'enzymes. Le P-Cl n'inhibe pas pour autant l'activité enzymatique de la protéinase K, ce qui était le cas lors de la dégradation du PBS par la lipase de *Ps. cepacia* (voir partie précédente). Les mélanges de PLA présentent des valeurs d'hydrophobie de surface similaires à l'état initial (voir 2.1.3), ce qui est potentiellement le facteur prédominant influant sur l'affinité enzyme/substrat dans le cas de l'hydrolyse du PBS par la lipase.

Bien que la perte de masse globale soit moins élevée avec 1% de P-Cl par rapport au PLA seul, les clichés MEB (Figure 75) montrent des phases cristallines très marquées, alors que les mélanges avec 1% de DES et 7% de P-Cl présentent un surface plus lisse. Tous les échantillons sont pourtant quasiment amorphes à l'état initial (voir 2.1.4.3). La température d'essai (37°C) n'est pas propice à la cristallisation du PLA (voir taux de cristallinité des témoins en Figure 73). Il est possible que des phases cristallines soient présentes localement en surface [332].

L'ajout de DES à une teneur de 1% induit une légère diminution de la perte de masse. En revanche, à une teneur de 7%, la dégradation enzymatique est significativement plus importante (70% du carbone en solution, avec impossibilité de récupérer et de peser les échantillons après essai, contre moins de 20% dans le cas du PLA après dégradation enzymatique). Les clichés MEB de la surface des échantillons témoins (sans enzyme), montrent des cratères avec DES 1%, qui sont plus nombreux avec DES 7%, ce qui indique que la surface accessible dans le cas du mélange PLA190DES 7% est susceptible d'être plus importante, après migration d'une partie de l'additif en dehors de l'échantillon (Figure 74). La perte de masse des films témoins est néanmoins très faible sans enzyme. Les spectres RMN des mélanges PLA190DES (Figure 77) ne permettent pas d'observer de diminution du pic de DES (entouré en vert à 3,7 ppm), au sein des mélanges, entre l'état initial et les échantillons témoins, immergés sans enzyme durant 4 jours. Par conséquent, si une migration de DES dans le milieu a lieu, alors c'est un phénomène local (en surface). Les

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

pics associés aux oligomères de PLA, observés dans les mélanges PLA190 seul et PLA190DES 1% (5,0 ppm), ne montrent pas de diminution significative après hydrolyse enzymatique et immersion sans enzyme (essais témoins). Ils ne sont pas observés sur les spectres des mélanges avec 7% de DES. Dans le cas de l'hydrolyse basique à 58°C, ces pics disparaissent après essai (voir 2.2.1). Ainsi, 4 jours d'immersion à 37°C, et pH 8 ne suffisent pas à ce que les oligomères de PLA migrent en solution.

Les spectres RMN des échantillons avec P-Cl (Figure 76) ne permettent pas d'observer une éventuelle perte de P-Cl vers le milieu. En effet, les pics associés au P-Cl, apparaissant à 2,4 ppm, 1,4 ppm et 0,8 ppm (entourés en vert), changent peu d'aspect entre l'état initial et après hydrolyse enzymatique ou simple immersion (témoin). Contrairement aux mélanges avec DES, la disparition des pics associés aux petits oligomères de PLA (à 5,0 ppm et 1,6 ppm) est observée pour les mélanges PLA190P-Cl 1% et 7%. Mais cette disparition est constatée aussi bien dans le cas des témoins que dans le cas des échantillons ayant subi l'hydrolyse enzymatique.

Comme observé lors des études préliminaires (voir annexe A) et dans le cas de l'hydrolyse enzymatique du PBS par la lipase (section 2.2.2.1), les masses molaires moyennes mesurées après essai (Figure 72c) ne diminuent pas, car les mécanismes d'hydrolyse enzymatique ont lieu en surface. Toutefois, une augmentation est constatée, en comparaison avec les échantillons témoins, dans le cas des mélanges avec P-Cl. Il pourrait s'agir de la disparition de petites chaînes, qui induit une augmentation de la masse molaire moyenne globale, ou bien d'une certaine hétérogénéité des échantillons utilisés.

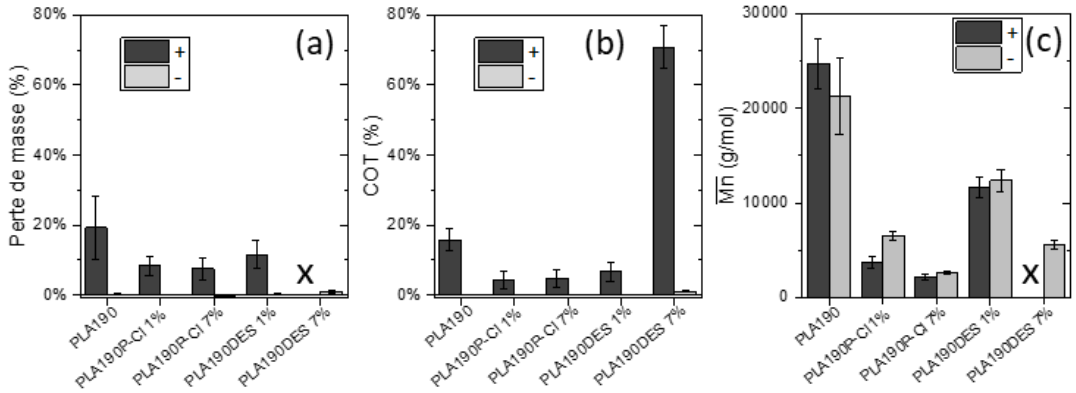


Figure 72 : Perte de masse (a), carbone total dans le milieu (b), et masses molaires moyennes déterminée en RMN du proton (c) de PLA, PLA190P-Cl et PL190DES après 4 jours dans une solution tampon phosphate à pH 8, 37°C, en présence (+) ou non (-) de protéinase K. x :valeur non mesurable.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

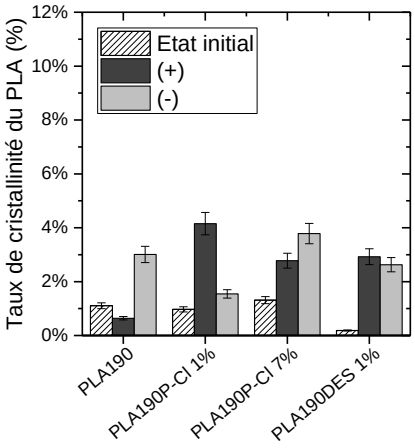


Figure 73 : Taux ce cristallinité du PLA déterminé en DSC, à l'état initial, après hydrolyse enzymatique par la protéinase K (+), et en absence d'enzyme (-).

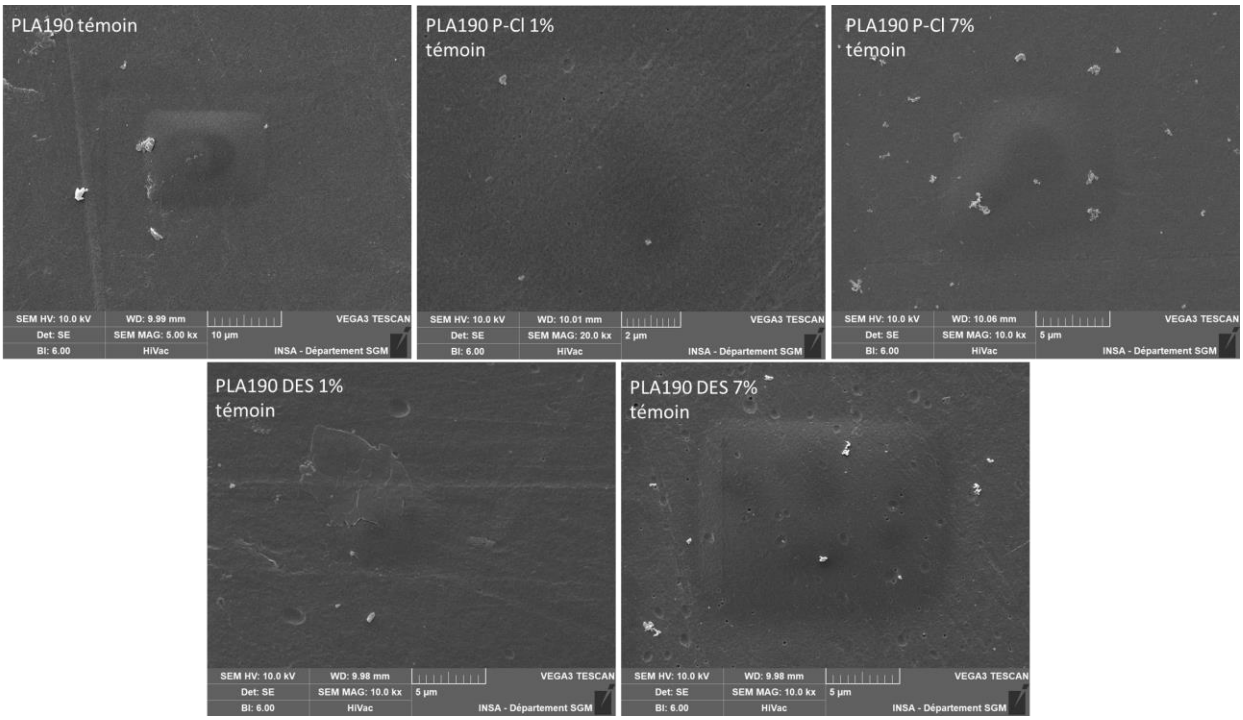


Figure 74 : Surface d'échantillons témoins de PLA190 avec P-Cl et DES après 4 jours en solution tampon phosphate pH 8 à 37°C sans enzyme.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

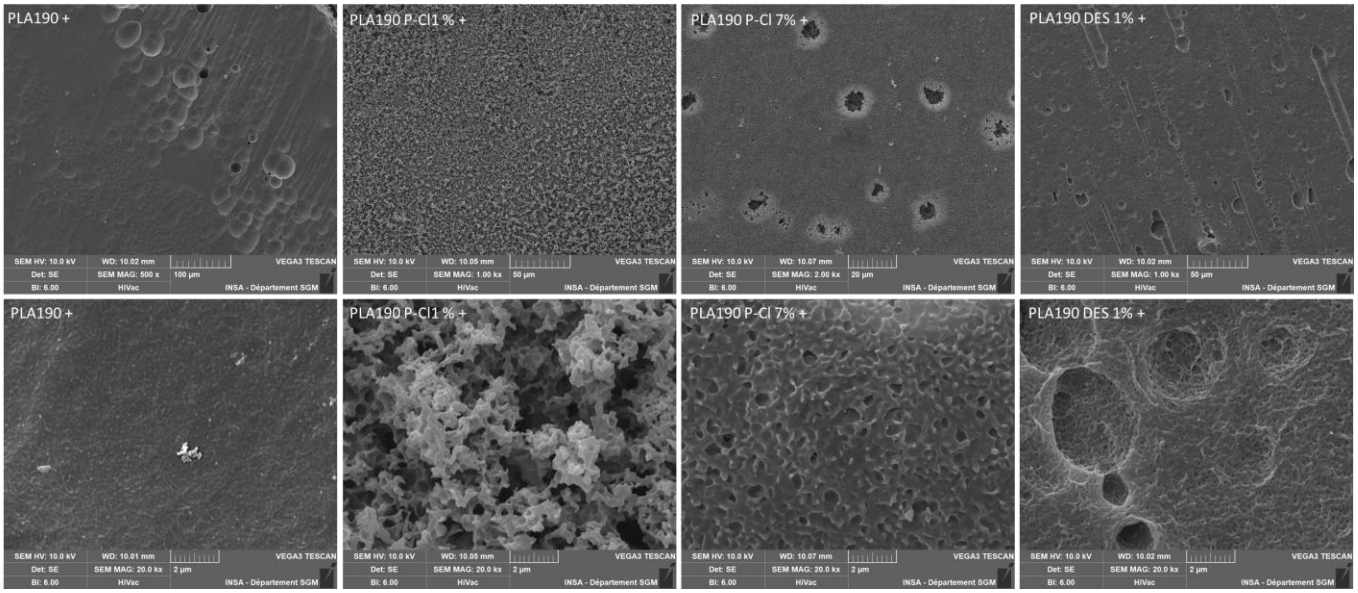


Figure 75 : Surfaces d'échantillons de PLA190 avec P-Cl et DES après 4 jours en solution enzymatique de protéinase K, à faible et forts grossissements.

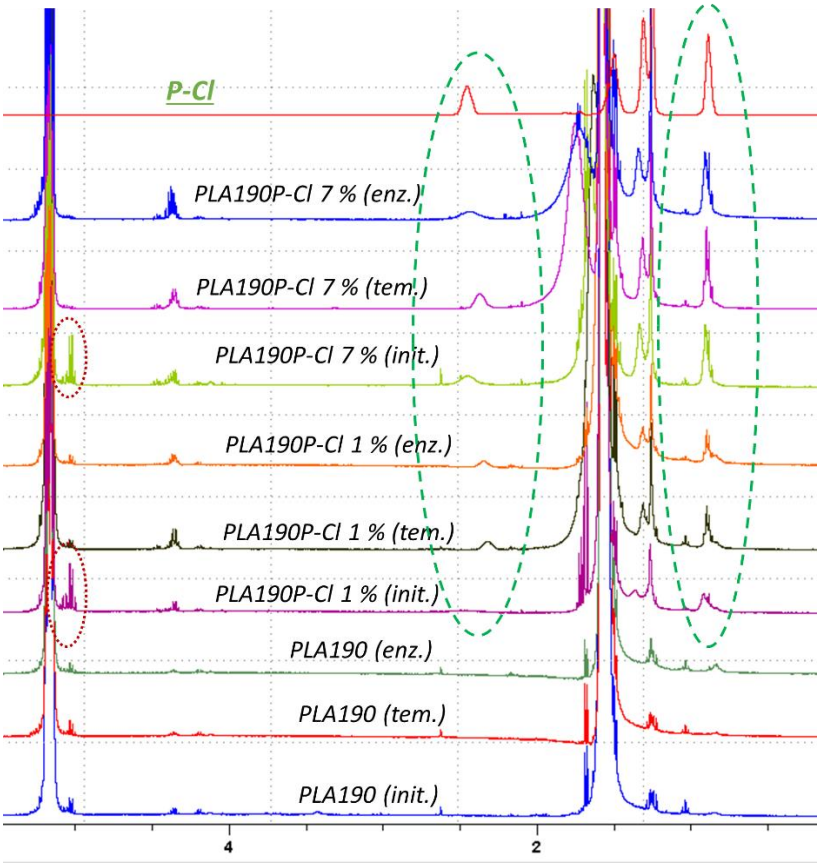


Figure 76 : Spectres RMN du proton (dans le $CDCl_3$) de mélanges modèles PLA190 avec P-Cl, à l'état initial (init.), après hydrolyse enzymatique par la protéinase K, 4 jours, pH 8, 37°C (enz.), et témoins immergés sans enzyme (tem.). Pics associés au P-Cl entourés en vert, pics associés aux oligomères de PLA entourés en rouge.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

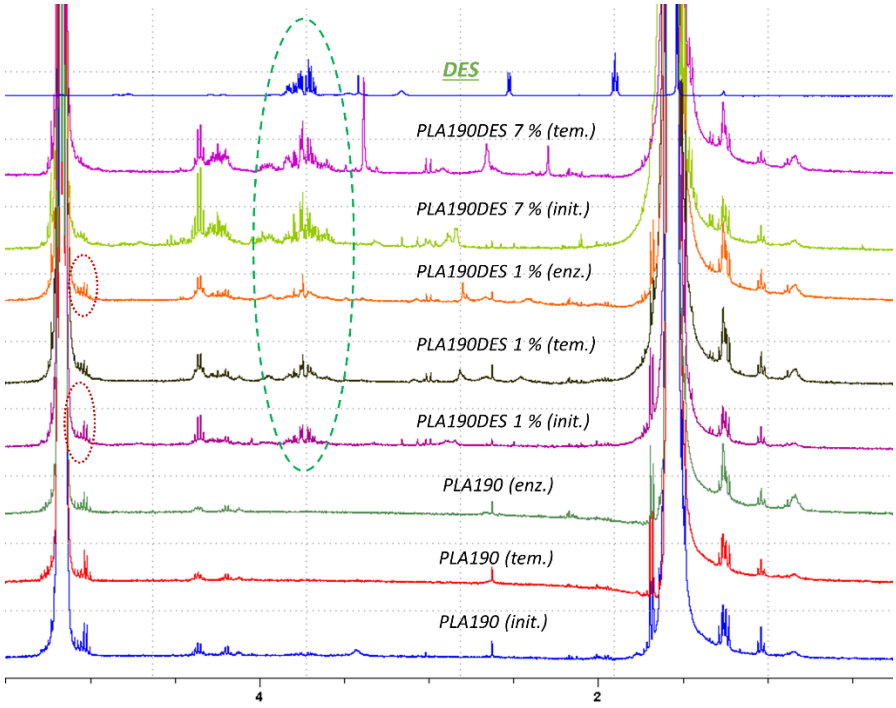


Figure 77 : Spectres RMN du proton (dans le $CDCl_3$) de mélanges modèles PLA190 avec DES, à l'état initial (init.), après hydrolyse enzymatique par la protéinase K, 4 jours, pH 8, 37°C (enz.), et témoins immergés sans enzyme (tem.). Pics associés au DES entourés en vert, pics associés aux oligomères de PLA entourés en rouge. L'échantillon de PLA190DES 7% n'a pas pu être récupéré après hydrolyse enzymatique.

2.2.3 Conclusion

Deux essais d'hydrolyse ont été mis en place :

- Un essai d'hydrolyse abiotique en conditions basiques, dont les résultats semblent être liés à la masse molaire moyenne initiale des échantillons étudiés. Les coupures de chaînes ont lieu dans tout le volume de l'échantillon, ce qui se traduit par une diminution de la masse molaire moyenne globale. Les pertes de masse sont expliquées par la perte d'additifs en solution et d'oligomères solubles lorsque la masse molaire des chaînes est faible ;
- Un essai d'hydrolyse enzymatique, à l'aide d'enzymes spécifiques aux polymères étudiés, dont les facteurs d'influence sont plus complexes. En effet, l'hydrolysabilité enzymatique dépend peu de la masse molaire moyenne initiale, mais plutôt de l'affinité avec la surface de l'échantillon. Ainsi, il a été observé que le liquide ionique P-Cl a un effet inhibiteur sur la lipase de *Pseudomonas cepacia*, et la protéinase K dans une moindre mesure, alors que le DES favorise l'hydrolyse enzymatique, supposément en migrant hors de l'échantillon, ce qui « libère » des surfaces accessibles aux enzymes. Or, ces résultats ne peuvent pas être prédits seulement à l'aide de l'étude des caractéristiques initiales des échantillons.

Cette étude préliminaire permet donc d'observer l'effet de l'ajout d'un liquide ionique et d'un solvant eutectique sur l'hydrolyse de PBS et de PLA. Il en résulte que :

- Du fait de la dégradation à l'état fondu du PBS et du PLA, catalysée par l'ajout de P-Cl et de DES, les échantillons sont susceptibles d'être rapidement dégradés (pertes de masse importantes en raison d'une perte d'oligomères) lors de l'hydrolyse abiotique ;

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Lorsque la teneur en DES est importante (7% massique), une certaine proportion migre en dehors de la matrice polymère en milieu aqueux, et ce de façon plus prononcée dans le cas des mélanges avec le PBS, ce qui augmente la surface spécifique, se traduisant par une hydrolyse enzymatique plus importante ;
- L'hydrolyse enzymatique dépend peu de la masse molaire initiale, mais plutôt de l'affinité avec la surface du substrat. Ainsi, la présence de liquide ionique P-Cl n'améliore pas, voire inhibe l'activité enzymatique, alors que les échantillons en contenant ont une masse molaire initiale significativement diminuée à l'état initial.

Les mélanges complexes (à trois composés), étudiés dans les sections suivantes, contiennent seulement 1% d'additif (liquide ionique ou solvant eutectique). Dans le cas des mélanges PBS160 (utilisés pour comparaison avec la série PBS/lignine), bien que les masses molaires initiales du PBS soient plus faibles en présence d'additif à 1%, les propriétés d'hydrophobie, thermiques, et d'hydrolysabilité restent similaires. En revanche, dans le cas des mélanges extrudés à 190°C (série PBS/PLA), en présence de P-Cl, la diminution de Tg du PLA peut être observée dès 1%. En outre, ce mélange se fragmente de façon importante lors de l'essai d'hydrolyse en milieu basique.

Ainsi, dans les sections suivantes, il s'agira, entre autres, d'évaluer si les tendances observées sur des échantillons modèles, et en conditions simples (hydrolyse basique et enzymatique), sont cohérentes avec les tendances observées avec des échantillons complexes, en milieux complexes.

Tableau 33 : Résultats d'hydrolyse de formulations modèles à base de PBS160.

Formulation	Diminution de propriété significative à l'état initial	Hydrolyse basique (1 sem. 58°C, pH 12) – perte de masse (%)	Hydrolyse enzymatique (4 jours, 50°C, pH 6) – perte de masse (%)
PBS160	-	2,00 ± 0,03	19,8 ± 1,5
PBS160P-Cl 1%	$\overline{Mn}$ ↘	2,59 ± 0,09	17,4 ± 4,4
PBS160P-Cl 7%	**$\overline{Mn}$ ↘** **Hydrophobie ↘**	**14,41 ± 0,04**	0,6 ± 0,1
PBS160DES 1%	$\overline{Mn}$ ↘	2,66 ± 0,20	28,6 ± 1,8
PBS160DES 7%	$\overline{Mn}$ ↘	4,72 ± 0,72	**54,3 ± 5,1**

Tableau 34 : Résultats de d'hydrolyse des formulations modèles à base de PLA160.

Formulation	Diminution de propriété significative à l'état initial	Hydrolyse basique (1 sem. 58°C, pH 12) – perte de masse (%)	Hydrolyse enzymatique (4 jours, 37°C, pH 8) – perte de masse (%)
PLA190	-	2,46 ± 0,07	19,2 ± 9,0
PLA190P-Cl 1%	$\overline{Mn}$ ↘ Tg ↘	**x**	8,3 ± 2,8
PLA190P-Cl 7%	**$\overline{Mn}$ ↘** **Tg ↘**	**x**	7,7 ± 3,0
PLA190DES 1%	$\overline{Mn}$ ↘	2,58 ± 0,23	11,6 ± 4,1
PLA190DES 7%	**$\overline{Mn}$ ↘** **Tg ↘**	**25,11 ± 4,69**	**x (>70,8%)**

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3 MÉLANGES PBS/LIGNINE

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux biodégradables filmables, compostables en conditions industrielles, une série de formulations à base de PBS a été étudiée. Afin de compatibiliser le PBS et la lignine (amélioration de l'allongement à la rupture), deux liquides ioniques et un solvant eutectique ont été choisis et ajoutés à hauteur de 1% en masse.

*Tableau 35 : Formulations de la série PBS/lignine. *données issues de travaux préliminaires sur éprouvette de traction.*

Nom formulation	Proportions massiques	Epaisseur films (µm)	Angle de contact (°)	Module d'Young* (MPa)	Allongement à la rupture* (%)
PBS	-	216 ± 7	89 ± 7	313 ± 33	358 ± 35
PBS/lign	90/10	209 ± 10	89 ± 6	347 ± 30	239 ± 77
PBS/lign/P-Cl	90/10/1	201 ± 6	87 ± 4	323 ± 28	346 ± 43
PBS/lign/A-M	90/10/1	213 ± 7	87 ± 4	352 ± 38	339 ± 25
PBS/lign/DES	90/10/1	201 ± 6	86 ± 6	328 ± 38	335 ± 36

3.1 CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT INITIAL

3.1.1 Masses molaires moyennes initiales

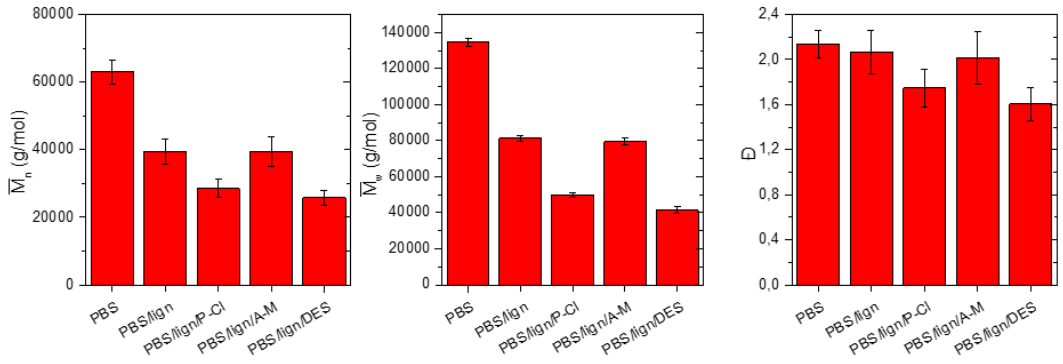


Figure 78 : Masses molaires initiales déterminées en SEC ($CHCl_3$) d'échantillons de la série PBS/lignine.

La masse molaire moyenne du PBS est plus faible en présence de lignine (Figure 78). La lignine pourrait induire une dégradation du PBS durant la mise en œuvre et/ou inhiber le phénomène de polymérisation du PBS à l'état fondu. L'ajout de liquide ionique ammonium A-M (1% massique) dans le mélange PBS/lignine n'induit pas de modification de la masse molaire moyenne. En revanche, l'ajout de P-Cl et de DES cause une diminution des masses molaires moyennes, probablement due à des dégradations thermiques catalysées par ces deux additifs (comme observé dans le cas des formulations modèles, voir 2.1.2.1, page 101).

3.1.2 Caractéristiques thermiques

Les caractéristiques thermiques des mélanges PBS/lignine, mesurées en DSC, sont indiquées dans le Tableau 36. L'ajout de lignine dans le PBS induit une augmentation de 4,8°C de sa température de cristallisation (mesurée lors de la rampe de refroidissement), ainsi qu'une hausse légère des enthalpies de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

fusion et de cristallisation, suggérant un rôle d'agent de nucléation joué par la lignine. Avec ajout de liquide ionique A-M, au contraire la température de cristallisation diminue légèrement. Avec P-Cl et DES, la diminution est plus prononcée. Comme observé en partie 2.1.4.1, ces deux additifs induisent une diminution de Tc, attribuée aux interactions avec les chaînes polymères ralentissant la cinétique de cristallisation [163].

Les taux de cristallinité du PBS, calculés à partir des mesures d'enthalpies, ne varient pas de façon significative en présence d'additif.

Tableau 36 : Températures de fusion (Tm) et de cristallisation (Tc), et pourcentages de cristallinité associés (%X) du PBS dans les mélanges PBS/lignine.

Formulation	Tm1 (°C)	Tc (°C)	Tm2 (°C)	%Xm1	%Xc	%Xm2
PBS	113,0	82,1	112,5	55 ± 3	59 ± 3	49 ± 3
PBS/lign	113,3	86,9	113,2	59 ± 3	66 ± 4	56 ± 3
PBS/lign/P-Cl	113,6	**77,9**	113,9	61 ± 4	61 ± 4	56 ± 3
PBS/lign/A-M	113,6	81,8	113,5	58 ± 3	64 ± 4	56 ± 3
PBS/lign/DES	113,5	**77,8**	113,9	61 ± 4	62 ± 4	57 ± 3

3.1.3 Morphologie (MEB)

La morphologie des films a été étudiée en fracturant des films dans de l'azote liquide, puis en observant la tranche au microscope électronique à balayage.

Les clichés MEB des mélanges PBS/lignine à grossissement x10 000 (Figure 79a) montrent une surface vallonnée. Cette topologie peut être due à la proportion importante de phases cristallines (le taux de cristallinité du PBS étant de l'ordre de 60 % à l'état initial). La surface observée dans le cas du mélange PBS/lignine/P-Cl est similaire (Figure 79b). La lignine kraft ayant une solubilité importante dans d'autres liquides ioniques à base de phosphonium [333], il peut être supposé que le P-Cl se trouve dans les phases de lignine. En revanche, avec A-M, des phases sphériques de l'ordre de 1 µm de diamètre, ainsi que des cratères de dimensions similaires, sont observés (Figure 79c). L'A-M pourrait donc être peu ou non miscible avec le PBS et la lignine, expliquant son effet peu important sur la masse molaire et les propriétés thermiques des mélanges PBS/lignine. Avec DES, des cristaux d'environ 1 µm sont observés (Figure 79d). Ils pourraient résulter de la cristallisation du chlorure de choline, contenu dans le DES. En effet, lorsque le glycérol et le chlorure de choline ne sont pas mélangés, ce dernier est à l'état solide.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

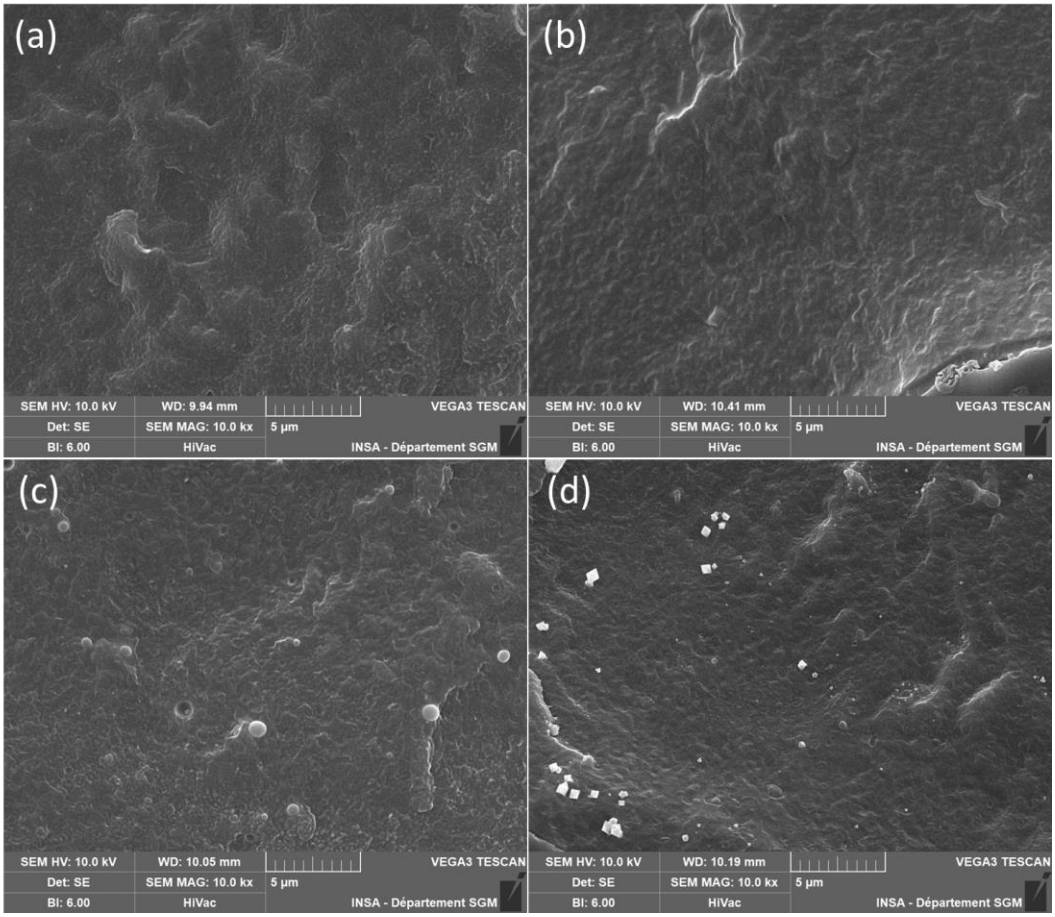


Figure 79 : Clichés MEB de la tranche d'échantillons de série PBS/lignine (a) PBS/lign, (b) PBS/lign/P-Cl, (c) PBS/lign/A-M, (d) PBS/lign/DES.

3.1.4 Conclusions sur les caractéristiques initiales des échantillons PBS/lignine

L'ajout de lignine dans une matrice PBS induit une masse molaire moyenne plus faible après mise en œuvre, qui pourrait être une conséquence de dégradation et/ou d'inhibition de réactions de polymérisation/ramification ayant lieu aux températures de travail. La lignine semble avoir un léger rôle d'agent de nucléation, induisant un taux de cristallinité du PBS légèrement plus élevé.

Comme vu précédemment dans le cas des formulations modèles, l'ajout de P-Cl et de DES catalyse la dégradation thermique au cours de la mise en œuvre, ce qui s'observe par des masses molaires moyennes plus faibles. Des températures de cristallisation plus faibles sont observées pour ces mélanges. L'ajout de liquide ionique A-M implique peu de modifications observables des mélanges PBS/lignine. Les clichés MEB permettent de suggérer que ce LI est peu ou non miscible avec le PBS et la lignine. L'hydrophobie de surface de tous les échantillons est similaire.

Ainsi, mis à part la plus faible masse molaire moyenne observée pour les mélanges avec P-Cl et DES, les formulations étudiées ont des propriétés initiales très proches. Au vu des résultats préliminaires sur formulations modèles (PBS160), peu de différences significatives sont attendues au cours des essais de dégradation des mélanges PBS/lignine.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2 ESSAIS DE DÉGRADATION

Après avoir été caractérisés à l'état initial, les échantillons sont soumis à des essais de dégradation. Afin d'évaluer l'accessibilité enzymatique du PBS, des essais d'hydrolyse enzymatique sont réalisés à l'aide de la lipase de *Pseudomonas cepacia*. Ensuite, des essais en milieux aqueux (boues d'épuration, conditions mésophiles 25-35°C) sont effectués afin de caractériser la biodégradabilité aérobie et anaérobie des films. Enfin, des essais de désintégration scénarisés sont mis en place, en conditions d'enfouissement dans un sol à température ambiante et un compost à 58°C, la compostabilité industrielle étant envisagée pour cette série de formulations.

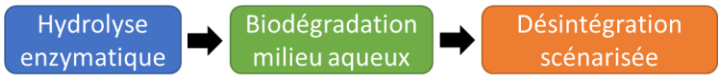


Figure 80 : Types d'essais de dégradation effectués.

3.2.1 Essai de d'hydrolyse enzymatique

Des essais d'hydrolyse enzymatique du PBS avec la lipase de *Pseudomonas cepacia* sont effectués afin d'évaluer l'accessibilité à la lipase du PBS au sein du mélange. Les résultats de perte de masse et de carbone total après 4 jours d'essais sont présentés en Figure 81. Bien que les mélanges PBS/lign ne contiennent que 10% de lignine, l'hydrolyse enzymatique du PBS est significativement réduite en présence de lignine. Celle-ci limite donc probablement l'accessibilité au PBS en surface. L'ajout de P-Cl implique une hydrolyse moins importante. Comme vu précédemment dans le cadre des formulations modèles, ce liquide ionique peut inhiber l'activité enzymatique (voir 2.2.2.1). Ces mélanges présentent toutefois des valeurs d'hydrophobie de surface similaires. Or, l'inhibition de l'hydrolyse enzymatique avait été attribuée à la surface hydrophile du mélange avec P-Cl. Cette hypothèse pourrait donc être erronée.

L'ajout de DES qui, dans les essais préliminaires, améliorait l'accessibilité enzymatique, induit ici une légère diminution de la perte de masse. Cet effet avait été attribué à la fuite de l'additif, libérant des surfaces accessibles. Les témoins négatifs de PBS/lign/DES présentent une perte de masse moyenne de 2,5% (contre 1% sans DES), ce qui pourrait témoigner d'une éventuelle migration de DES, de lignine, et/ou d'oligomères solubles générés par la thermodégradation catalysée par les additifs au cours de la mise en œuvre. Ici, cet effet ne semble pas permettre la libération de surface accessible aux lipases. L'ajout de liquide ionique A-M n'induit pas de différence en comparaison avec le mélange PBS/lign sans additif.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

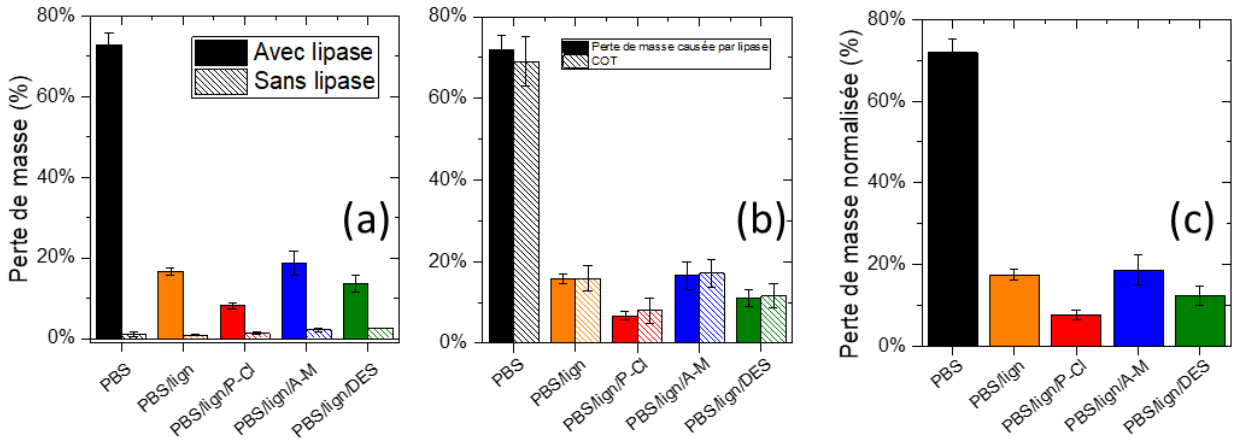


Figure 81 : Essais de dégradation enzymatique par une lipase de ps cepacia de mélanges PBS/lignine, à 50°C, pH 6, 4 jours. (a) pertes de masse brutes (b) pertes de masse et pourcentage de carbone dans le milieu après soustraction des valeurs des témoins sans enzyme, (c) pertes de masse normalisées par rapport à la teneur en PBS au sein des mélanges.

3.2.2 Essais de biodégradation (boues de station d'épuration)

La biodégradabilité intrinsèque des échantillons est mesurée en conditions aérobies et anaérobies, en utilisant des *inocula,* aérobie ou anaérobie (boues de station d'épuration).

3.2.2.1 Conditions aérobies 25°C sous agitation

Un premier essai en conditions aérobies est effectué sous agitation.

3.2.2.1.1 Activité des boues

Dans un premier temps, l'activité des boues est mesurée à l'aide de témoins positifs, avec l'usage d'un substrat organique (cellulose). Les résultats sont illustrés en Figure 82. La cellulose présente un taux de bioconversion de 86% après 90 jours d'incubation,

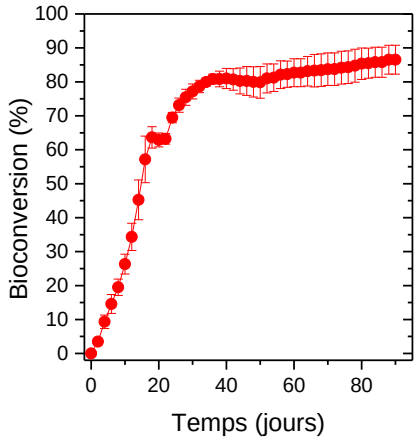


Figure 82 : Taux de bioconversion de la cellulose en conditions aérobies, 25°C.

3.2.2.1.2 Biodégradabilité aérobie des produits seuls

Les résultats de bioconversion au cours du temps des produits seuls (PBS, PLA, lignine, P-Cl, A-M, DES) sont tout d'abord étudiés et montrés en Figure 83.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Le **PBS et le PLA**, sous forme de films, **ne sont pas biodégradés** au cours de 90 jours d'incubation en conditions aérobies à 25°C dans le milieu étudié. Il a déjà été observé dans la littérature que le PLA n'est pas biodégradable en conditions aérobies à 25°C [136]. Le PBS se dégrade également peu en conditions mésophiles [98] ;
- La lignine est faiblement biodégradable (8% de bioconversion en 90 jours) ;
- Le **P-Cl inhibe l'activité des micro-organismes**, donnant lieu à une consommation d'oxygène inférieure à celle des boues sans échantillon. Ce résultat était attendu car le P-Cl présente une certaine toxicité pour les micro-organismes [301] ;
- Le **DES** est aisément et **rapidement biodégradable**, ce qui confirme les données de la littérature [298]–[300].
- Les 3 échantillons de liquide ionique A-M présentent des comportements différents. L'un d'entre eux atteint 35% de bioconversion au bout de 90 jours. Il est alors suggéré que la population microbienne de la boue aérobie s'adapte à la présence de ce liquide ionique et semble capable de le dégrader à long terme.

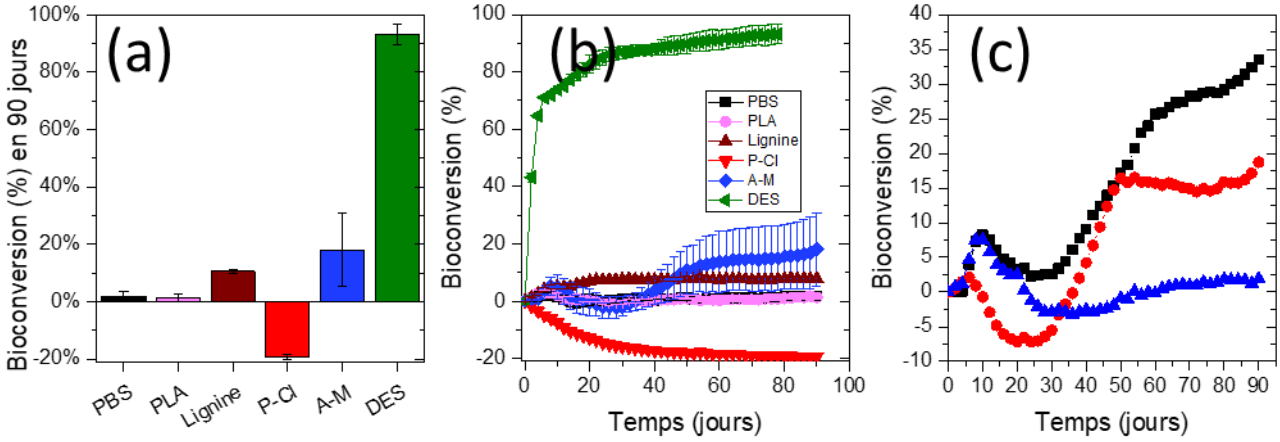


Figure 83 : Taux de bioconversion du PBS, du PLA, de la lignine, du P-Cl, du A-M et du DES en conditions aérobies, 25°C (a) après 90 jours d'incubation ; (b) au cours du temps ; (c) courbes des 3 bouteilles de A-M.

3.2.2.1.3 Série PBS/lignine

Les résultats des essais de biodégradation à 25°C en conditions aérobies sur les mélanges PBS/lignine sont reportés en Figure 84. La visualisation des courbes de bioconversion au cours du temps (Figure 84a) montre que **les formulations étudiées sont peu assimilées**. Les pourcentages de bioconversion atteints en 90 jours (Figure 84b) indiquent que les mélanges PBS/lignine/P-Cl et PBS/lignine/A-M sont partiellement biodégradés. Toutefois, les pourcentages atteints (2,5% et 3,5% respectivement) restent très faibles. Par ailleurs, nous observons que le **P-Cl ne semble plus inhiber l'activité microbienne, et ce probablement en raison d'une quantité introduite plus faible** que lorsqu'il est étudié seul (1% de la masse totale d'échantillon).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

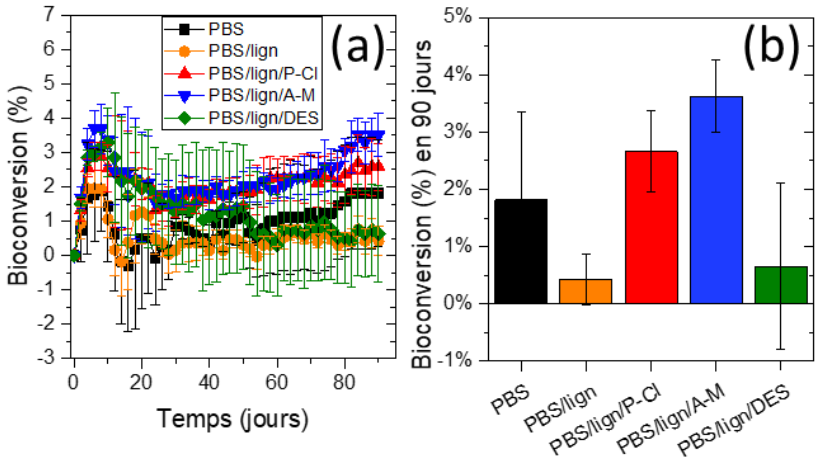


Figure 84 : Taux de bioconversion des mélanges PBS/lignine avec P-Cl, A-M et DES en conditions aérobies, 25°C (a) au cours du temps ; (b) après 90 jours d'incubation.

3.2.2.2 Conditions aérobies 35°C sans agitation

Après avoir constaté les très faibles pourcentages de bioconversion obtenus à 25°C, une nouvelle série d'essais à une température de 35°C est réalisée. De plus, l'agitation mécanique au sein des bouteilles causant une érosion des échantillons sur les coins, les essais de biodégradation à 35°C ont été réalisés sans agitation.

3.2.2.2.1 Activité des boues

L'activité des boues utilisées à 35°C est mesurée à l'aide de témoins positifs (glucose, cellulose), et est visible en Figure 85. Le glucose atteint rapidement un pourcentage de bioconversion élevé. En revanche, la cinétique de conversion de la cellulose est plutôt lente. Après 90 jours, la biodégradation n'est pas terminée (plateau non atteint). L'activité des boues utilisées semble être relativement faible, en comparaison avec les boues utilisées dans les essais à 25°C.

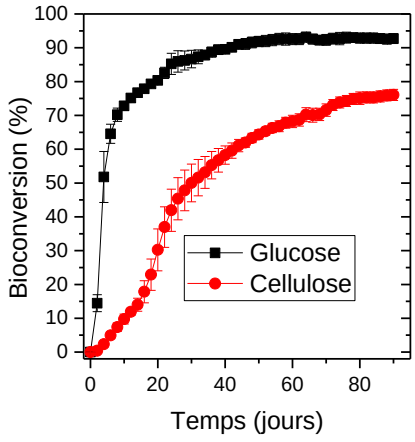


Figure 85 : Taux de bioconversion du glucose et de la cellulose en conditions aérobies à 35°C, sans agitation.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.2.2.2 Série PBS/lignine

Les résultats des essais de biodégradation à 35°C en conditions aérobies sur les mélanges PBS/lignine sont reportés en Figure 86. Le PBS, ainsi que les mélanges PBS/lign, PBS/lign/A-M et PBS/lign/DES atteignent de faibles pourcentages de bioconversion après 90 jours d'incubation (Figure 86d). Le mélange avec DES atteint un pourcentage de bioconversion de 4%, le mélange PBS/lignine sans additif atteint 2%. Toutefois, il est impossible de savoir quel composé organique (PBS, lignine, ou DES) est préférentiellement dégradé par les microorganismes. 35°C n'est pas une température suffisante pour observer une biodégradation importante des mélanges PBS/lignine.

Concernant le PBS/lign/P-Cl, sur trois échantillons, deux donnent lieu à une très faible dégradation, tandis que le dernier atteint 15% de bioconversion en fin de manipulation. Au vu du manque de répétabilité, il est difficile de conclure. Cela dit, comme vu précédemment, le P-Cl ne semble plus inhiber l'activité microbienne.

La visualisation des taux de bioconversion par rapport aux pertes de masse au bout de 90 jours des échantillons (Figure 87) permet d'observer une corrélation entre ces deux paramètres de suivi : plus la perte de masse est importante, plus le taux de bioconversion l'est également. Il est toutefois impossible de distinguer totalement les mécanismes abiotiques des mécanismes biotiques lors des essais de biodégradation (disposer de témoins en milieu stérile ne garantirait pas les mêmes conditions physico-chimiques). En effet, il serait possible que les microorganismes assimilent seulement les produits de dégradation issus de l'hydrolyse abiotique. Cependant, les disparités au sein de mêmes formulations (par exemple le mélange PBS/lign/P-Cl, où un échantillon sur les trois atteint un taux de bioconversion de 15% et une perte de masse de 23%, alors que les deux autres échantillons sont peu dégradés, permettent de suggérer que les microorganismes sont en grande partie responsables des dégradations observées.

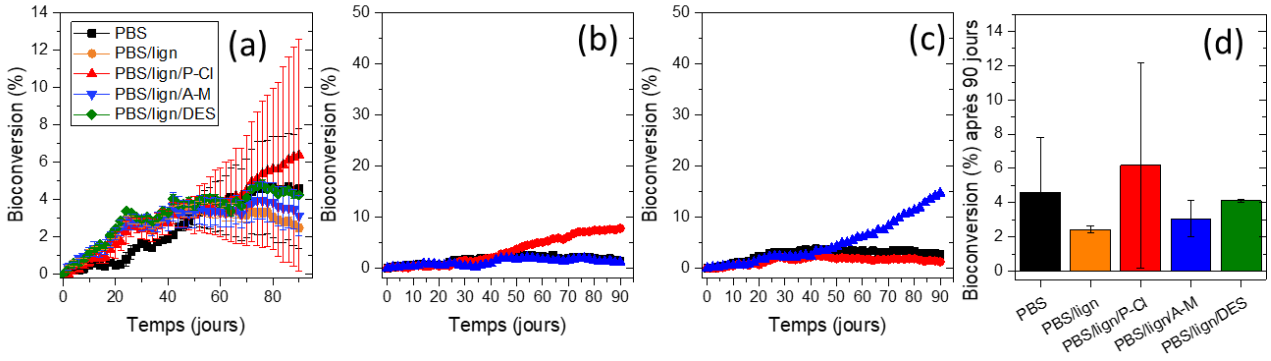


Figure 86 : Taux de bioconversion des mélanges PBS/lignine avec P-Cl, A-M et DES en conditions aérobies, 35°C (a) au cours du temps ; (d) après 90 jours d'incubation ; (b) courbes des triplicats de PBS ; (c) courbes des triplicats de PBS/lign/P-Cl.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

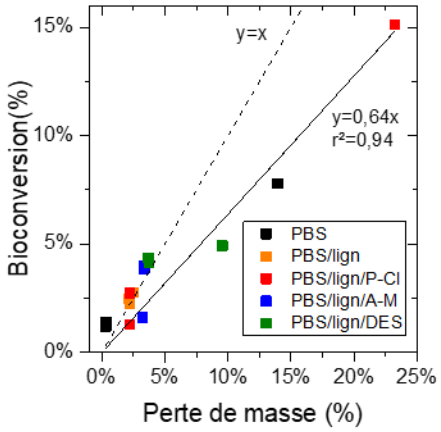


Figure 87 : Corrélation entre perte de masse et bioconversion d'échantillons de PBS/lignine après biodégradation en conditions aérobies à 35°C.

3.2.2.3 Conditions anaérobies 35°C

Les essais de biodégradation sont effectués en conditions anaérobies à 35°C, c'est à dire en absence totale d'oxygène, dans un milieu inoculé avec des boues de station d'épuration anaérobies.

3.2.2.3.1 Activité des boues

Les pourcentages de bioconversion en méthane des témoins positifs (poudre de cellulose) des essais sont présentés en Figure 88. Deux essais distincts ayant été réalisés, l'activité des deux boues utilisées est présentée en vue de vérifier la réactivité des boues d'épuration.

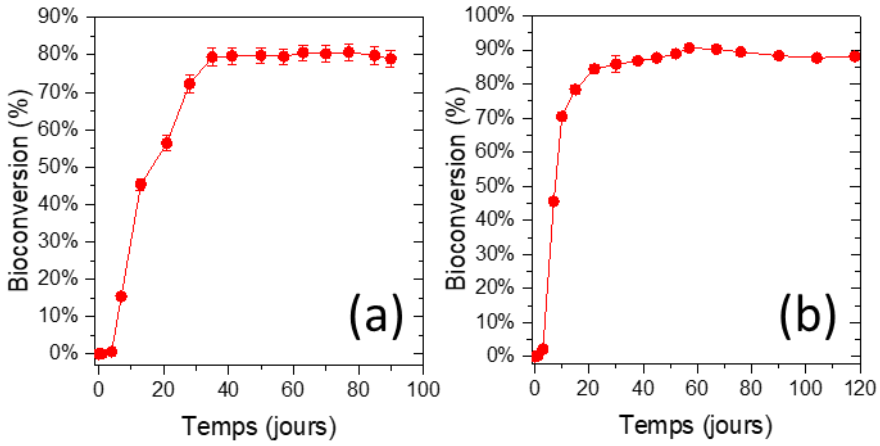


Figure 88 : Taux de bioconversion de la cellulose en conditions anaérobies à 35°C (a) boues utilisées dans les essais concernant les mélanges ; (b) boues utilisées dans la partie concernant les produits seuls.

3.2.2.3.2 Biodégradabilité anaérobie des additifs seuls

L'évaluation de la biodégradabilité anaérobie des additifs (lignine, P-Cl, A-M, DES) a été effectuée lors d'un essai distinct (activité des boues présentée en Figure 88b). Les résultats sont présentés en Figure 89. Tout comme en conditions aérobies, le DES est rapidement minéralisé, et le P-Cl inhibe l'activité microbienne. Le liquide ionique A-M présente des cinétiques et temps de latence différents pour les trois échantillons

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

testés. Il peut être presque totalement minéralisé (85% atteint pour l'un des trois échantillons testés, voir Figure 89c), mais une adaptation des microorganismes semble nécessaire. La lignine ne donne lieu à aucune modification de l'activité microbienne par rapport aux boues sans échantillon.

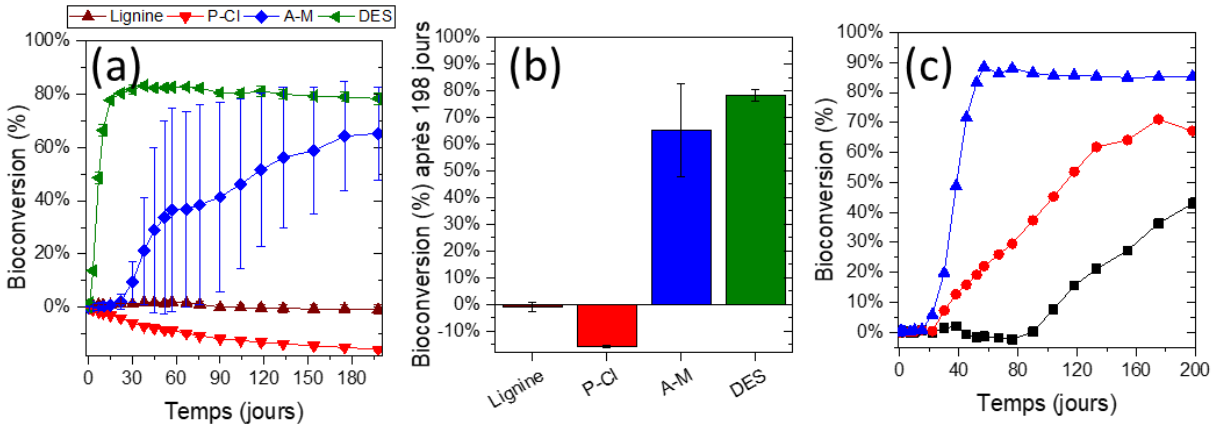


Figure 89 : Taux de bioconversion de la lignine, du P-Cl, du A-M et du DES en conditions anaérobies, 25°C (a) au cours du temps (b) au bout de 198 jours (c) courbes des 3 triplicats de A-M.

3.2.2.3.3 Série PBS/lignine

Les résultats des essais de biodégradation à 35°C en conditions anaérobies sur les mélanges PBS/lignine sont reportés en Figure 90 (avec boues présentées en Figure 88a). La reproductibilité est meilleure que pour les essais en conditions aérobies. **Le PBS, ainsi que tous les mélanges testés, atteignent de très faibles pourcentages de bioconversion au bout de 90 jours**. D'après les données reportées dans la littérature, le PBS se dégrade peu en conditions anaérobies à 35°C [73]. Le mélange avec DES présente toutefois un pourcentage légèrement plus élevé. Il est possible que cette hausse soit due à la présence de 1% de DES dans le mélange, qui est rapidement assimilé en conditions anaérobies.

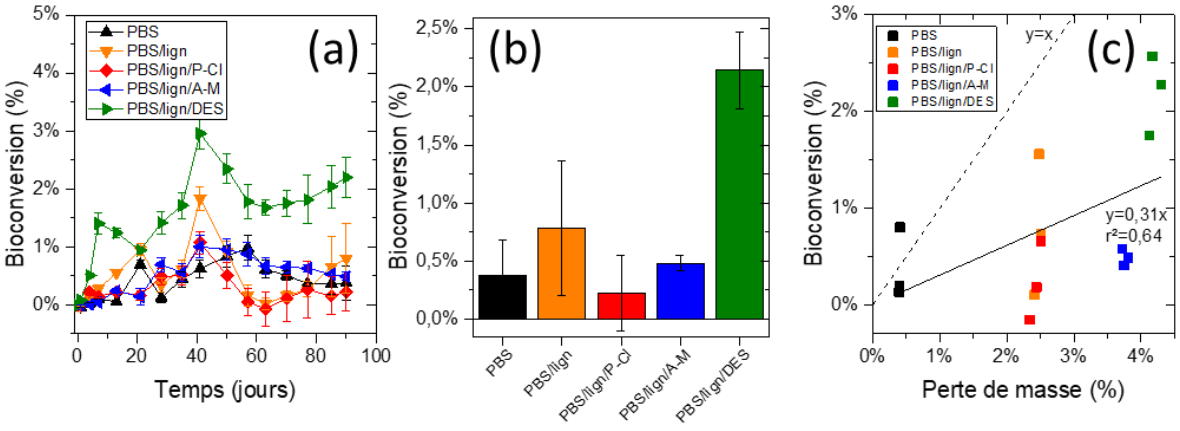


Figure 90 : Taux de bioconversion des mélanges PBS/lignine avec P-Cl, A-M et DES en conditions anaérobies 35°C : (a) au cours du temps (b) après 90 jours d'incubation ; (c) pourcentage de bioconversion en fonction de la perte de masse.

3.2.2.4 Conclusion sur les essais de biodégradation

Comme attendu, le **PBS n'est pas biodégradable** dans des boues de station d'épuration **en conditions mésophiles aérobies et anaérobies**. L'introduction de lignine, de liquide ionique, ou de solvant eutectique

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

ne permet pas d'augmenter la biodégradabilité du polymère dans les conditions d'incubation testées. Les taux de bioconversion atteints à 90 jours d'incubation sont très faibles. Les résultats en conditions aérobies sont peu répétables : des activités microbiennes différentes sont observées dans le cas des mélanges PBS/lign/P-Cl à 35°C. Au vu des résultats, aucune tendance permettant de faire le lien entre biodégradabilité aérobie ou anaérobie et les propriétés des matériaux testés n'est mise en évidence.

En conditions aérobies et anaérobies, le P-Cl seul inhibe l'activité microbienne, ce qui est cohérent avec l'inhibition de l'activité de la lipase de *Ps. cepacia* constatée lors des essais enzymatiques (voir parties 2.2.2.1 et 3.2.1). Le DES est au contraire rapidement assimilé, et l'A-M présente des cinétiques de bioconversion différentes selon l'adaptation de la population microbienne présente dans les boues d'épuration. Néanmoins, en conditions aérobies, le caractère biodégradable (DES), ou non (P-Cl), des additifs ne semble pas jouer de rôle important sur le taux de bioconversion dans les proportions introduites. **La concentration en produit dans le milieu a donc une influence non négligeable sur l'activité microbienne**, et l'étude de la biodégradabilité des produits seuls ne suffit pas pour interpréter les résultats des mélanges. En conditions anaérobies toutefois, le mélange avec DES atteint un pourcentage de bioconversion légèrement supérieur à celle mesurée sur les échantillons sans DES, pouvant être attribué à la biodégradation du DES contenu dans le matériau.

3.2.3 Essais de désintégration

Des essais de dégradation scénarisés sont réalisés en conditions d'enfouissement dans un sol à température ambiante, et dans un compost à 58°C. Des essais ont également lieu dans de l'eau permutée à 58°C et à l'air humide à température ambiante, afin d'isoler et étudier le phénomène d'hydrolyse abiotique seul, ainsi que dans une solution de NaOH à pH 12 qui permet une hydrolyse accélérée en conditions basiques. Pour rappel, les conditions opératoires de ces essais ne permettent pas de suivre et de quantifier l'activité microbienne au cours de la période d'incubation.

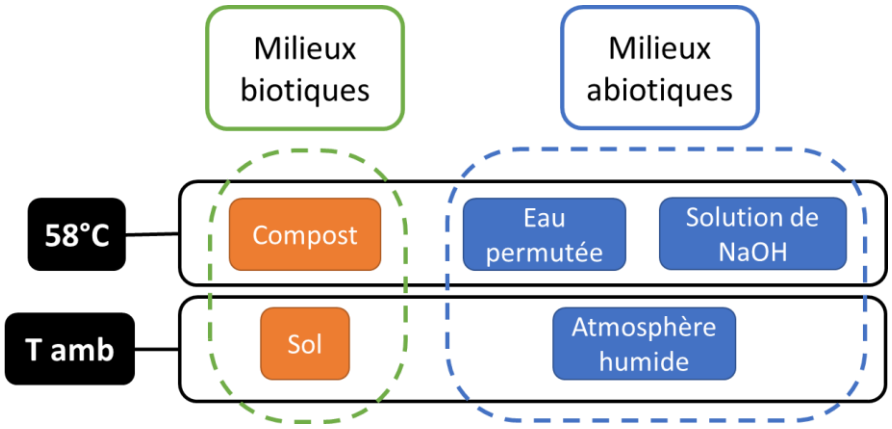


Figure 91 : Essais de désintégration sélectionnés pour la série PBS/lignine.

3.2.3.1 Observations visuelles

Après vieillissement dans un sol et dans un compost, les échantillons sont récupérés. Certains, devenus fragiles, se sont fragmentés. Le récapitulatif des fragmentations est résumé en Figure 92. Les films de PBS seuls ne se fragmentent pas dans le sol. La fragmentation des films de PBS a toutefois été observée après deux mois d'incubation dans un compost à 58°C. Certains échantillons, de façon isolée, sont retrouvés « rongés », et de couleur plus claire, après enfouissement dans un sol (Figure 93), ce qui témoigne d'une

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

adaptation locale des organismes présents dans le sol, qui varient selon leur localisation dans le bac. Il serait intéressant de pouvoir évaluer la teneur en lignine après essai d'enfouissement dans un sol (l'éclaircissement des films pourrait en effet être indicateur d'une diminution de la teneur en lignine), mais aucun protocole valide n'a pu être mis en place pour quantifier cette donnée. En conditions de compostage, le PBS, les mélanges PBS/lignine et PBS/lignine/DES se fragmentent dès le 2ème mois, alors que les mélanges avec P-Cl et A-M se fragmentent au 3ème mois. Toutefois, la fragmentation est un paramètre qualitatif du fait des difficultés de manipulation pour la récupération des échantillons. En conditions de vieillissement en atmosphère humide, aucun changement visuel n'est observé.

	Sol T°C amb			Compost 58°C		
Formulation\Mois	1	2	3	1	2	3
PBS						
PBS/lign		1				
PBS/lign/P-Cl		1	1			
PBS/lign/A-M			1			
PBS/lign/DES		1				

Aucune fragmentation
1/2 fragmenté
2/2 fragmentés
1 "Rongé"

Figure 92 : Fragmentation observée après essai d'enfouissement dans un sol à température ambiante et dans un compost à 58°C, série PBS/lignine.

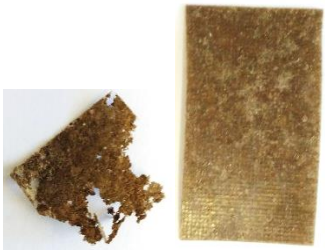


Figure 93 : Deux échantillons de PBS/lign/P-Cl après 3 mois d'enfouissement dans un sol.

Dans le cas des essais en milieux aqueux abiotiques (eau permutée ou solution de NaOH), les solutions au contact des échantillons contenant de la lignine ont pris une coloration jaune. En milieu basique, cette coloration est plus prononcée, et les échantillons deviennent plus clairs. **Cette coloration de la phase liquide est due à la migration de lignine hors de l'échantillon, qui est plus importante en milieu basique** (Figure 94).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

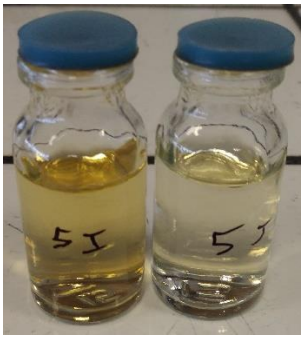


Figure 94 : Flacons ayant contenu des échantillons de PBS/lign/DES en milieu basique (gauche) et neutre (droite), après 2 mois d'incubation.

3.2.3.2 Pertes de masse

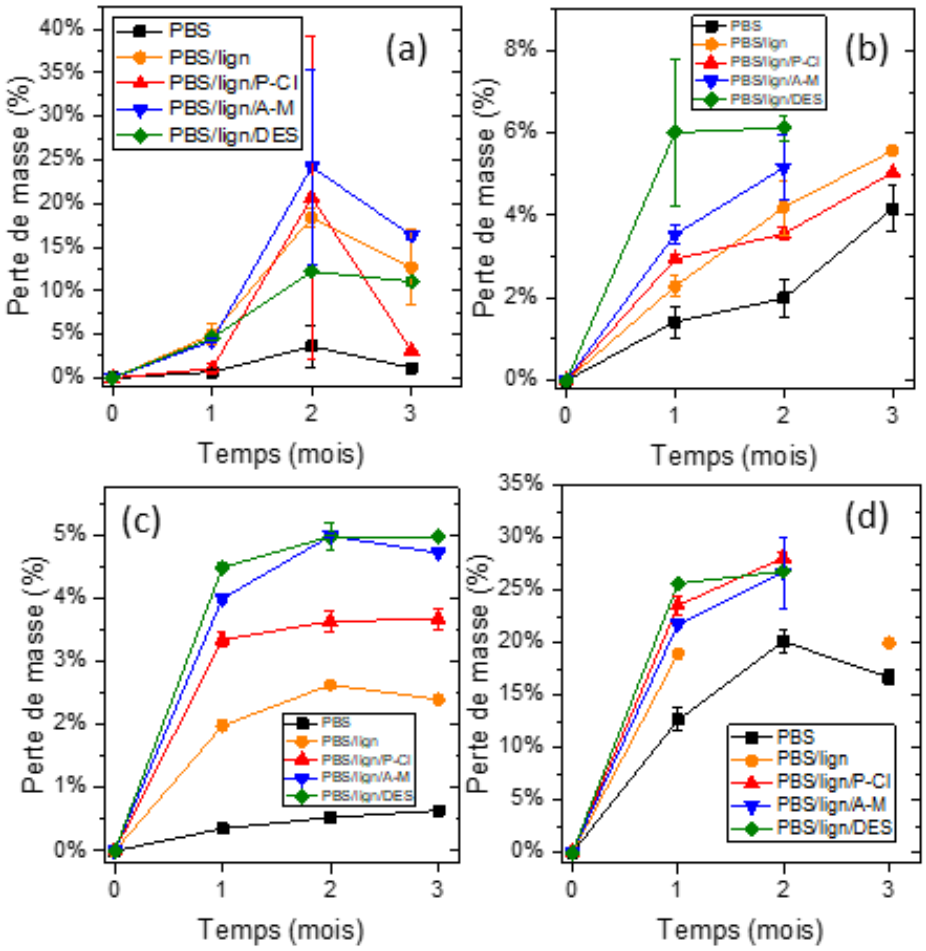


Figure 95 : Perte de masse des échantillons PBS et mélanges PBS/lignine dans (a) un sol, (b) du compost, (c) de l'eau (d) une solution de NaOH à pH 12.

Les pertes de masse des échantillons sont présentées en Figure 95. Les échantillons de PBS/lign/DES n'ont pas pu être pesés après 3 mois d'enfouissement en conditions de compostage à 58°C, car des morceaux

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

n'ont pu être collectés. De même, les échantillons du mélange de PBS/lign n'ont pas pu être collectés après deux mois en solution basique, tout comme les mélanges avec additifs après trois mois.

En conditions d'enfouissement dans un sol à température ambiante (Figure 95a) :

- Le **PBS seul présente une très faible** perte de masse ;
- Les échantillons contenant de la lignine, présentent **des écart-types élevés** ainsi que des pertes de masse plus élevées au 2ème mois par rapport au 3ème. La **perte de masse n'est pas une donnée reproductible pour ces formulations**. Il s'agit certainement de variations locales des populations microbiennes ;
- Les pertes de masse sont **plus élevées dans le cas des mélanges par rapport au PBS seul**, ce qui suggère que la lignine favorise la désintégration. De plus, il est intéressant de constater que, pour les mélanges PBS/lign, PBS/lign/P-Cl et PBS/lign/A-M, les pertes de masse constatées sont supérieures aux teneurs en lignine et liquide ionique, ce qui tend à indiquer une perte d'une partie du PBS. Cependant, rien ne permet d'affirmer la dégradation du PBS (coupures de chaînes et/ou assimilation par des micro-organismes). En effet, il pourrait s'agir de fuite d'additifs (lignine et/ou LI) qui entraine la perte de micro fragments invisibles à l'œil nu. Une autre hypothèse serait que la lignine, en migrant en dehors de l'échantillon et/ou en étant dégradée, donne lieu à une augmentation de surface accessible aux micro-organismes et à l'eau. Les clichés MEB des surfaces (en annexe B, page 261), observées après enfouissement, montrent des surfaces « attaquées » de façon hétérogène, quelle que soit la formulation.

Après 3 mois en conditions de compostage à 58°C (Figure 95b) :

- Le PBS se dégrade peu (seulement 4% de perte de masse est atteint au bout de 3 mois), ce qui est surprenant au vu des données du fournisseur : le label OK Compost y est indiqué. Or, l'un des résultats requis est un état de fragmentation avancé au bout de 3 mois dans un compost (la totalité des fragments dont la taille est supérieure à 2 mm doit représenter moins de 10% de la masse initiale). Kunioka et al. (2009) obtiennent un état de dégradation avancé (80% de bioconversion en 70 jours) dans un compost, mais en travaillant avec de la poudre de PBS [100]. Pulchalski et al. (2018) travaillent avec des éprouvettes de traction, plus massives que les films, et enregistrent au bout de 3 mois plus de 10% de perte de masse dans un compost [188]. Ces résultats montrent que la dégradabilité du PBS dans un compost peut sensiblement varier selon le compost et les conditions expérimentales ;
- Au bout de 3 mois, même si les échantillons deviennent fragiles et se fragmentent, lorsque tous les fragments sont retrouvés (PBS/lign et PBS/lign/P-Cl), leur perte de masse est relativement faible (maximum de 6 %). La fragilité acquise est ainsi certainement due à une diminution de masse molaire, à un stade peu avancé où la longueur des chaînes n'est pas assez faible pour que des oligomères soient assimilés ou migrent en dehors de la matrice, et non à un phénomène de dégradation en surface ;
- Les pertes de masse du PBS seul sont inférieures à celles des mélanges, mais ces différences sont néanmoins très faibles et pourraient être attribuées à la migration/dégradation des additifs (lignine et LI/DES) ;
- Etonnamment, alors que la température était supposée être un facteur favorisant la dégradation, les pertes de masse en conditions de compostage à 58°C sont nettement inférieures à celles obtenues en conditions d'enfouissement dans un sol. Cela met en évidence le rôle important des

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

populations microbiennes présentes dans le sol dans la dégradation. Il ne s'agit alors pas d'hydrolyse abiotique seule (comme le témoigne le profil « rongé » de certains échantillons).

Dans l'eau permutée à 58°C (Figure 95c), permettant d'isoler l'hydrolyse abiotique à 58°C, les observations sont les suivantes :

- Les écart-types sont beaucoup plus faibles qu'en milieu biotique, ce qui tend à indiquer l'influence de l'hétérogénéité des milieux solides (sol et compost) et des populations endogènes présentes dans ces milieux d'essais ;
- Les pertes de masse sont faibles au bout de 3 mois, avec des valeurs maximales atteintes de 5% pour le PBS/lign/A-M et PBS/lign/DES ;
- Les échantillons contenant de la lignine présentent une perte de masse plus importante que le PBS seul. Cela pourrait être dû à la migration de la lignine dans la solution en début d'expérience (mise en évidence par la coloration du milieu, voir 3.2.3.1). Malheureusement, nous n'avons pas identifié de protocole permettant d'évaluer la variation de la teneur en lignine dans les échantillons ;
- Les échantillons contenant des liquides ioniques ont une perte de masse plus importante (de l'ordre de 1 à 2%) ;
- Contrairement aux pertes de masse en conditions de compostage, **l'augmentation de la perte de masse n'est pas significative au cours du temps**, pouvant suggérer la migration d'additifs hors de la matrice dès le début de la mise en contact avec le compost.

Après essais dans une solution de NaOH à pH 12 à 58°C (Figure 95d), les observations sont les suivantes :

- Comme attendu, les pertes de masse sont nettement plus importantes qu'en milieu neutre [57]. La fragmentation intervenant rapidement, certains échantillons ne peuvent pas être pesés après 2 et 3 mois. Pour autant les valeurs de perte de masse atteintes au bout de 2 mois varient peu selon l'additif compatibilisant utilisé ;
- Au premier mois, les échantillons avec additifs (LI ou DES) présentent une perte de masse plus importante que sans additif.

3.2.3.3 Evolution des masses molaires moyennes (SEC)

Afin d'observer l'évolution de la masse molaire au cours des essais de désintégration, les échantillons sont analysés en SEC au bout de 1 et 3 mois (Figure 96 pour les essais à 58°C, Figure 97 pour les essais à température ambiante).

- A 58°C (Figure 96) dans l'eau permutée, les masses molaires du PBS, des mélanges PBS/lign et PBS/A-M diminuent de façon importante dès le 1er mois. En revanche, les mélanges PBS/lign/P-Cl et PBS/lign/DES, qui, à l'état initial, présentent les masses molaires moyennes les plus faibles, montrent une diminution conséquente de masse molaire au bout du 3ème mois. Ainsi, bien que les PBS, PBS/lign et PBS/lign/A-M aient des masses moyennes initiales plus élevées qu'avec P-Cl et DES, cela semble avoir peu d'influence sur les masses molaires atteintes après essai. En effet, les plus faibles valeurs de $\overline{M_n}$ après enfouissement dans un compost sont atteintes pour le mélange PBS/lign (5,3 ± 2,1 kg/mol) et PBS/lign/A-M (7,5 ± 1,8 kg/mol), et dans l'eau pour PBS/lign/A-M (11,6 ± 2,1 kg/mol) ;
- L'hydrolyse du PBS à 58°C est associée à une légère diminution de la dispersité, témoignant de coupures aléatoires le long des chaînes polymères [186], [187] ;

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Après trois mois en solution basique, les masses molaires mesurées sont légèrement plus faibles qu'en milieu neutre pour les mélanges avec P-Cl et DES, mais similaires pour les autres formulations. Cela est étonnant compte tenu des pertes de masse très importantes (voir partie précédente 3.2.3.2, reportant les pertes de masse). Il est possible que les chaînes de petites masses molaires aient migré en dehors de l'échantillon, expliquant une perte de masse importante sans pour autant affecter drastiquement la masse molaire moyenne globale ;
- L'évolution de masse molaire entre les milieux biotiques (compost, sol) et abiotiques (eau permutée, air humide) est relativement similaire à température égale, ce qui suggère le fait que **l'hydrolyse abiotique est la cause principale de la diminution de masse molaire**, les mécanismes biotiques étant plutôt à l'origine de dégradations en surface. Les mécanismes de dégradation biotiques sont en effet catalysés par des enzymes. Or, au cours d'essais enzymatiques préliminaires avec une lipase (voir partie 2.2.2), il a été observé que bien que l'enzyme utilisée soit à l'origine de pertes de masse significatives du PBS, la masse molaire moyenne dans le volume de l'échantillon était peu impactée ;
- A température ambiante (Figure 97), la diminution de masse molaire au cours du temps est moins importante, mis à part après 3 mois en atmosphère humide pour le PBS seul.

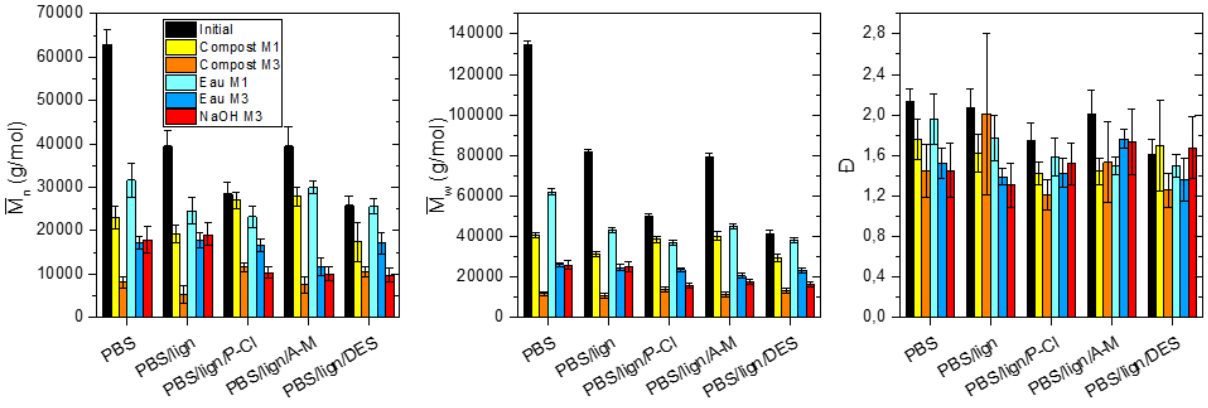


Figure 96 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse du PBS dans les mélanges PBS/lignine après 1 et 3 mois de dégradation à 58°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

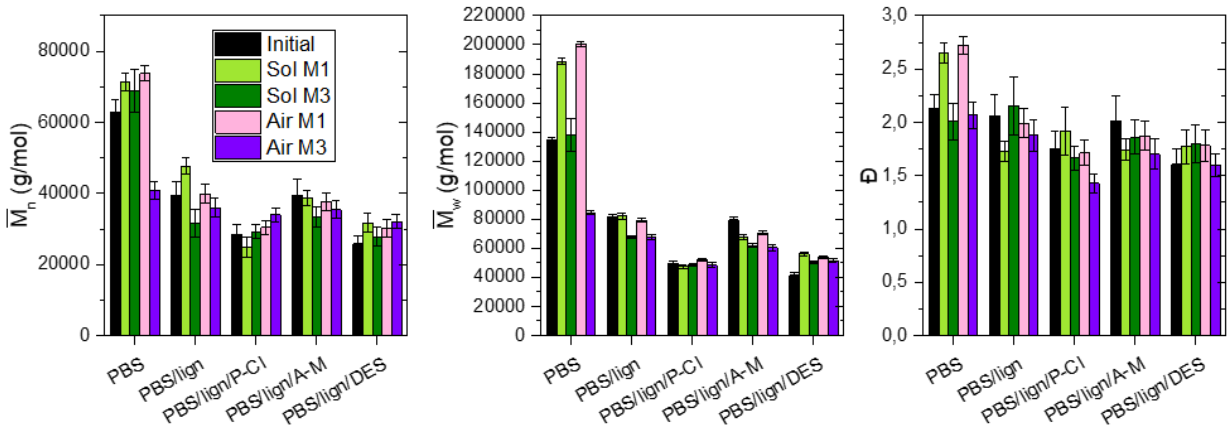


Figure 97 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse du PBS dans les mélanges PBS/lignine après 1 et 3 mois de dégradation à température ambiante.

3.2.3.4 Evolution des caractéristiques thermiques (DSC)

Afin de pouvoir évaluer le taux de cristallinité des différents échantillons, le calcul est basé sur le pic de fusion à 113°C, en soustrayant la cristallisation avant fusion. Il faut donc noter que la cristallinité calculée n'est pas réelle (elle ne prend pas en compte le pic de recuit), mais elle est utilisée à but comparatif. De plus, nous posons l'hypothèse que les proportions massiques de lignine dans le PBS n'ont pas évolué au cours du vieillissement, hypothèse qui n'a pas pu être vérifiée en raison de l'absence de technique de mesure.

- La dégradation à 58°C se traduit par une diminution de la température de cristallisation du PBS.
- Le taux de cristallinité du PBS augmente pour toutes les formulations en conditions de compostage et en milieux aqueux à 58°C (Figure 98c). Cependant, l'éventuelle perte de lignine au cours du vieillissement n'étant pas prise en compte, l'augmentation de cristallinité peut-être légèrement surévaluée. De plus, ces essais ayant lieu à 58°C, la température est suffisante pour induire de la cristallisation.

  Les liquides ioniques et DES n'ont pas d'influence significative sur l'évolution des caractéristiques thermiques du PBS.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

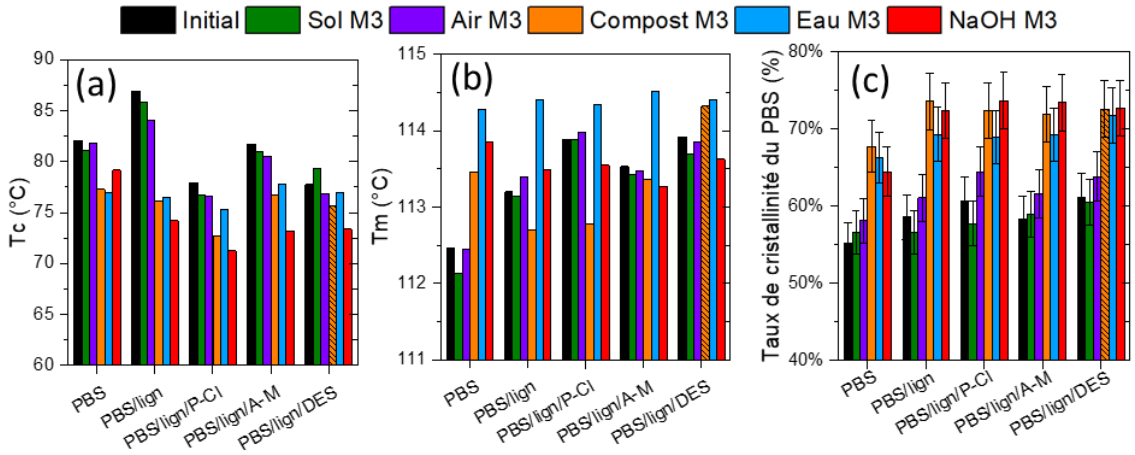


Figure 98 : Evolution de la température de cristallisation Tc (a), de la température de fusion (b) et du pourcentage de cristallinité (c) du PBS dans les mélanges PBS/lign avant et après 3 mois d'essais de dégradation, mesurées en DSC (10°C/min, sous azote). Les valeurs hachurées ont été mesurées au bout de 2 mois, car l'échantillon n'a pas pu être récupéré au 3ème mois.

3.2.3.5 Évolution de la surface (MEB)

Les clichés MEB de la surface des échantillons après dégradation dans l'eau (Figure 99) laissent apparaître une surface relativement lisse, mis à part pour le PBS seul, ce qui est cohérent avec les faibles pertes de masse mesurées. En revanche, en conditions basiques (Figure 100), de nombreuses fissures peuvent être observées, semblant délimiter des sphérolites, ainsi que, dans le cas des formulations contenant de la lignine, des cratères. L'apparition de sphérolites est cohérente avec une dégradation plus rapide des phases amorphes ainsi qu'avec la cristallisation induite par la température d'essai élevée (58°C), le tout se traduisant par un taux de cristallinité plus élevé fin d'essai (Figure 98c). De plus, en milieu basique, il a été observé que le mécanisme d'hydrolyse en surface est prépondérant, avec une meilleure diffusion de l'eau dans le centre et la circonférence des sphérolites, où les chaînes sont moins ordonnées, ce qui donne lieu à l'apparition de fissures délimitant les sphérolites [57]. Ainsi, l'hydrolyse abiotique en milieu basique ne se déroule pas seulement dans le volume de l'échantillon. Les clichés après essai d'enfouissement sont disponibles en annexe B (page 261).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

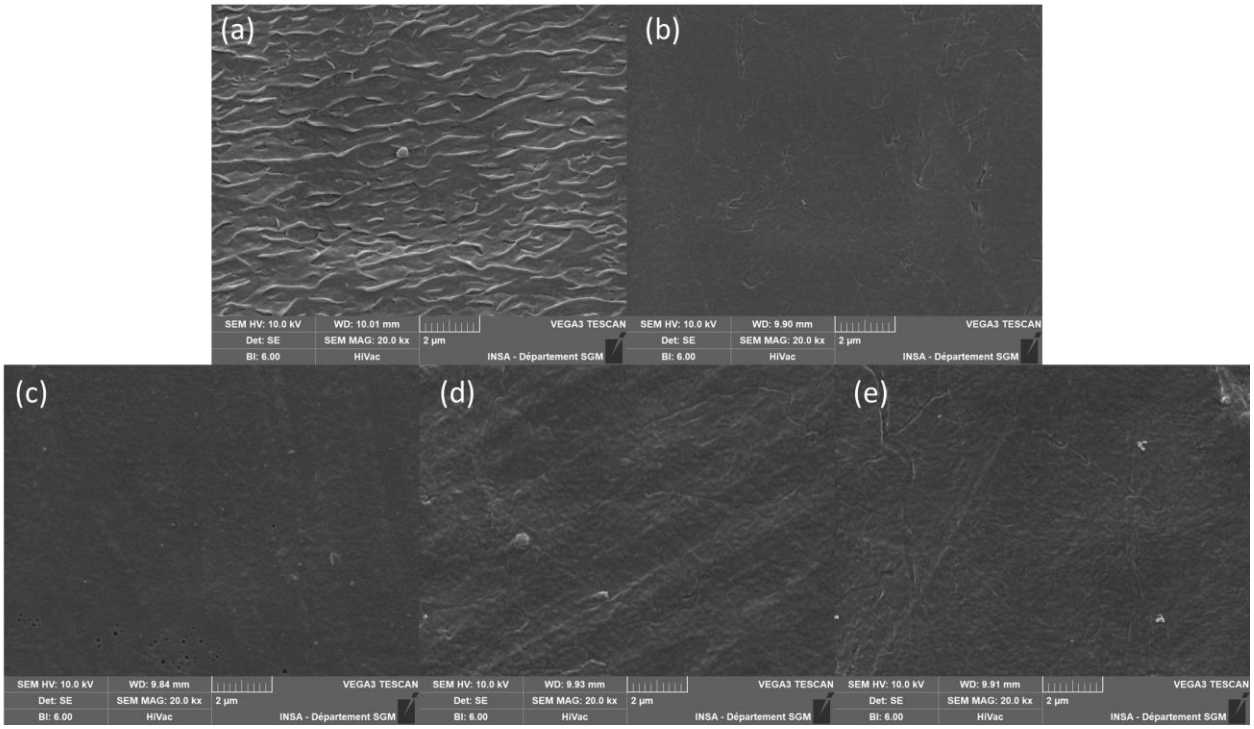


Figure 99 : Surfaces d'échantillons observées au MEB après 3 mois de dégradation dans de l'eau à 58°C (a) PBS (b) PBS/lign (c) PBS/lign/P-Cl (d) PBS/lign/A-M (e) PBS/lign/DES.

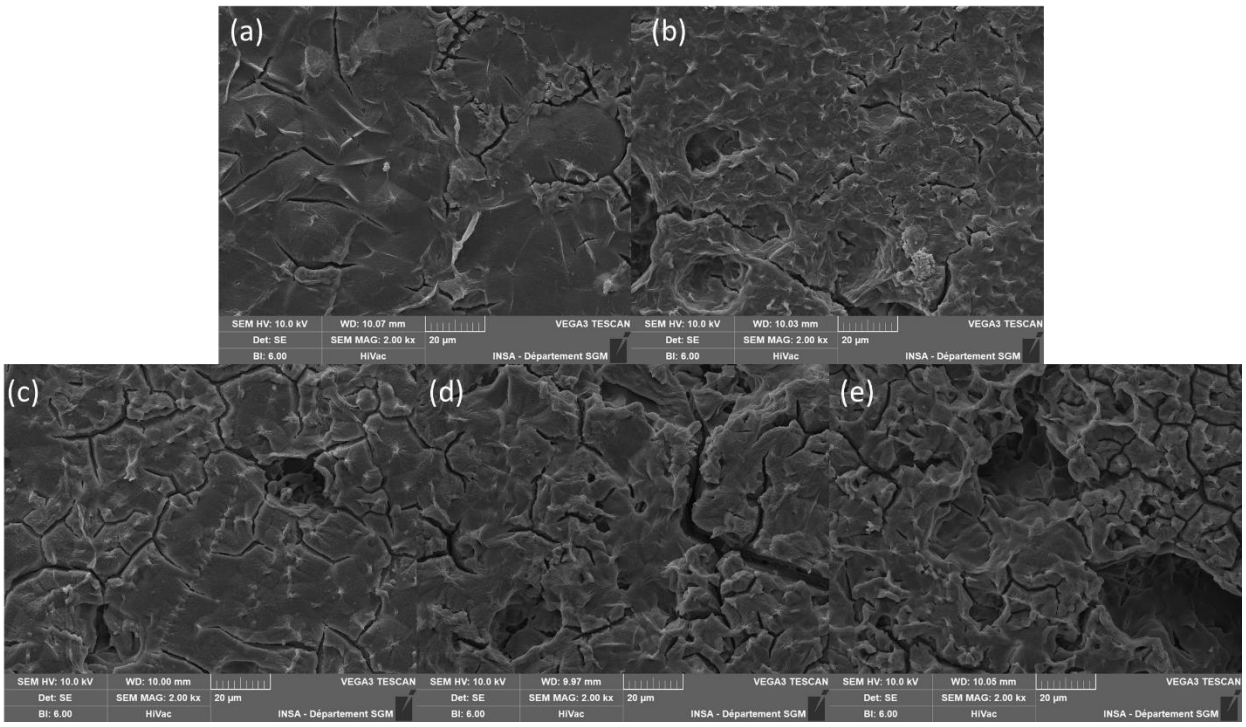


Figure 100 : Surfaces d'échantillons observées au MEB après 3 mois de dégradation dans une solution de NaOH (a) PBS (b) PBS/lign (c) PBS/lign/P-Cl (d) PBS/lign/A-M (e) PBS/lign/DES.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.3.6 Produits de dégradation

Après dégradation dans de l'eau à 58°C, les produits de dégradation solubles dans l'eau sont analysés en RMN du proton. Il est attendu de trouver les produits de dégradation du PBS (1,4-butanediol, acide succinique, ainsi que des additifs ayant pu migrer en solution au cours de la dégradation). Des pics pouvant correspondre au 1,4-butanediol, à l'acide succinique, ainsi qu'à des monomères et oligomères de PBS sont identifiés. Un pic n'est pas identifié. Une proposition d'attribution des pics est résumée en Figure 101. L'ajout de lignine dans le mélange induit l'apparition de pics supplémentaires, qui lui sont attribués. La lignine étudiée est en effet partiellement soluble dans l'eau (tests visuels préliminaires, solubilité estimée à 0,8 mg/mL pour une lignine similaire par Melro et al. [333]). Les pics situés entre 3,8 et 4 ppm correspondraient aux protons compris dans les groupements méthoxy OCH_3 (sur les cycles aromatiques), et le pic situé à 2 ppm aux groupements hydroxyles aliphatiques [334]. Un pic moins visible, autour de 7 ppm, est également observable et est attribué aux protons des cycles aromatiques (non affiché sur les figures). Afin d'avoir une idée de la longueur des oligomères de PBS, le pic apparaissant à 4,2 ppm, témoignant de la liaison ester entre une unité acide succinique et une unité butanediol, est intégré et divisé par l'intégrale du pic à 3,6 ppm correspondant aux fins de chaînes, coté –OH du PBS, mais aussi aux CH_2 (B0) du butanediol. C'est pourquoi les valeurs de degré de polymérisation calculées ne sont pas fiables (on ne connait pas la part de butanediol par rapport à la part de monomères et oligomères, ni la taille des oligomères, ce qui influe sur le nombre de protons en résonnance par pics). Toutefois, ce calcul permet d'obtenir une indication. Il est observé qu'en présence de lignine, le rapport des intégrales est significativement plus faible (voir Tableau 37), **ce qui indique une taille d'oligomères de PBS plus faible**.

Tableau 37 : Rapport des intégrales des pics 4,2 ppm / 3,6 ppm obtenus en RMN du proton dans le D_2O des produits de dégradation de mélanges à base de PBS/lignine.

Echantillons	Rapport intégrales
PBS	3,4
PBS/lign	1,5
PBS/lign/P-Cl	1,5
PBS/lign/A-M	Non mesurable
PBS/lign/DES	Non mesurable

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

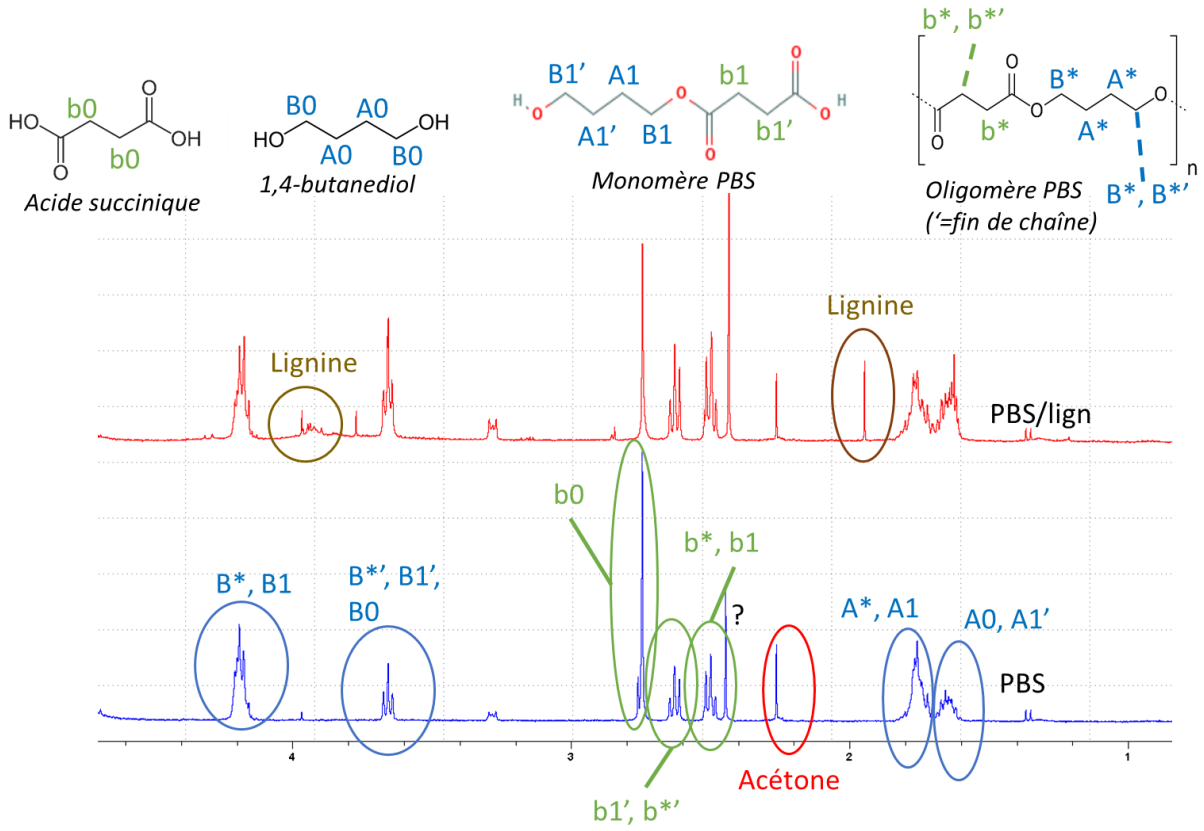


Figure 101 : Produits de dégradations solubles dans l'eau détectés en RMN du proton après 3 mois d'immersion à 58°C du PBS et de PBS/lign. L'acétone est un résidu de lavage des tubes RMN utilisés.

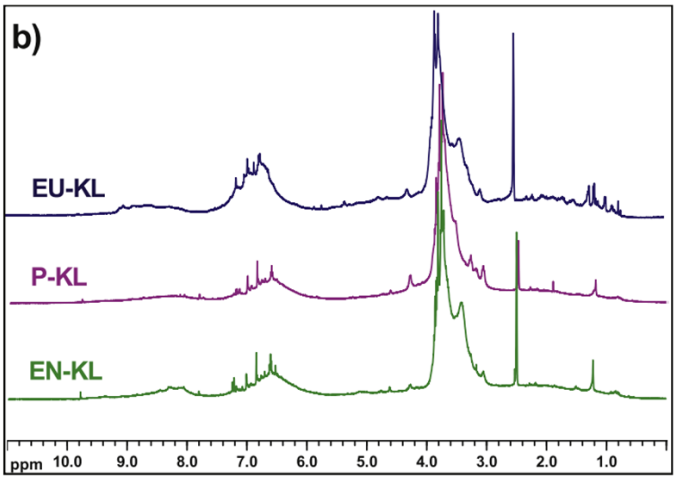


Figure 102 : Spectres RMN du proton de trois lignines Kraft dans le DMSO, issus de Melro et al. (2018) [333].

Les spectres des mélanges avec LI ou DES sont présentés en Figure 103. Du DES, ainsi que de l'A-M sont retrouvés après dégradation dans l'eau, mais aucun pic attribuable au P-Cl n'est détecté. Le P-Cl étant non miscible avec l'eau, il est toutefois possible que des traces éventuelles aient migré en dehors de l'échantillon vers l'eau, sans que cela soit observable dans nos conditions.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

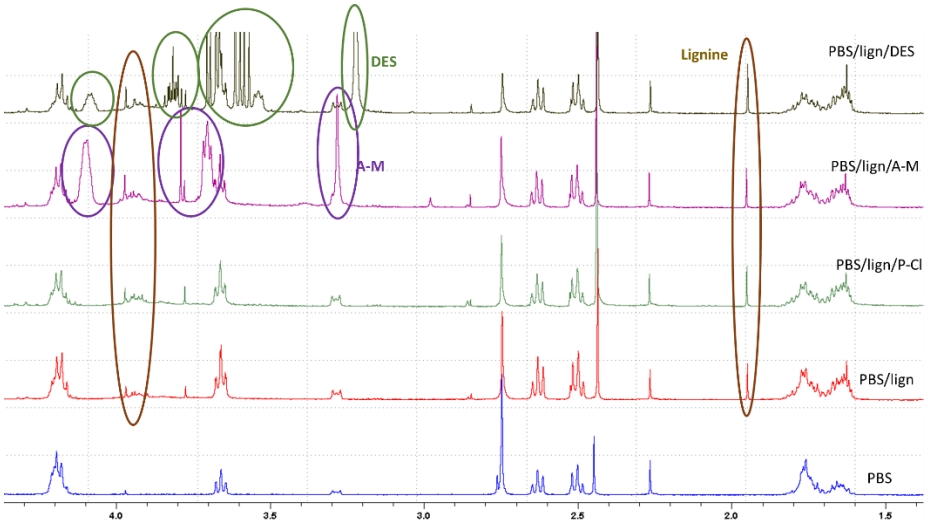


Figure 103 : Produits de dégradation solubles dans l'eau série PBS/lign. Les spectres des produits seuls sont reportés en annexe.

Ainsi, du butanediol, de l'acide succinique, des monomères et oligomères, du DES, de l'AM sont susceptibles de se retrouver dans l'environnement au cours de la dégradation du PBS. Concernant le P-Cl, celui-ci n'étant pas miscible avec l'eau, il n'est pas possible de conclure.

3.2.3.7 Conclusion des essais de désintégration

Bien que les dégradations constatées soient minimes dans le cadre des essais de biodégradation, les échantillons étudiés présentent des états de désintégration avancés après les essais scénarisés mis en place :

- Dans un premier temps, en conditions biotiques, dans un sol, tous les échantillons de PBS contenant de la lignine sont susceptibles d'être retrouvés « rongés » avec une perte de masse très importante. Les résidus ne peuvent pas être retrouvés. Ainsi, **il n'est pas possible de savoir si les produits de dégradation sont assimilés ou bien si des particules invisibles à l'œil nu persistent dans le milieu**. La reproductibilité des essais est faible et sans doute liée à l'hétérogénéité du milieu : populations de micro-organismes présents dans le milieu et conditions de contact entre l'échantillon et le sol. Les diminutions de masses molaires observées sont très faibles, et similaires à leur évolution en milieu abiotique (atmosphère humide), alors que les pertes de masse après enfouissement dans le sol sont importantes, notamment pour les mélanges PBS/lign, PBS/lign/A-M et PBS/lign/DES, ce qui suggère que les mécanismes de dégradation biotiques sont à l'origine de perte de masse en surface, et influent peu sur la diminution de masse molaire globale, qui est principalement la conséquence de l'hydrolyse abiotique ;
- En conditions d'enfouissement dans un compost à 58°C, les pertes de masse mesurées sont peu importantes, mais la fragmentation est systématique pour tous les échantillons, au bout de 3 mois, associée à une diminution de masse molaire importante. Les résultats sont plus reproductibles qu'après enfouissement dans un sol, et les pertes de masse peu élevées. De plus, les diminutions de masses molaires moyennes étant similaires à leur évolution en eau permutée à 58°C, l'hydrolyse abiotique est le mécanisme de dégradation prédominant lors de l'essai. Les essais en eau permutée permettent également d'observer le fait qu'une part de lignine peut migrer en solution. En outre, les pertes de masse sont similaires entre le 1er et le 3ème mois, ce qui suggère que celles-ci sont dues principalement à la perte d'additifs et d'oligomères dans le milieu en début

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

d'expérience. Cette hypothèse est corroborée par le fait qu'il est possible d'observer en RMN du proton dans le D_2O de la lignine, du DES et de l'A-M au sein du flacon après enlèvement de l'échantillon, le P-Cl n'étant pas observé supposément car il n'est pas miscible avec l'eau. Il est toutefois intéressant de noter qu'en présence de lignine, les oligomères en solution après immersion dans l'eau sont de plus petite taille que pour le PBS seul, ce qui pourrait être la conséquence d'une masse molaire initiale du PBS plus faible en présence de lignine.

3.3 CONCLUSION GENERALE SUR LA SERIE PBS/LIGNINE

La série de mélanges PBS/lignine étudiée, mise en forme sous forme de films de 0,2 mm, présente peu de disparités à l'état initial selon les additifs ajoutés comme compatibilisants (liquide ionique, ou solvant eutectique). Les mélanges PBS/lignine ne sont pas biodégradables dans les boues d'épuration en conditions mésophiles aérobies et anaérobies, malgré une masse molaire initiale légèrement diminuée avec P-Cl et DES. En revanche, en conditions scénarisées dans un sol, tous les échantillons contenant de la lignine sont susceptibles d'être partiellement désintégrés, avec une perte de masse très importante (toutefois il est impossible de montrer, dans ces conditions, que les produits de cette désintégration ont été assimilés). Au contraire, en conditions d'enfouissement dans un compost à 58°C, les pertes de masses sont relativement faibles, ce qui témoigne de l'**influence significative du milieu solide d'incubation et des populations microbiennes sur la désintégration des matériaux testés**. Les résultats peuvent ainsi varier considérablement selon le type de compost, l'équipement utilisé, les conditions d'incubation, ainsi que la géométrie des échantillons. Enfin, les essais d'hydrolyse enzymatique montrent que la lipase de *Ps. cepacia*, spécifique au PBS, est moins efficace en présence de lignine. La spécificité de l'enzyme étudiée implique que les tendances observées lors d'essais d'hydrolyse enzymatique ne concordent pas avec les résultats des essais biotiques réalisés dans les autres milieux. L'effet inhibiteur du P-Cl sur l'activité enzymatique est toutefois cohérent avec les résultats de biodégradation du liquide ionique seul dans les boues de station d'épuration : cet additif inhibe l'activité enzymatique de la lipase étudiée, mais également l'activité des micro-organismes présents dans les boues, à concentration élevée.

L'ajout de liquide ionique ou solvant eutectique ne donne pas lieu à des comportements significativement différents. Lorsque la perte de masse constatée est supérieure en présence d'un additif, celle-ci pourrait être expliquée par le relargage d'additifs dans le milieu, ou d'oligomères issus de la thermodégradation catalysée par les LI et DES au cours de la mise en œuvre. Les échantillons avec P-Cl, A-M et DES présentent en effet des pertes de masse, lorsqu'ils sont les témoins des essais d'hydrolyse enzymatique. Les formulations ayant des propriétés similaires à l'état initial, ces résultats ne sont pas inattendus.

En milieu aqueux, une migration de lignine et d'additifs A-M et DES en dehors des échantillons est observée. Ainsi, en plus d'éventuels produits de dégradation, les additifs sont également susceptibles d'être libérés dans les milieux de dégradation. Leur biodégradabilité et toxicité doivent être étudiées. Les essais de biodégradation dans des boues de station d'épuration ont permis d'observer une bioconversion très rapide du DES, et variable pour le A-M, selon le temps d'adaptation des micro-organismes. Le P-Cl seul en revanche n'est pas biodégradable et toxique dans les concentrations étudiées.

Ainsi, pour la série d'échantillons PBS/lignine, la dégradabilité des formulations ne peut pas être adaptée par le biais de l'ajout d'additif (LI et DES). Cependant, ces derniers permettent d'obtenir des matériaux ayant de meilleures propriétés mécaniques, sans réduire leur dégradabilité. Dans la section suivante, la même méthodologie est appliquée pour l'étude de mélanges PBS/PLA.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

*Tableau 38 : Récapitulatif de résultats de dégradation des mélanges PBS/lignine obtenus après 3 mois. * : 1 seul échantillon analysé.*

Formulation	Biodégradation aérobie 25°C (% bioconversion)	Biodégradation aérobie 35°C (% bioconversion)	Biodégradation anaérobie 35°C (% bioconversion)	Enfouissement sol (% perte de masse, 3 mois)	Enfouissement compost 58°C (% perte de masse, 3 mois)	Hydrolyse lipase (% perte de masse)
PBS	1,8 ± 1,5	4,6 ± 3,2	0,4 ± 0,3	1,2 ± 0,1	4,2 ± 0,6	72,8 ± 2,9
PBS/lign	0,4 ± 0,4	2,5 ± 0,3	0,8 ± 0,6	12,7 ± 4,3	5,6*	16,6 ± 0,9
PBS/lign/P-Cl	2,7 ± 0,7	6,4 ± 6,2	0,2 ± 0,3	3,1*	5,0*	8,1 ± 0,9
PBS/lign/A-M	3,6 ± 0,6	3,1 ± 1,1	0,5 ± 0,1	16,3 ± 0,5	5,2 ± 0,8 (2ème mois)	18,7 ± 3,0
PBS/lign/DES	0,7 ± 1,4	4,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3	11,1 ± 0,5	6,1 ± 0,3 (2ème mois)	13,6 ± 2,1

4 MÉLANGES PBS/PLA

De façon similaire aux mélanges PBS/lignine fournis, des formulations à base de PBS et de PLA sont étudiées dans le cadre de recherche pour le développement de nouveaux matériaux biodégradables filmables et compostables dans des conditions industrielles. Les mêmes additifs, P-Cl, A-M et DES sont utilisés comme compatibilisants entre le PBS et le PLA, non miscibles dans les proportions étudiées. La série d'échantillons de PBS seul utilisée comme témoin dans cette série d'essais, est celle utilisé dans d'essais sur mélanges PBS/lignine.

*Tableau 39 : Formulations de la série PBS/PLA. *données issues de travaux préliminaires sur éprouvette de traction. ** données fournisseur.*

Nom échantillon	Proportions massiques	Epaisseur film	Angle de contact (°)	Module d'Young* (MPa)	Allongement à la rupture* (%)
PBS	-	216 ± 7	89 ± 7	320 ± 27	310 ± 90
PLA	-	224 ± 5	94 ± 4	3500**	5**
PBS/PLA	60/40	223 ± 7	90 ± 4	603 ± 57	391 ± 84
PBS/PLA/P-Cl	60/40/1	**186 ± 5**	**78 ± 10**	312 ± 24	500 ± 73
PBS/PLA/A-M	60/40/1	210 ± 9	92 ± 6	665 ± 104	413 ± 43
PBS/PLA/DES	60/40/1	**184 ± 7**	93 ± 5	619 ± 17	424 ± 66

4.1 CARACTÉRISATION DE L'ÉTAT INITIAL

4.1.1 Epaisseur des films et angle de contact

Il est constaté, en mesurant l'épaisseur des films après mise en œuvre (Tableau 39), que les formulations PBS/PLA/P-Cl, et PBS/PLA/DES présentent une diminution importante de l'épaisseur en comparaison avec le mélange PBS/PLA sans additif. Cela pourrait être causé par une viscosité à l'état fondu plus faible pour ces formulations, en raison d'une plus faible masse molaire (voir 4.1.2, page 150). De plus, le mélange PBS/PLA/P-Cl présente une hydrophilie plus élevée. Il a été supposé en partie 2.1.3 que l'ajout de P-Cl dans

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

le PBS, en induisant une diminution de masse molaire, provoque une augmentation de l'hydrophilie de surface.

4.1.2 Masses molaires moyennes initiales

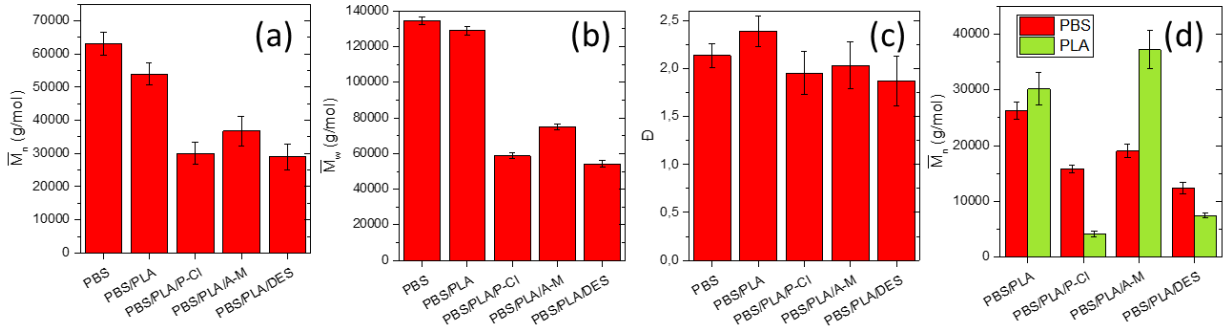


Figure 104 : Masses molaires moyennes initiales du PBS en nombre (a), en masse (b) et dispersité (c) déterminées en SEC ($CHCl_3$), et masses molaires moyennes en nombre du PBS et du PLA déterminées par RMN du proton (d), dans les mélanges PBS/PLA.

Les pics du PBS et du PLA ne peuvent pas être distingués en chromatographie d'exclusion stérique. En effet, le PLA ayant une valeur de $\frac{dn}{dc}$ faible dans le chloroforme (0,0237), il donne lieu à un signal peu visible. Ainsi, afin d'observer les tendances, la valeur de $\frac{dn}{dc}$ du PBS a été utilisée dans le cas des mélanges PBS/PLA, car le PBS est majoritaire et son signal plus visible, bien que cela introduise un biais. Afin de connaître les masses molaires moyennes des phases PBS et PLA séparément, un dosage des fins de chaînes a été réalisé en RMN du proton dans le chloroforme deutéré. Les résultats à l'état initial sont présentés sur la Figure 104.

Tout comme observé dans la série PBS/lignine (3.1.1, page 126) et pour dans l'étude de formulations modèles (2.1.2, page 101), l'ajout de P-Cl et de DES induit une diminution de la masse molaire moyenne mesurée en SEC (Figure 104a et b), ainsi que des masses molaires moyennes en nombre du PBS et du PLA, calculées avec des spectres en RMN du proton (Figure 104d). Les échantillons correspondants ont une couleur jaune dès l'état initial (voir Figure 105), ce qui pourrait indiquer qu'une dégradation thermique a eu lieu au cours de la mise en œuvre. Lins et al. (2015) ont travaillé sur des mélanges PLA/PBAT et ont constaté une diminution de masse molaire en présence de liquide ionique, attribuée à la capacité des liquides ioniques à engendrer de la transestérification et à couper les chaînes [306].

Alors que cela n'était pas le cas pour les mélanges PBS/lignine, l'ajout d'A-M engendre également une diminution de masse molaire du PBS (observable en SEC et RMN). Cependant, la masse molaire du PLA n'est pas affectée, voire est plus élevée (malgré des barres d'erreur qui se chevauchent).

A partir de ces observations, deux hypothèses peuvent être formulées :

- Dans le mélange PBS/PLA seul, un phénomène de polymérisation du PBS à l'état fondu peut avoir lieu. Cependant, dans ces conditions de mise en œuvre (extrusion à 190°C), ce mécanisme est peu observable sur PBS seul (voir partie 2.1.2.3). Ainsi, il est probable que les liquides ioniques et solvants eutectiques favorisent la dégradation thermique au cours de la mise en œuvre ;
- Un phénomène de transestérification pourrait avoir lieu entre PBS et PLA. En l'absence d'additif, cela est toutefois peu probable, comme suggéré par Freyermouth [205]. Cependant, en présence

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

de LI ou DES, à ce jour aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature. Les spectres RMN du proton et du carbone n'ont pas permis d'observer de pics témoignant d'une transestérification.

Figure 105 : De gauche à droite, PBS/PLA, PBS/PLA/P-Cl, PBS/PLA/A-M, PBS/PLA/DES.

NB : En comparant les résultats de $\overline{M_n}$, il est constaté que les valeurs mesurées en RMN sont environ deux fois plus faibles que les valeurs mesurés en SEC dans le cas du PBS. L'hypothèse formulée pour le calcul par RMN, supposant que les chaînes ne présentent pas de ramifications, est alors discutable. En effet, s'il y a présence de ramifications, les masses molaires calculées seraient sous-estimées par rapport aux valeurs réelles.

4.1.3 Caractéristiques thermiques

Les températures caractéristiques des mélanges PBS/PLA, mesurées en DSC, sont présentées dans le Tableau 40. Les enthalpies ne sont pas exploitées car le pic de cristallisation à froid du PLA et le pic de fusion du PBS se superposent. L'ajout de P-Cl et de DES dans une matrice PBS/PLA cause une diminution des températures de transition vitreuse et de fusion du PLA, et une augmentation de la Tg du PBS. Ce rapprochement des Tg indique une **miscibilité partielle entre les phases PBS et PLA**. Cette miscibilité partielle pourrait être due à la présence de petites chaînes de PLA (issues de sa dégradation, favorisée par le P-Cl et le DES au cours de la mise en œuvre), qui pourraient être miscibles avec les phases PBS [306].

La température de fusion du PLA dans les mélanges avec P-Cl et DES diminue. En première rampe de montée en température, elle est de 173,6°C pour le mélange sans additif, 165,5°C avec P-Cl et 168,2°C avec DES, avec une allure plus étendue. En seconde rampe, elle diminue à nouveau en présence de ces additifs. Compte tenu des faibles masses molaires initiales du PLA pour ces formulations, (voir partie 4.1.2), il est probable que la masse molaire moyenne se situe en dessous du seuil à partir duquel la température de fusion est constante [324], [325]. Ainsi, lors de la première rampe de montée en température, les phases de PLA subissent une dégradation à l'état fondu, ce qui se traduit par une masse molaire diminuée, et donc une température de fusion plus faible en seconde rampe, comme observé (partie 2.1.4.3) sur les mélanges modèles à base de PLA.

Au cours de la rampe de refroidissement, il n'est pas possible de distinguer le pic de cristallisation du PLA de celui du PBS dans les mélanges PBS/PLA, apparaissant respectivement à 99°C et 82°C lorsqu'ils sont seuls. Un seul pic est observable, à 95°C. En présence de P-Cl, ce pic apparaît à 81°C. Il est possible qu'un phénomène de co-cristallisation ait lieu, ou que les premières cristallites de PLA formées favorisent la cristallisation du PBS. Dans le cas du PBS/PLA/DES, deux pics de cristallisation peuvent être observés, à 77°C et 101°C, températures proches des pics du PBS et du PLA seuls. Le DES pourrait favoriser une immiscibilité du mélange, et limiter les interactions entre phases de PBS et de PLA, qui cristallisent alors de façon indépendante [306].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 40 : Températures caractéristiques du PBS et du PLA dans les mélanges PBS/PLA.

Formulation	Tg_{PBS}(°C)	Tg_{PLA}(°C)	Tm_{PBS} (°C)		Tm_{PLA} (°C)		Tc (°C)
			1ere rampe	2nde rampe	1ere rampe	2nde rampe	
PBS	-34,0	-	113,0	112,5	-	-	82,1
PLA	-	66,6	-	-	175,0	174,4	98,9
PBS/PLA	-31,7	65,1	112,0	112,2	173,6	173,8	94,6
PBS/PLA/P-Cl	**-20,8**	**53,4**	112,6	112,7	**165,8**	**163,0**	80,7
PBS/PLA/A-M	-32,9	63,4	113,0	113,3	173,8	174,1	92,5
PBS/PLA/DES	**-26,9**	**58,8**	112,9	113,3	**168,2**	**167,8**	**77,3 – 100,9**

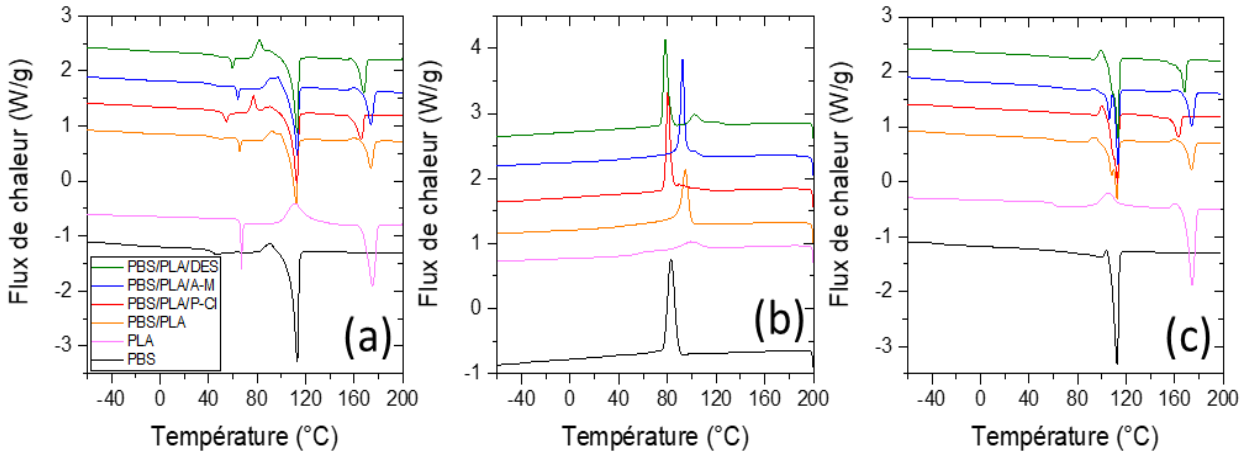


Figure 106 : Thermogrammes d'échantillons de PBS, PLA et de mélanges PBS/PLA à l'état initial, première rampe de montée en température (a), rampe de cristallisation (b), seconde rampe de montée en température (c), 10°C/min sous N_2.

4.1.4 Morphologie

Les clichés MEB de la tranche de films de PBS/PLA sans additif (Figure 107a et Figure 108a) présentent des nodules sphériques. Compte tenu des proportions du mélange (pourcentage massique PBS:PLA de 60:40), il s'agirait de phases PLA incluses dans la matrice PBS [260]. Cependant, des filaments semblent se détacher de certains nodules, témoignant d'une certaine ductilité. Or, le PBS étant plus ductile que le PLA, cela suggère une inversion de phase : des nodules de PBS compris dans une matrice PLA seraient alors observés. Avec ajout de P-Cl, les nodules sont plus nombreux et de taille plus petite, témoignant du rôle d'agent de compatibilisation joué par le P-Cl, et la matrice laisse apparaître une surface striée (Figure 107b et Figure 108b). Les clichés de PBS/PLA/A-M montrent des nodules de taille plus importante que sans additif (Figure 107c). De plus, à fort grossissement (Figure 108c), des filaments sont observés sur certains nodules, ainsi que l'inclusion de nodules au sein de plus gros nodules. Il pourrait d'agir de phases PBS dans des nodules de PLA, le seuil d'inversion de phases dans les mélanges PBS/PLA étant proche de 50:50 massique [260]. Les clichés MEB de PBS/PLA/DES (Figure 107d et Figure 108d), laissent apparaître des phases étalées (parallèles à la surface des films), dont certaines contiennent des fissures, ce qui permet de supposer qu'il s'agit de phases de PLA (plus fragiles) dans la matrice PBS plus ductile. Celles-ci ont pu

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

être étirées au cours du procédé de compression. De plus, la matrice contient des stries, mais de façon moins prononcée que pour le mélange PBS/PLA/P-Cl.

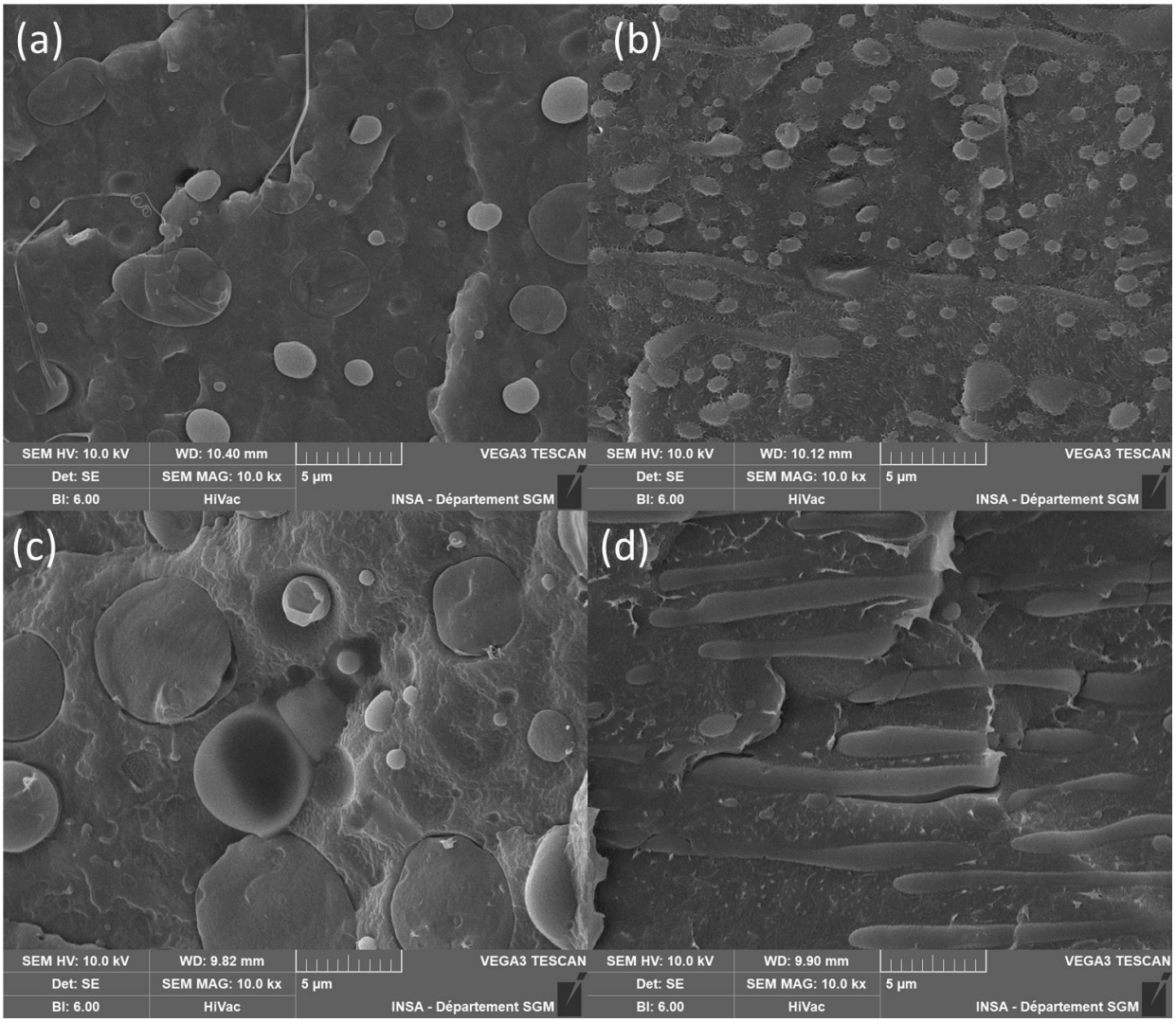


Figure 107 : Clichés MEB de la tranche d'échantillons de série PBS/PLA (a) PBS/PLA (b) PBS/PLA/P-Cl, (c) PBS/PLA/A-M, (d) PBS/PLA/DES x10k.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

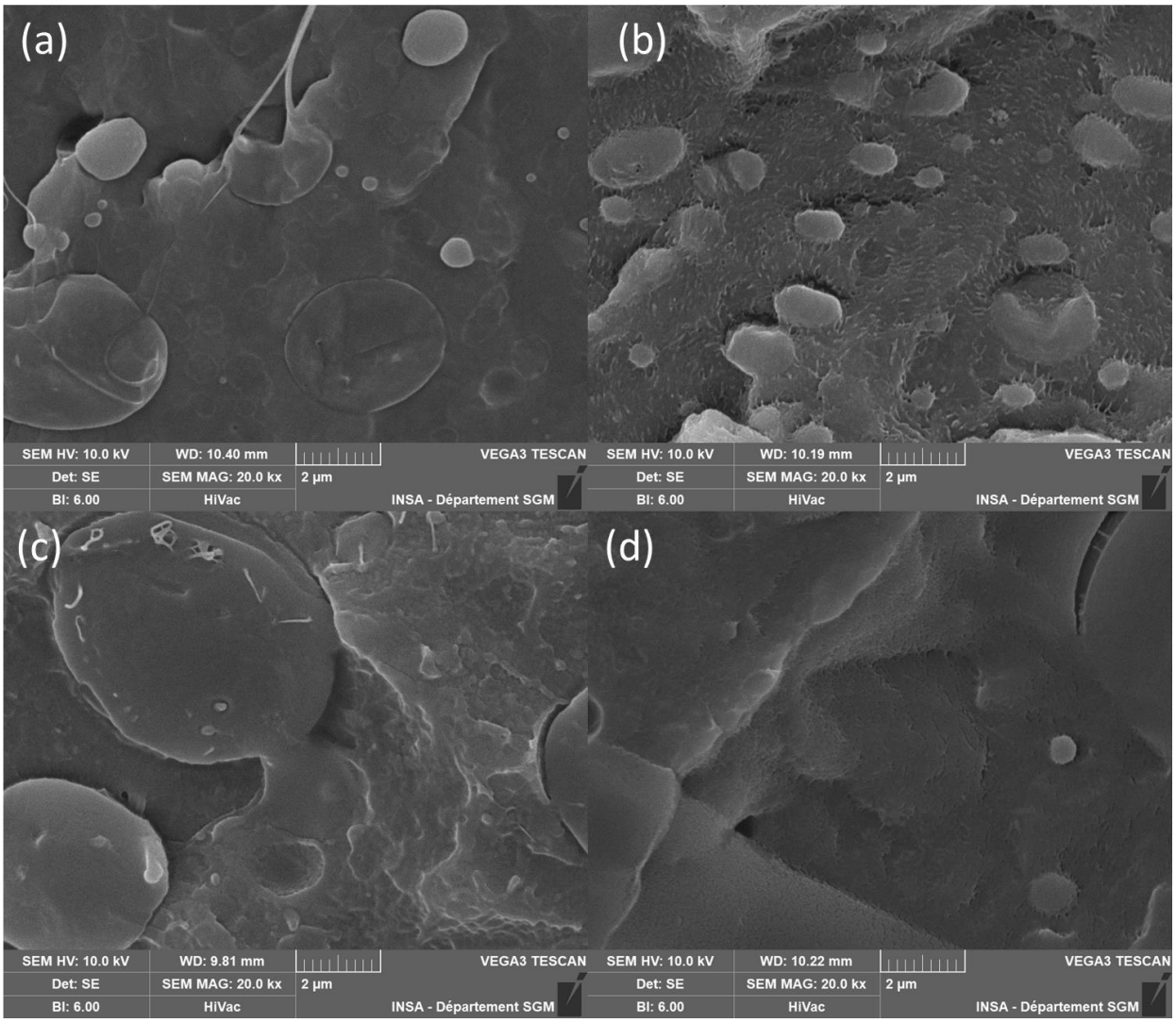


Figure 108 : Clichés MEB de la tranche d'échantillons de (a) PBS/PLA (b) PBS/PLA/P-Cl, (c) PBS/PLA/A-M, (d) PBS/PLA/DES x20k.

4.1.5 Conclusions

En résumé, l'ajout de P-Cl et de DES à hauteur de 1% massique dans un mélange PBS/PLA (60/40) induit une diminution importante des masses molaires moyennes des phases PBS et PLA (dégradation thermique catalysée par les additifs au cours de la mise en œuvre), ce qui a pour effet la diminution de la température de fusion des phases de PLA, dont la masse molaire moyenne est très faible, une miscibilité partielle, suggérée par le rapprochement des températures de transition vitreuse, ainsi qu'une épaisseur des films plus faible, probablement en raison d'une diminution de la viscosité à l'état fondu avec l'apparition de petites chaînes. Ces effets sont plus importants avec l'ajout de P-Cl qu'avec ajout de DES. La formulation PBS/PLA avec P-Cl présente une surface plus hydrophile que les autres mélanges étudiés. Le liquide ionique A-M induit peu de changements sur le mélange PBS/PLA.

La diminution de la masse molaire moyenne, de l'épaisseur des films, et de l'hydrophobie est susceptible de favoriser la (bio)dégradation des échantillons. De plus, le PLA se dégrade peu à des températures inférieures à sa Tg. Or, la diminution de la Tg à des températures inférieures à 58°C, implique qu'en conditions d'enfouissement dans un compost, les phases de PLA contenues dans les échantillons

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBS/PLA/P-Cl et PBS/PLA/DES sont à l'état caoutchoutique, et non vitreux comme dans le mélange sans additif et avec A-M. Ceci pourrait faciliter leur dégradation. En conclusion, il est attendu que le mélange avec P-Cl se dégrade le plus rapidement, suivi du mélange avec DES.

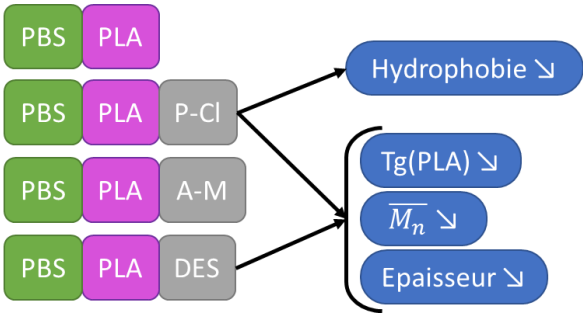


Figure 109 : Caractéristiques initiales des mélanges PBS/PLA pouvant favoriser la (bio)dégradabilité.

4.2 ESSAIS DE DÉGRADATION

Après avoir été caractérisés à l'état initial, les échantillons sont soumis à des essais de dégradation. Afin d'évaluer l'accessibilité enzymatique du PBS et du PLA au sein des mélanges, des essais d'hydrolyse enzymatique sont réalisés à l'aide de la lipase de *Pseudomonas cepacia* et de la protéinase K de *Tritirachium album*. Ensuite, des essais en milieux aqueux (boues d'épuration, conditions mésophiles aérobie 25°C et anaérobie 35°C) sont effectués afin de caractériser la biodégradabilité des films dans ces conditions. Enfin, des essais de désintégration scénarisés sont mis en place, en conditions d'enfouissement dans un sol à température ambiante et dans un compost de déchets verts à 58°C, la compostabilité industrielle étant souhaitée pour cette série de formulations.

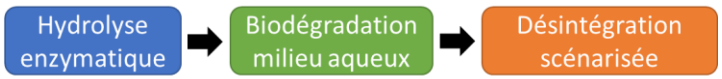


Figure 110 : Types d'essais de dégradation effectués.

4.2.1 Essais d'hydrolyse enzymatique

4.2.1.1 Hydrolyse par la lipase de Pseudomonas cepacia

Les résultats de l'hydrolyse enzymatique des mélanges PBS/PLA sont illustrés dans la Figure 111. Bien que les mélanges contiennent 60% de PBS, la présence de PLA donne lieu à des pertes de masse quasiment nulles, mis à part pour les mélanges avec P-Cl et A-M (environ 3% et 2% respectivement), pour lesquels la perte de masse est similaire sans enzyme, donc certainement causée par la perte de P-Cl et/ou de petites chaînes polymères en solution, et non par l'hydrolyse enzymatique. Ainsi, le PBS, au sein du mélange avec du PLA, ne peut pas être attaqué par la lipase étudiée. Les valeurs d'hydrophobie de surface des mélanges, en présence de PLA, sont similaires au PBS, mis à part celles du mélange avec P-Cl. Les phases de PBS ne seraient donc pas accessibles aux enzymes. Les clichés MEB des tranches à l'état initial (Figure 112) montrent peu de nodules en surface. Il serait alors possible qu'une inversion de phase ait lieu : des nodules de PBS sont inclus dans une matrice PLA au moins dans les zones proches de la surface. Le PLA n'étant pas

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

hydrolysable par la lipase de *ps. cepacia*, cela rendrait l'enzyme inefficace. Les proportions de PBS de PLA (60:40) pourraient en effet être propices à cette inversion de phases [260].

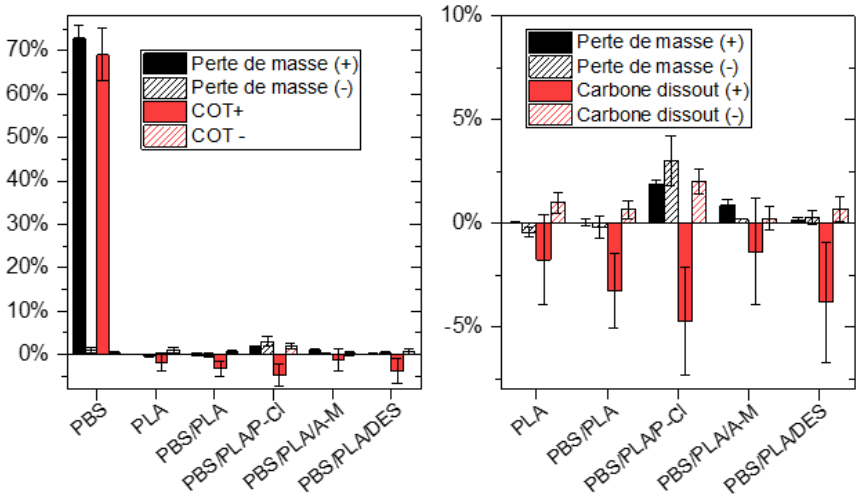


Figure 111 : Perte de masse et COT d'échantillons de mélanges PBS/PLA avec ou sans lipase de Ps. cepacia.

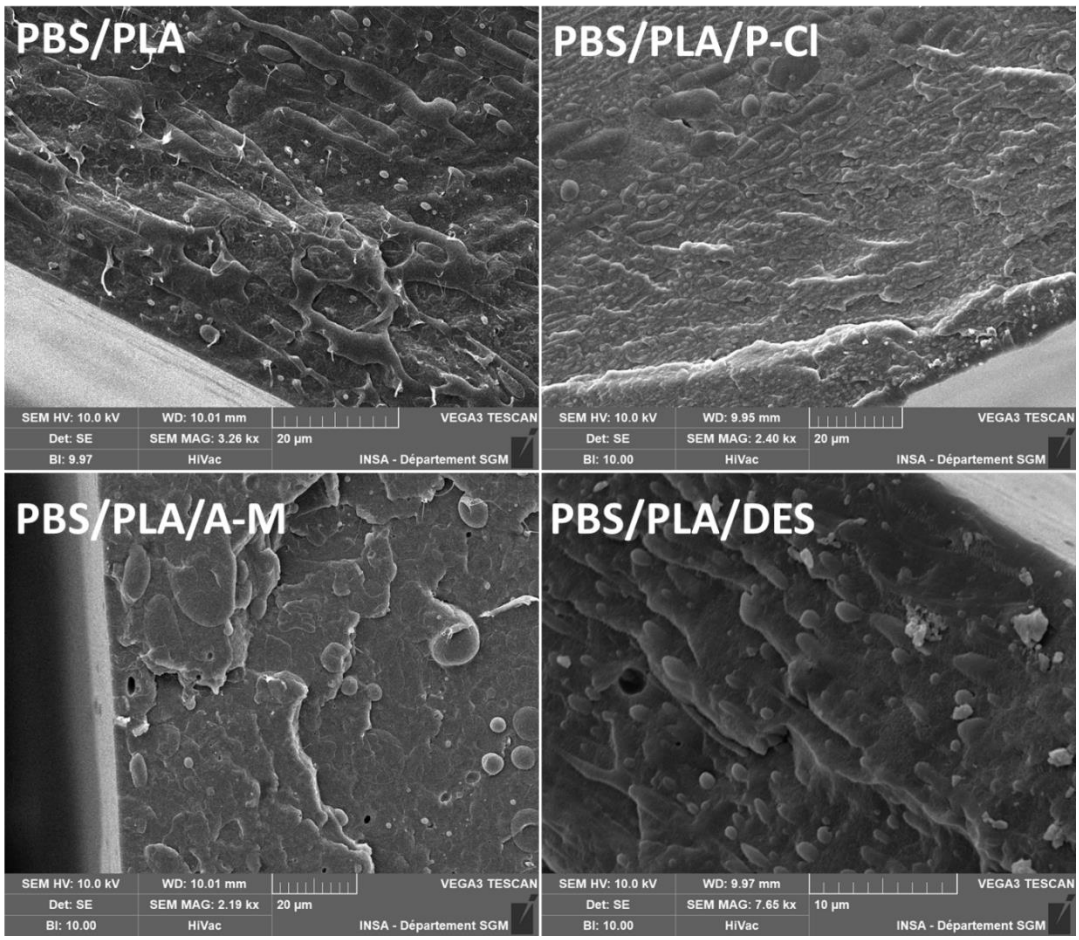


Figure 112 : Tranche des mélanges PBS/PLA observée en MEB à l'état initial, zones attenantes à la surface des films.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.1.2 Hydrolyse des mélanges PBS/PLA par la protéinase K

Les résultats de l'hydrolyse enzymatique par la protéinase K des mélanges PBS/PLA sont indiqués en Figure 113. Les témoins avec P-Cl et A-M présentent une faible perte de masse (0,7% et 0,3% respectivement), pouvant être associée à la perte d'additif ou d'oligomères en solution. Contrairement à l'essai avec la lipase de *Ps. cepacia*, la présence de PBS n'inhibe pas l'activité enzymatique de la protéinase K. Dans le cas des mélanges simplifiés, la présence de 1% de P-Cl ou DES induisait une légère diminution de l'activité enzymatique (voir 2.2.2.2). Or ici, la présence d'additif donne lieu à des pertes de masse plus importantes des mélanges PBS/PLA. De plus, l'hydrophilie plus importante du mélange avec P-Cl n'empêche pas l'hydrolyse par la protéinase K. Etant donné l'inefficacité de la lipase de *Ps. cepacia* constatée en section précédente, et les pertes de masse non négligeables causées par la protéinase K, l'hypothèse de la présence principalement de phases de PLA en surface reste cohérente. Les clichés MEB (Figure 115 et Figure 116) montrent en effet des surfaces dégradées. Le mélange PBS/PLA sans additif présente de nombreux cratères irréguliers à faible grossissement, pouvant résulter de la dégradation de phases de PLA, qui seraient alors non majoritaires en surface. A plus fort grossissement, les phases restantes présentent des stries. Cette topographie de surface suggère le fait que les phases de PLA sont bien incluses dans la matrice PBS, au moins en surface, contrairement à l'hypothèse formulée précédemment. Les clichés de PBS/PLA/P-Cl et PBS/PLA/A-M présentent une surface fortement attaquée, témoignant de la présence de phases de PLA en surface. Enfin, les clichés de PBS/PLA/DES permettent d'observer des nodules, sous la surface, ainsi que des cratères pouvant résulter de la perte d'inclusions de PBS.

La teneur en PLA a été réévaluée après analyses par RMN du proton (Figure 114). Celle-ci augmente pour tous les mélanges, ce qui est cohérent au vu de la spécificité de l'enzyme au PLA. Cependant, pour les mélanges PBS/PLA/P-Cl et PBS/PLA/DES, la diminution de la teneur en PLA mesurée est inférieure à la perte de masse constatée. Cela permet de supposer une perte de PBS, entraîné par l'hydrolyse du PLA en surface. Seule une fraction d'échantillon étant utilisée dans la détermination de la teneur en PLA, il est possible que la proportion PBS/PLA ne soit pas homogène après hydrolyse enzymatique.

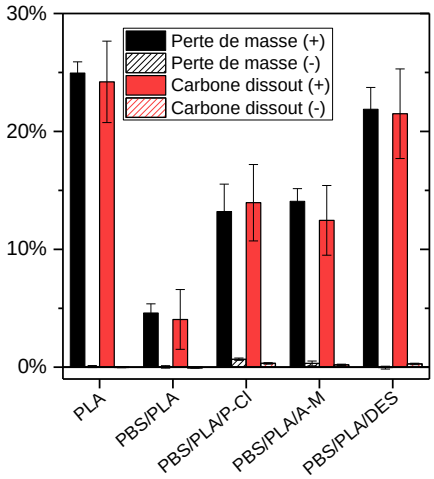


Figure 113 : Perte de masse et COT d'échantillons de mélanges PBS/PLA avec et sans protéinase K, 0,7 mg/mL.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

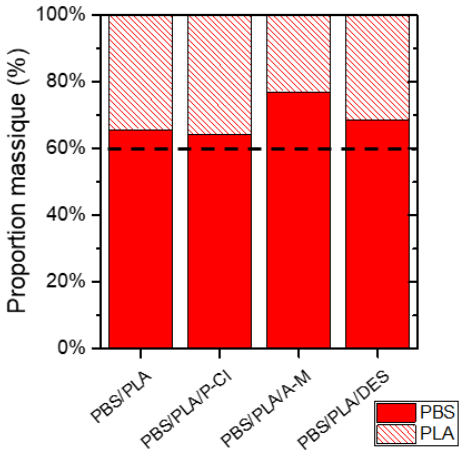


Figure 114 : Evolution des proportions de PBS et de PLA après hydrolyse enzymatique de mélanges PBS/PLA par la protéinase K. Trait en pointillé : proportions initiales.

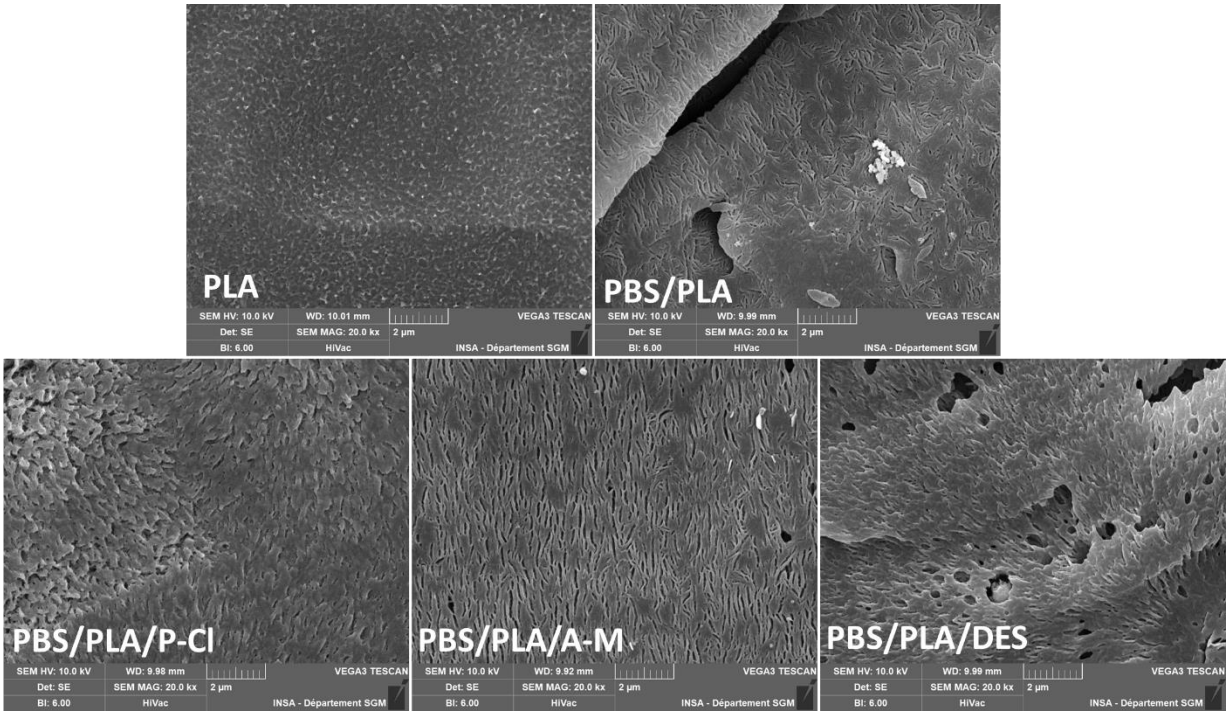


Figure 115 : Surface de mélanges de PBS/PLA avec hydrolyse enzymatique par la protéinase K, x 20k.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

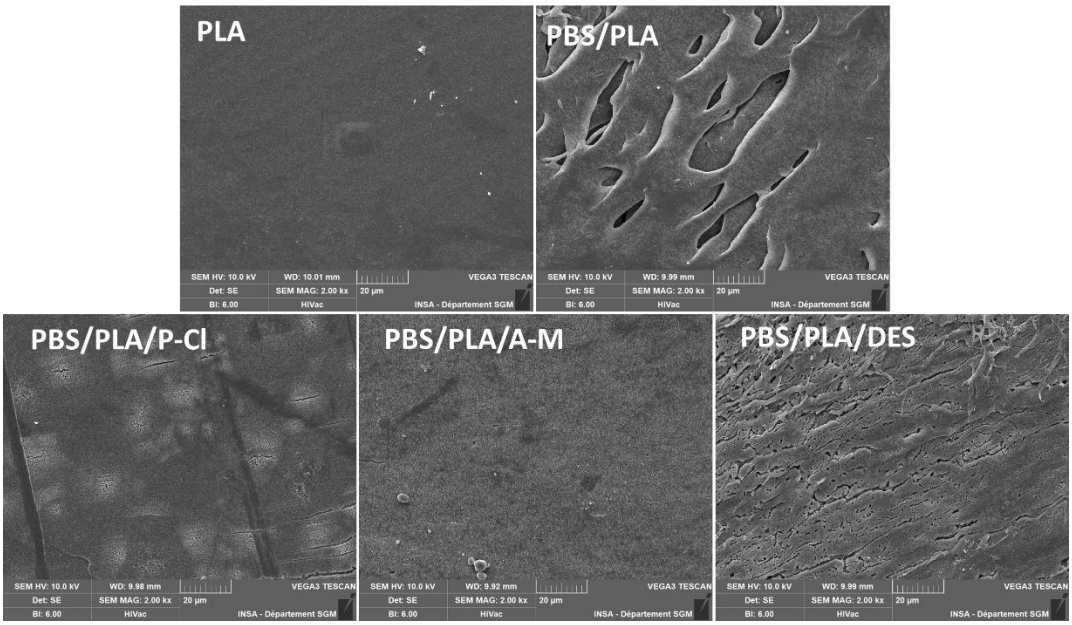


Figure 116 : Surface de mélanges de PBS/PLA avec hydrolyse enzymatique par la protéinase K, x 2k.

4.2.2 Essais de biodégradation (boues de station d'épuration)

La biodégradabilité intrinsèque des échantillons est mesurée en conditions aérobies et anaérobies, en utilisant des inocula issus de boues de station d'épuration.

4.2.2.1 Conditions aérobies 25°C sous agitation

Les conditions de l'essai et les boues utilisées sont celles de la partie 3.2.2.1. Les résultats des essais de biodégradation à 25°C en conditions aérobies sur les mélanges PBS/PLA sont reportés en Figure 117. Les **formulations étudiées sont peu biodégradables dans ces conditions expérimentales d'incubation.** Les essais sur PBS/PLA/DES présentent des variations importantes de comportement. Tout comme pour les formulations PBS/lignine, une nouvelle série d'essais de biodégradation aérobie est réalisée à 35°C, sans agitation.

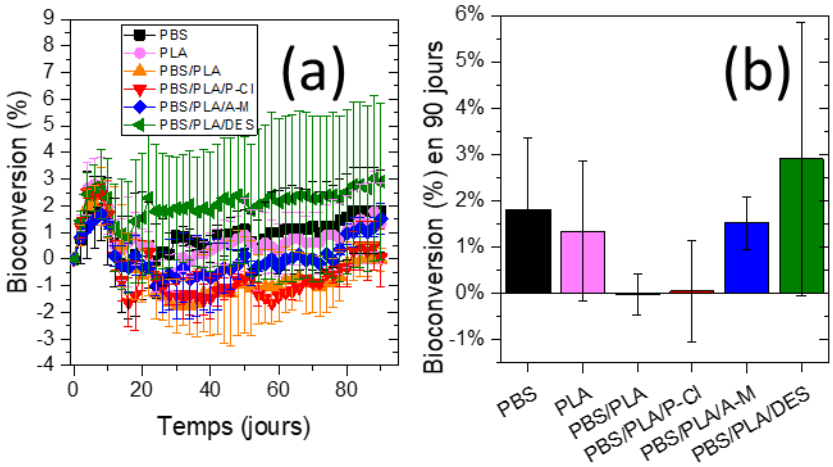


Figure 117 : Taux de bioconversion des mélanges PBS/PLA avec P-Cl, A-M et DES en conditions aérobies, 25°C (a) au cours du temps (b) au bout de 90 jours.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.2.2 Conditions aérobies 35°C sans agitation

Les résultats des essais de biodégradation à 35°C en conditions aérobies sur les mélanges PBS/PLA sont reportés en Figure 118. Les conditions sont celles présentées en section 3.2.2.2. Tout comme à 25°C, le PLA présente un taux de bioconversion nul à 35°C, la température du milieu étant toujours nettement inférieure à sa Tg (66,6°C, mesurée en partie 4.1.3). Le mélange PBS/PLA atteint un pourcentage de bioconversion de 3% à 90 jours d'incubation, soit une biodégradation très faible. Le mélange PBS/PLA/DES présente un comportement équivalent, tandis que le mélange avec A-M semble être moins assimilable que le mélange sans additif (1,5%). Le mélange PBS/PLA/P-Cl au contraire atteint un pourcentage de bioconversion plus élevé que sans additif (6% au bout de 90 jours), bien que, comme vu précédemment, l'additif P-Cl seul et en concentration élevée inhibe l'activité microbienne.

Une corrélation entre les taux de bioconversion des mélanges et les masses molaires moyennes initiales des phases PLA (voir Figure 104d) est observée. En effet, les phases de PLA dans le mélange avec P-Cl ont une masse molaire moyenne initiale très faible par rapport au mélange sans additif. Cela peut expliquer que certaines chaînes, plus courtes, peuvent être plus facilement assimilées par les micro-organismes. Par ailleurs, le mélange avec A-M présente une masse molaire moyenne initiale des phases PLA légèrement supérieure au mélange sans additif. En effet, ce mélange présente un pourcentage de bioconversion inférieur à celui du mélange sans additif. Cependant, le mélange avec DES, bien que présentant de très faibles masses molaires initiales, et contenant un additif très aisément biodégradable, n'est pas plus facilement assimilé que le mélange sans additif. Enfin, l'épaisseur initiale des films avec DES et P-Cl est plus faible (voir partie 4.1), ce qui favorise généralement la dégradation des échantillons. Ainsi, la masse molaire initiale seule ne permet pas d'expliquer les tendances observées. En outre, la masse molaire des phases de PBS est considérablement plus faible en présence d'additifs. Il est plus probable que, dans ces conditions, l'hydrophilie plus élevée du mélange avec P-Cl soit le facteur ayant favorisé la minéralisation du mélange PBS/PLA/P-Cl. Les échantillons présentant une perte de masse significative atteignent également un pourcentage de bioconversion plus élevé. Cependant, ce pourcentage est inférieur (environ 2 fois moins élevé) que le pourcentage de perte de masse, ce qui indique que les produits de dégradation et espèces migrant en dehors de la matrice polymère ne sont pas totalement assimilés. Il peut s'agir d'oligomères intermédiaires, on bien de produits non biodégradables dans les conditions de test (voir Figure 118c).

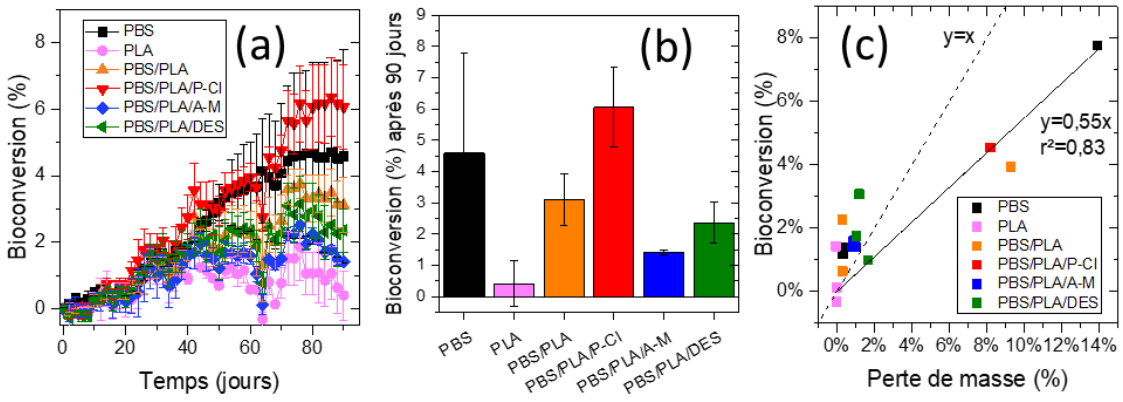


Figure 118 : Pourcentages de bioconversion des mélanges PBS/PLA avec P-Cl, A-M et DES en conditions aérobies, sans agitation, à 35°C (a) au cours du temps (b) au bout de 90 jours (c) corrélation entre perte de masse et pourcentage de bioconversion après 90 jours.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.2.3 Conditions anaérobies 35°C

Les résultats des essais de biodégradation à 35°C en conditions anaérobies sur les mélanges PBS/PLA sont illustrés par la Figure 119. Les conditions sont celles présentées en partie 3.2.2.3 (voir page 134). Le PBS, PLA, PBS/PLA, et PBS/PLA/A-M atteignent des taux de bioconversion inférieurs à 1% après 90 jours d'incubation en conditions anaérobies. Le mélange PBS/PLA/DES est converti en méthane à hauteur de 2%, avec toutefois un écart type important. Le mélange PBS/PLA/P-Cl atteint un taux de bioconversion de 8% après 90 jours d'incubation, alors que le P-Cl seul et en concentration plus élevée inhibe l'activité microbienne (voir partie 3.2.2.3.2). Les films de cette formulation, ainsi qu'avec DES ont, à l'état initial, une épaisseur plus faible ainsi que des masses molaires moyennes des phases PBS et PLA plus faibles (partie 4.1.2). Le taux de bioconversion est considérablement plus élevé pour le mélange avec P-Cl, que pour celui avec DES, bien que le DES soit biodégradable. Les facteurs d'influence prédominants dans ce cas pourraient être alors :

- L'hydrophilie plus élevée du PBS/PLA/P-Cl ;
- La masse molaire des phases PLA, qui est plus faible avec P-Cl qu'avec DES.

Après analyse du mélange PBS/PLA/P-Cl en RMN du proton dans le $CDCl_3$, il est constaté que **les proportions de PBS et PLA sont inchangées après biodégradation**, ce qui ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle dégradation préférentielle de phases de PBS ou PLA.

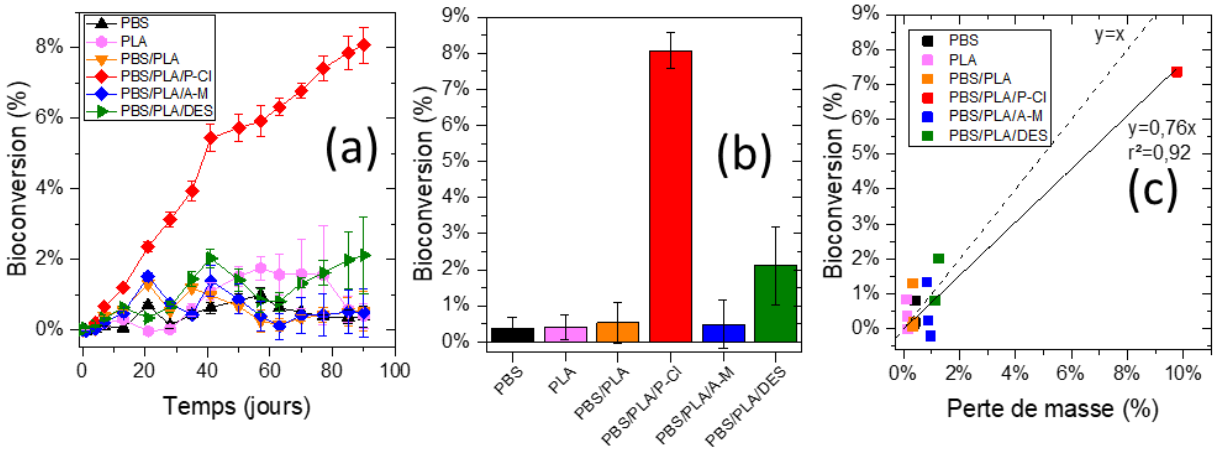


Figure 119 : Taux de bioconversion des mélanges PBS/PLA avec P-Cl, A-M et DES en conditions anaérobies, 35°C (a) au cours du temps ; (b) après 90 jours d'incubation ; (c) taux de bioconversion en fonction de la perte de masse.

4.2.2.4 Conclusion des essais de biodégradation

Les échantillons de la série PBS/PLA présentent des taux de bioconversion très faibles après essais de biodégradation en conditions aérobies à 25°C. A 35°C, le mélange avec P-Cl, bien que cet additif inhibe l'activité microbienne à concentration élevée, présente le taux de bioconversion le plus élevé, en conditions aérobies et anaérobies. Ce mélange présente, à l'état initial, des masses molaires des phases PBS et PLA faibles, une épaisseur faible, ainsi qu'une certaine hydrophilie. Le mélange avec DES présente des caractéristiques initiales similaires, en ayant toutefois une hydrophobie de surface équivalente à celle du mélange sans additif. Or, les taux de bioconversion étant inférieurs, il semblerait alors que l'hydrophobicité des mélanges avec P-Cl soit le facteur d'influence prédominant dans les résultats de biodégradabilité.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4.2.3 Essais de désintégration

Des essais de dégradation scénarisés sont réalisés en conditions d'enfouissement dans un sol à température ambiante, et dans un compost à 58°C. Des essais ont également lieu dans de l'eau permutée à 58°C et à l'air humide à température ambiante, afin d'étudier le phénomène d'hydrolyse abiotique seul, ainsi que dans une solution de NaOH à pH 12 qui permet une hydrolyse accélérée en conditions basiques. Les caractéristiques du sol et du compost sont celles indiquées en partie 3.2.3 pour les mélanges PBS/lignine.

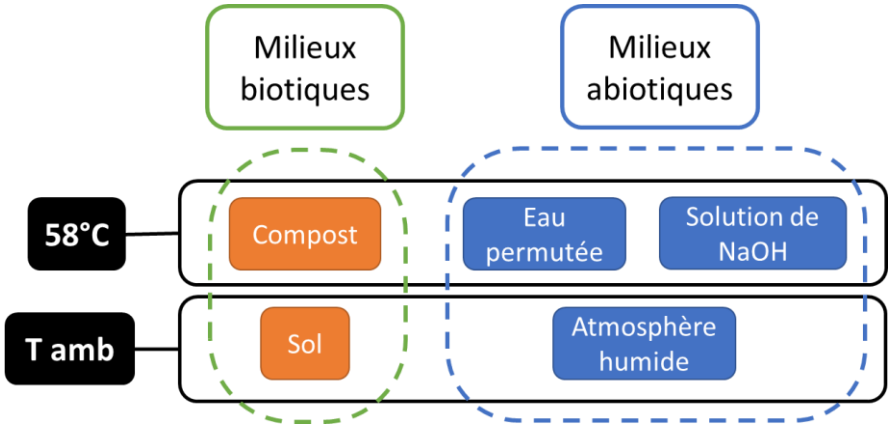


Figure 120 : Essais de désintégration choisis pour la série PBS/PLA.

4.2.3.1 Observations visuelles

	Sol T°C amb			Compost 58°C		
Formulation\Mois	1	2	3	1	2	3
PBS						
PLA						
PBS/PLA						
PBS/PLA/P-Cl						
PBS/PLA/A-M						
PBS/PLA/DES						

Aucune fragmentation
1/2 fragmenté
2/2 fragmentés

Figure 121 : Fragmentation observée après essais de désintégration dans un sol à température ambiante et dans un compost à 58°C, série PBS/PLA.

Les données de fragmentation des échantillons en conditions d'enfouissement sont résumées dans la Figure 121. En conditions d'enfouissement dans un sol à température ambiante, le mélange PBS/PLA/P-Cl est le seul présentant une fragmentation après 3 mois d'incubation. Un seul échantillon de PLA s'est par ailleurs fragmenté. En conditions de compostage, le même mélange (avec P-Cl) se fragmente dès le premier mois. Après deux mois, le mélange PBS/PLA sans additif est le seul mélange qui ne se fragmente pas. A l'issue du troisième mois d'incubation dans le compost, les échantillons sont totalement fragmentés. Quelle que soit la nature de l'additif, la fragmentation dans le compost est plus rapide en présence d'additif pour le mélange PBS/PLA.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Après vieillissement à l'air saturé d'humidité à température ambiante, aucun changement d'aspect n'est observé, hormis pour les échantillons de PBS/PLA/P-Cl, qui présentent des fissures à l'issue du troisième mois d'incubation et sont devenus fragiles (Figure 122).

Figure 122 : Echantillon de PBS/PLA/P-Cl après 3 mois à l'air ambiant humide.

4.2.3.2 Pertes de masse

Les pertes de masses sont présentées sur la Figure 123. Après vieillissement en conditions d'enfouissement dans un sol (Figure 123a) :

- Des écarts importants sont constatés, notamment pour le mélange PBS/PLA/DES, ce qui peut témoigner de l'hétérogénéité du milieu ;
- Après 3 mois, le mélange PBS/PLA/DES présente des pertes de masse importantes, alors que les autres mélanges sont peu dégradés. Etant donné que le DES est facilement biodégradable (voir partie 3.2.2.1.2), il peut être supposé que c'est un substrat favorisant le développement de micro-organismes, pouvant ensuite dégrader le matériau.

Après dégradation en conditions de compostage à 58°C (Figure 123b) :

- Les pertes de masse sur échantillons PBS/PLA/P-Cl ne sont pas estimées en raison d'une fragmentation importante dès le premier mois ;
- Les échantillons de PBS/PLA/DES présentent une perte de masse conséquente à partir du 2ème mois, puis n'ont pas pu être pesés par la suite.

Après dégradation dans l'eau à 58°C (Figure 123c) :

- Les mélanges PBS/PLA/P-Cl présentent la perte de masse la plus importante dès le premier mois et ne peuvent plus être pesés les mois suivants en raison d'une fragmentation trop importante ;
- Certains échantillons présentent une perte de masse légèrement plus importante au deuxième mois qu'au troisième mois. Cela peut être dû à des variations de températures au sein de l'enceinte à 58°C, ainsi qu'au fait que les mesures sont effectuées seulement en duplicata, ce qui ne garantit pas la meilleure répétabilité ;
- Les **mélanges contenant un LI ou le DES présentent des pertes de masse plus importantes que sans additif**. Dans le cas du A-M, la différence avec le mélange PBS/PLA sans additif étant de l'ordre de 1%, il n'est pas exclu que la perte de masse soit liée à une migration de l'A-M dans le milieu.

Après dégradation à pH basique (Figure 123d) :

- Les pertes de masse sont plus importantes en milieu basique par rapport au milieu neutre ;
- Les mélanges PBS/PLA/P-Cl et PBS/PLA/A-M présentent les pertes de masse les plus importantes le premier mois.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

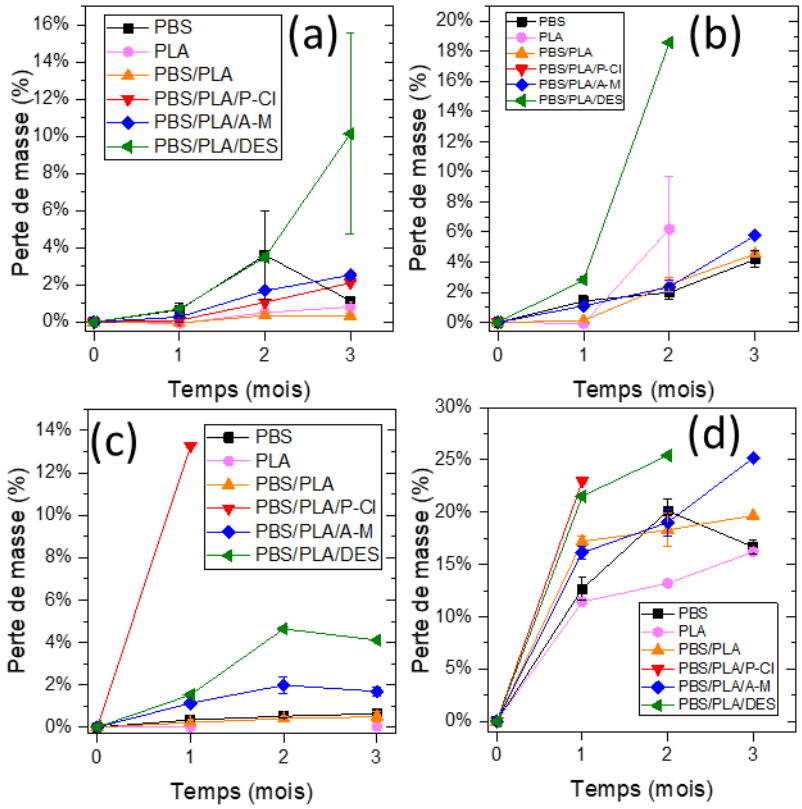


Figure 123 : Perte de masse des échantillons PBS, PLA et mélanges PBS/PLA dans (a) un sol, (b) du compost, (c) de l'eau (d) une solution de NaOH pH 12. Le PBS/PLA/P-Cl en conditions de compostage (b) n'a jamais pu être pesé. NB : en raison de la mesure de masse de possible seulement pour un échantillon sur deux (perte de fragments), l'écart type n'est pas représenté après enfouissement dans un compost pour le PBS/PLA et PBS/PLA/A-M au 3ème mois, et PBS/PLA/DES au 2ème mois, après immersion dans de l'eau permutée pour le PBS/PLA/P-Cl au 1er mois, et PBS/PLA/DES aux mois 1 et 3, après hydrolyse basique pour le PLA aux 2ème et 3ème mois, le PBS/PLA et PBS/PLA/A-M au 3ème mois, le PBS/PLA/P-Cl au 1er mois, et le PBS/PLA/DES aux 1er et 2ème mois.

4.2.3.3 Masses molaires mesurées en chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires, mesurées en SEC, avant et après dégradation, sont présentées en (Figure 124 et Figure 125). Comme évoqué dans la partie 4.1.2, le signal du PLA étant peu visible dans les mélanges PBS/PLA, il est supposé que les masses molaires mesurées sont celles du PBS dans les mélanges. A 58°C (Figure 124), il est constaté que la diminution de masse molaire moyenne des mélanges PBS/PLA/P-Cl et PBS/PLA/DES est très importante dès le premier mois, puis diminue peu entre le 1er et 3ème mois. Il est possible qu'un seuil limite soit atteint, en dessous duquel les chaînes polymères sont trop courtes et migrent hors de l'échantillon. Cette tendance est plus marquée pour le mélange avec P-Cl, ce qui est cohérent avec la fragilité observée des échantillons et leur fragmentation rapide en conditions d'enfouissement dans un compost. Il est intéressant de constater que l'évolution des masses molaires moyennes est similaire dans un compost et en immersion dans de l'eau permutée. Cela **permet de supposer que l'hydrolyse abiotique est le principal mécanisme causant des coupures de chaînes de PBS dans le volume de l'échantillon lors des essais d'enfouissement dans un compost à 58°C**.

Au cours des essais à température ambiante (Figure 125), seul le mélange PBS/PLA/P-Cl, et dans une moindre mesure le mélange PBS/PLA/DES, subissent une diminution de masse molaire moyenne dès le

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

premier mois. L'évolution des masses molaires moyennes est similaire au cours de la dégradation en conditions d'enfouissement dans un sol et à l'air humide, ce qui permet de supposer que l'hydrolyse abiotique est le principal mécanisme à l'origine des coupures de chaînes. Il a été vu dans la partie 4.2.3.2 que le mélange PBS/PLA/DES présente pourtant une perte de masse importante dans le sol après 3 mois d'enfouissement. Cette perte de masse étant imputée à la présence de microorganismes, cela indique que la dégradation causée par les micro-organismes semble correspondre principalement à une dégradation en surface, locale, contribuant peu à l'hydrolyse des chaînes polymères du cœur de l'échantillon.

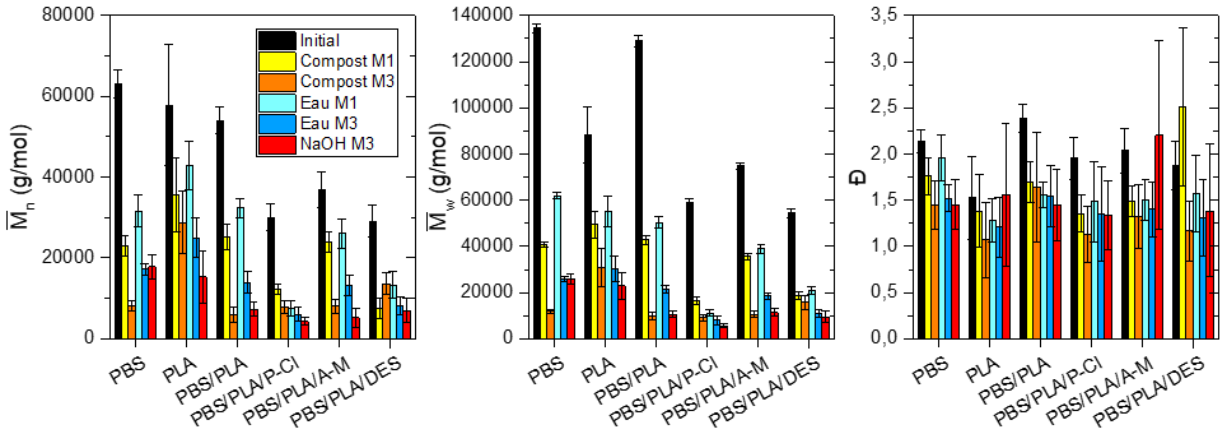


Figure 124 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse et de la dispersité du PBS dans les mélanges PBS/PLA après essais de désintégration dans un compost, dans l'eau permutée et dans une solution de NaOH, à 58°C, au bout de 1 et 3 mois.

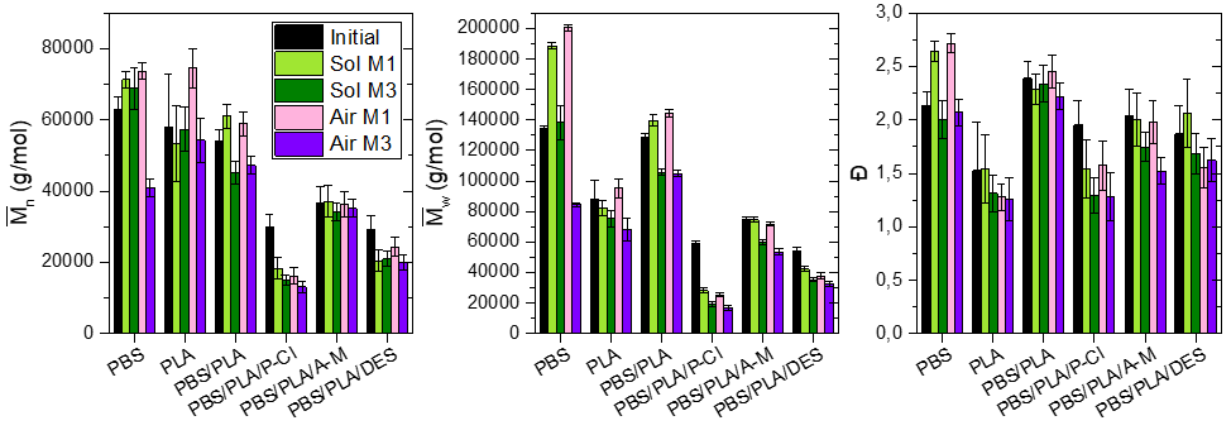


Figure 125 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse et de la dispersité du PBS dans les mélanges PBS/PLA après essais de désintégration dans un sol, et à l'air ambiant, à température ambiante, au bout de 1 et 3 mois.

4.2.3.4 Evolution de la teneur en PLA (RMN)

Les proportions en PBS et PLA des mélanges ont été réévaluées après dégradation dans le but d'identifier d'éventuels changements de composition (Figure 126). Après incubation à 58°C, quel que soit l'essai, le mélange PBS/PLA/P-Cl voit sa teneur en PLA diminuer : celle-ci est de 40% massique initialement, mais atteint environ 30% après dégradation dans l'eau et le compost, et 20% après dégradation en solution basique. Cette baisse de teneur en PLA est observée pour le mélange PBS/PLA/DES après dégradation dans une solution de NaOH et dans un compost. La température des essais concernés étant de 58°C, il est

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

attendu que la dégradation du PLA soit rapide étant donné que sa Tg est inférieure pour les mélanges avec P-Cl et DES à l'état initial. De plus, les phases de PLA étant dégradées au cours de la mise en œuvre, leur masse molaire moyenne initiale est faible. Ainsi, cette dernière atteint plus rapidement un seuil critique où les petites chaînes peuvent migrer en dehors de la matrice.

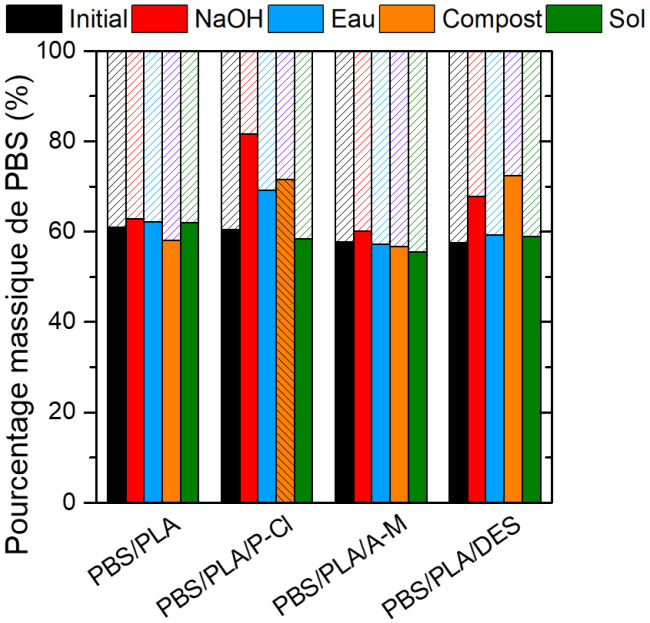


Figure 126 : Proportions massiques relatives de PBS (bâtons pleins) et PLA (bâtons hachurés) dans les matrices PBS/PLA à l'état initial, puis après 3 mois d'essai de dégradation. Donnée hachurée du PBS/PLA/P-Cl acquise au bout de 2 mois d'essai.

4.2.3.5 Evolution des caractéristiques thermiques (DSC)

Les températures de fusion du PLA et du PBS, ainsi que le taux de cristallinité des phases de PLA, sont représentés en Figure 127. La température de fusion du PBS évolue peu au cours des essais de dégradation. En revanche, **celle des phases de PLA chute d'environ 30°C pour le PBS/PLA/P-Cl après 3 mois dans l'eau à 58°C et dans un compost**. Le pic de fusion en conditions basiques n'est plus visible. Cette diminution est également visible, de façon moins importante pour le mélange avec DES, puis pour le PLA seul et les autres mélanges. En conditions d'enfouissement dans un sol **à température ambiante** et à l'air ambiant, **la température de fusion du PLA ne varie pas**. La diminution de Tm du PLA est supposée due à une diminution de masse molaire très importante. Dans la littérature, il est connu que la Tm ne dépend pas de la masse molaire, sauf si celle-ci est en dessous d'un certain seuil, auquel cas, plus la masse molaire est faible plus la Tm diminue [324], [325]. Ainsi, comme attendu, à 58°C, les phases PLA se dégradent rapidement, alors qu'à température ambiante (sol, air humide), elles se dégradent peu.

Concernant les taux de cristallinité, l'enthalpie associée au pic de cristallisation à froid du PLA chevauchant le pic de fusion du PBS, il n'est pas possible d'évaluer la cristallinité du PLA avant analyse pour les mélanges PBS/PLA. Seule la cristallinité du PLA seul peut être étudiée (Figure 127). Il est constaté qu'après essais à 58°C, le PLA, initialement amorphe, est semi-cristallin avec un taux de cristallinité important. Au cours de l'essai, la température du milieu est en effet suffisamment importante pour que le PLA cristallise. Le taux de cristallinité après dégradation dans l'eau est toutefois inférieur à celui après dégradation dans un compost ou dans un milieu basique, ce qui suggère une dégradation plus rapide des phases amorphes dans ces deux dernières conditions.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

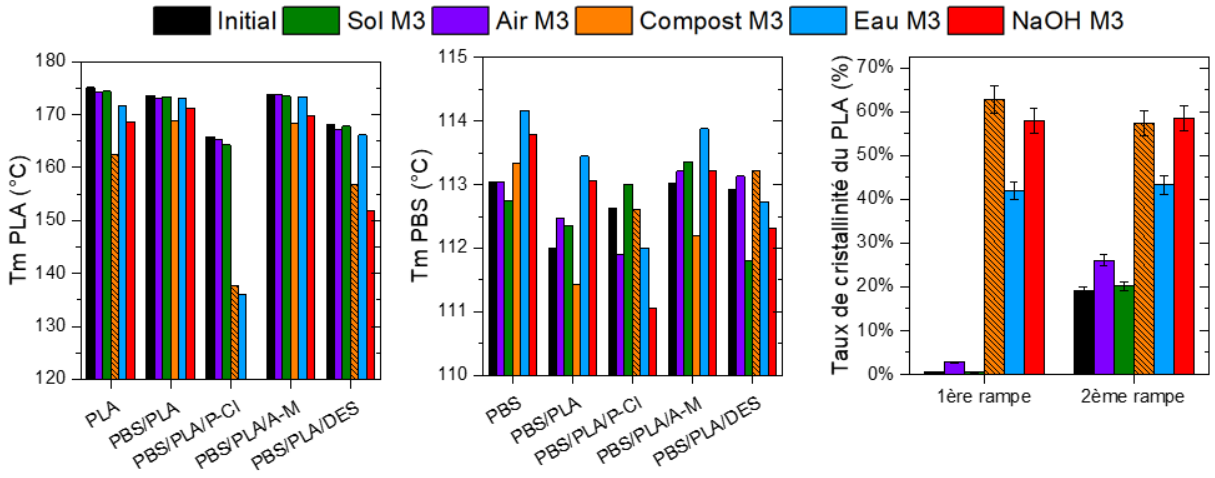


Figure 127 : Températures de fusion des phases de PLA (a) et de PBS (b) au sein des mélanges PBS/PLA, et taux de cristallinité du PLA seul, avant et après essais de dégradation de 3 mois, déterminés en DSC. Les bâtons hachurés représentent des données acquises au 2ème mois, les échantillons concernés étant irrécupérables au 3ème mois.

4.2.3.6 Evolution de la surface

Les surfaces des échantillons, observées au MEB après 3 mois d'hydrolyse dans l'eau à 58°C sont présentées respectivement en Figure 128. Après dégradation, à fort grossissement, des fissures sont observées à la surface des échantillons et sont particulièrement prononcées dans le cas des mélanges avec P-Cl (Figure 128 c1) et DES (Figure 128 e1). A faible grossissement, des cercles ou cratères, ressemblant à des « bulles éclatées » sont présents à la surface. Très peu sont visibles sur la surface du mélange PBS/PLA sans additif (Figure 128 b2). Ils sont très nombreux sur la surface du mélange avec P-Cl (Figure 128 c2) et DES (Figure 128 e2). Ces cratères sont visibles sur la surface du PLA seul. Cela montre que, bien que l'hydrolyse se déroule dans le volume de l'échantillon (diminution globale de masse molaire), la dégradation peut être plus rapide localement en surface. Ce type de cratères, signes de dégradation en surface, a été observé en milieu basique par Tham et al. (2014) [335], bien que dans notre cas il ne s'agit pas d'un environnement basique. Il a en effet été constaté dans le cas de l'hydrolyse du PLA, qu'en milieu basique, bien que les mécanismes de dégradation dans le volume soient présents, l'érosion en surface peut jouer un rôle prépondérant [336]. Les cercles, attribués à la dégradation du PLA sont observables en grand nombre sur la surface de PLA, PBS/PLA/P-Cl, PBS/PLA/A-M et PBS/PLA/DES. En revanche, très peu sont visibles sur la surface du mélange PBS/PLA sans additif, ce qui pourrait témoigner d'une présence moins importante de phases de PLA à la surface des films pour cette formulation. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats d'hydrolyse enzymatique par la protéinase K des mélanges (voir partie 4.2.1.2), où les pertes de masse pour le mélange PBS/PLA sont moins importantes que pour les mélanges avec additif compatibilisant.

Les clichés des surfaces des échantillons après 3 mois d'hydrolyse dans une solution de NaOH sont présentés en annexe B (page 269). Ces clichés permettent de constater que le mélange avec A-M présente une topologie suggérant une inversion de phase au sein de l'échantillon (Figure 129). En effet, on peut observer des phases lisses fissurées par la dégradation, et des phases creusées et laissant apparaître des nodules avec surface lisse.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

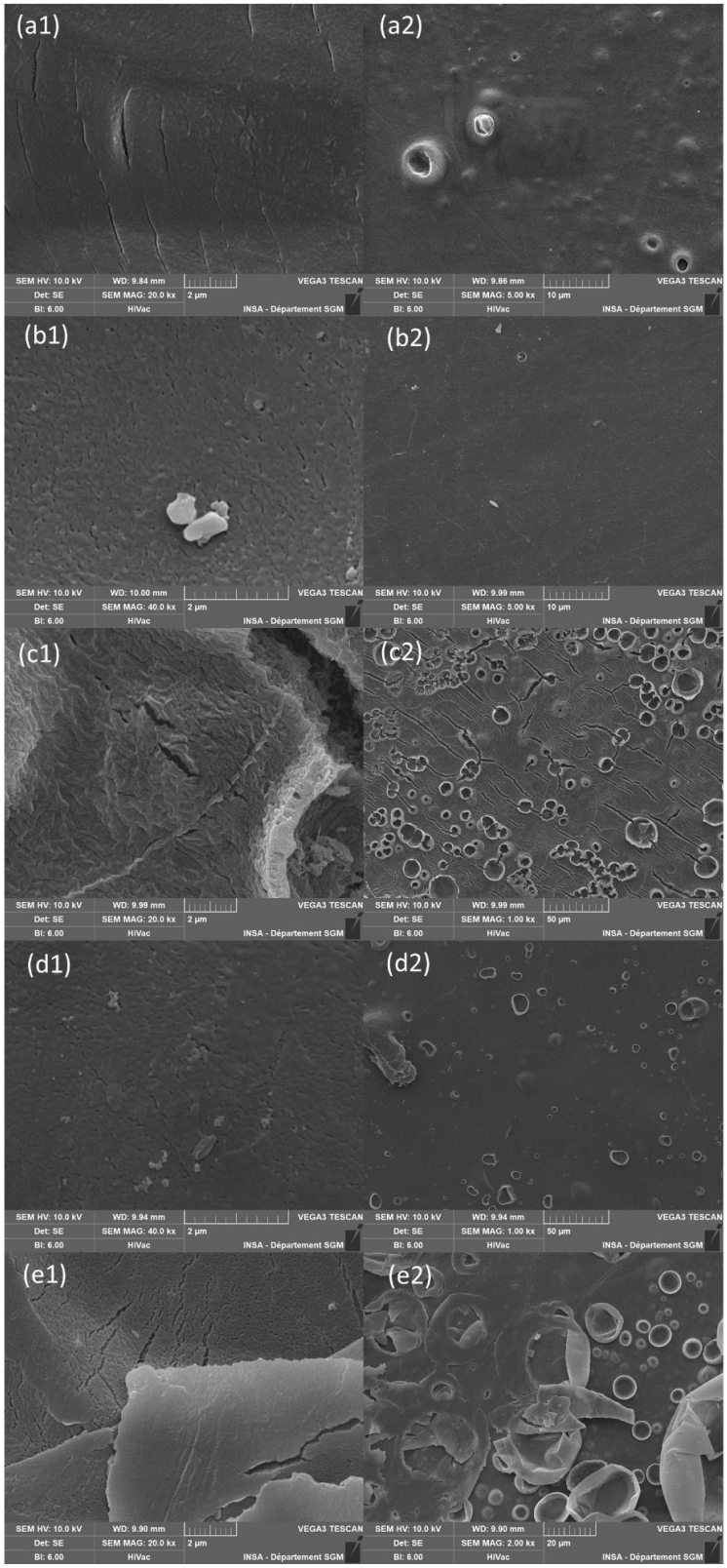


Figure 128 : Observation au MEB de la surface de (a) PLA (b) PBS/PLA (c) PBS/PLA/P-Cl (d) PBS/PLA/A-M (e) PBS/PLA/DES, après 3 mois de dégradation dans l'eau à 58°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

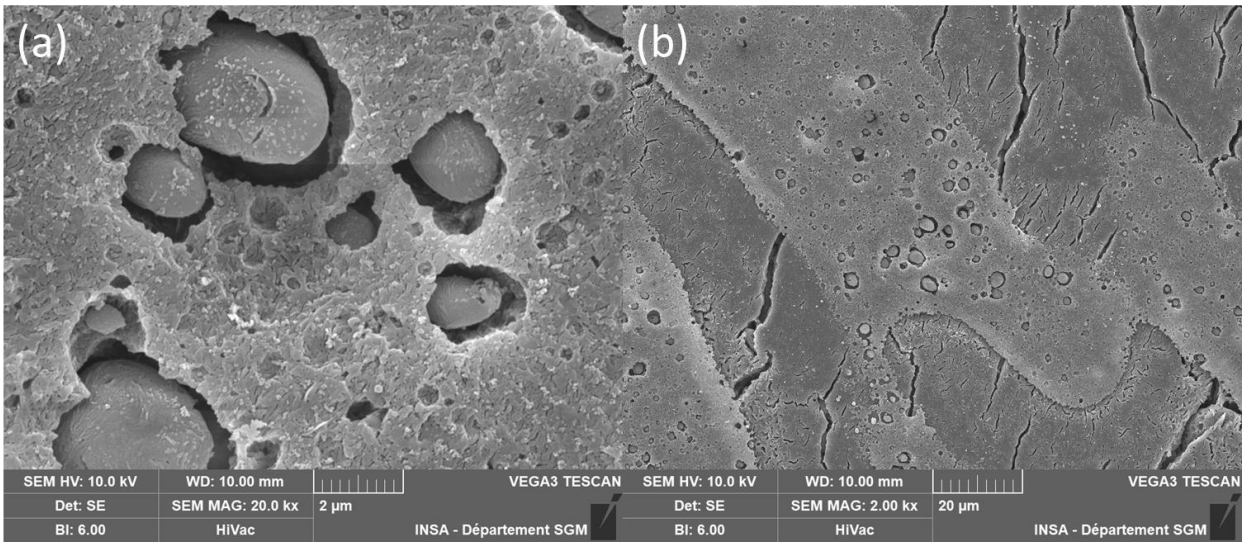


Figure 129 : Observation au MEB de la surface de PBS/PLA/A-M après 3 mois de dégradation dans une solution de NaOH à 58°C.

4.2.3.7 Produits de dégradation

De façon similaire aux mélanges PBS/lignine, les produits de dégradation solubles dans l'eau des mélanges PBS/PLA sont analysés par spectroscopie RMN du proton. Il est attendu d'observer de l'acide lactique (produit de dégradation final du PLA par hydrolyse) ainsi que des oligomères de PLA. En effet Schliecker et al. (2003) ont montré que les chaînes de PLA de masse molaire inférieure à 830 g/mol sont solubles dans l'eau [84]. Les spectres sont visibles en annexe C (page 278). Il y est constaté qu'avec ajout d'A-M et de DES, la présence de pics supplémentaires est constatée, pouvant correspondre à la migration de ces deux additifs en solution. Le P-Cl n'étant pas miscible avec l'eau, il n'est pas possible de l'identifier.

4.2.3.8 Conclusions des essais de désintégration

A 58°C, la température du milieu est propice à la dégradation des phases de PLA, dont la Tg est légèrement supérieure dans les mélanges PBS/PLA et PBS/PLA/A-M (respectivement 65,1°C et 63,4°C), proche pour le mélange PBS/PLA/DES (58,8°C), et inférieure pour le mélange PBS/PLA/P-Cl (53,4°C). Ainsi, au niveau macroscopique, après enfouissement dans un compost, tous ces mélanges présentent de la fragmentation. Le mélange avec P-Cl, se fragmente systématiquement et n'a jamais pu être pesé. En conditions d'immersion dans de l'eau à 58°C, il présente, au premier mois, une perte de masse très élevée. La formulation avec DES présente également des pertes de masse importantes en conditions d'enfouissement dans un compost. Ces états de dégradation avancée sont associés à une diminution de la température de fusion du PLA, ainsi qu'à une diminution de la teneur en PLA dans le mélange, témoignant de la dégradation rapide des phases de PLA à 58°C. Le PBS/PLA/P-Cl, ayant la Tg du PLA et la masse molaire moyenne en nombre du PLA les plus faibles à l'état initial, ainsi qu'une certaine hydrophilie, se désintègre le plus rapidement à 58°C. Bien que la dégradation des phases de PLA soit la plus visible, les masses molaires moyennes des phases PBS diminuent également. Ainsi les phases de PLA, préalablement dégradées, en atteignant des masses molaires très faibles au cours du vieillissement, pourraient agir comme « points faibles », permettant une meilleure accessibilité aux phases de PBS, en participant à l'augmentation de la surface spécifique lorsque les petites chaînes de PLA migrent en dehors de l'échantillon et/ou sont assimilées, ou bien en assurant une meilleure perméabilité à l'eau du fait de leur teneur importante en groupement hydrophiles (-OH et –COOH).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

A température ambiante, le mélange avec P-Cl est le seul mélange à présenter de la fragmentation après trois mois d'incubation dans un sol. De plus, il devient fragile (apparition de fissures) après essais dans une enceinte humide, ce qui rend compte de la fragilité de l'échantillon causée par l'hydrolyse abiotique. Cependant, les caractéristiques thermiques du PLA, ainsi que la teneur en PLA, ne varient pas. A température ambiante, la température n'est pas assez élevée pour induire une dégradation très importante des phases de PLA, qui pourtant présentent des masses molaires moyennes initiales très faibles avec P-Cl et DES. Toutefois, le mélange avec DES présente des pertes de masse importantes après enfouissement dans un sol, avec des écart-types élevés, sans pour autant que la masse molaire du PBS, ou les propriétés thermiques évoluent de façon significative. Ceci témoigne de mécanismes de dégradation biotiques, causés par des populations locales de micro-organismes ou organismes. Le DES étant très aisément biodégradable, il pourrait améliorer la biodégradablité globale en améliorant l'accessibilité à la matrice, une fois assimilé.

Tout comme observé lors des essais précédents, les évolutions de la masse molaire moyenne du PBS étant similaires en milieu biotique et abiotique, il semble que l'hydrolyse abiotique soit le principal mécanisme causant des coupures de chaînes au cœur des échantillons.

4.3 CONCLUSION GENERALE SUR LA SERIE PBS/PLA

Contrairement à la série PBS/lignine, étudiée précédemment, les échantillons de la série PBS/PLA présentent des caractéristiques initiales très différentes selon l'additif compatibilisant utilisé, le P-Cl et le DES catalysant des dégradations thermiques au cours de la mise en œuvre. Ces mélanges présentent des masses molaires moyennes, une Tg du PLA, et des épaisseurs plus faibles. En outre, le mélange avec P-Cl présente une surface plus hydrophile. Les phases de PLA étant « prédégradées » à l'état initial, celles-ci se détériorent significativement à 58°C, notamment en raison du fait que leur Tg est proche, voire inférieure (pour le PBS/PLA/P-Cl) à la température des milieux, ce qui se traduit par une diminution de la température de fusion des phases de PLA, ainsi qu'une diminution de la teneur en PLA dans le mélange. A température ambiante en revanche (enfouissement dans un sol, air humide), les caractéristiques thermiques du PLA sont inchangées. Le mélange avec P-Cl présente toutefois une fragmentation partielle après 3 mois d'enfouissement dans le sol. Le mélange avec DES subit des mécanismes biologiques de dégradation, caractérisés par une perte de masse importante, sans pour autant affecter de manière significative la masse molaire moyenne globale dans le cœur de l'échantillon. Au cours des essais de biodégradation à 35°C, la formulation PBS/PLA/P-Cl présente les taux de bioconversion les plus importants, en conditions aérobies et anaérobies, bien que le P-Cl seul (mais à concentration plus élevée) inhibe l'activité des boues.

L'étude de la dégradation de la série de mélanges PBS/PLA permet de proposer une solution dans la formulation de matériaux à dégradabilité contrôlée. **En effet, le degré de dégradation des phases de PLA au cours de la mise en œuvre régit le comportement en fin de vie du mélange**. Le mélange PBS/PLA/DES par exemple, lors d'une hydrolyse abiotique à température ambiante, conserve son intégrité avec une dégradation peu importante des phases de PLA, alors qu'à 58°C, les phases de PLA de faible masse molaire à l'état initial, et dont la Tg initiale est proche de la température du milieu, se dégradent rapidement et constituent des « points faibles ». Ce mélange pourrait donc être adapté à une utilisation à température ambiante, suivie d'une fin de vie en conditions de compostage à 58°C. De plus, en conditions d'enfouissement dans un sol, ce mélange peut être sujet aux mécanismes de dégradation biotiques, ce qui suggère qu'il pourrait être biodégradable également à température ambiante en milieux biotiques. Cette formulation est donc très intéressante car elle présente une biodégradabilité contrôlable, de meilleures

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

propriétés mécaniques en présence de DES (voir Tableau 42), qui joue le rôle de compatibilisant biodégradable.

Le mélange avec P-Cl présente un état de dégradation des phases PLA avancé à l'état initial, ainsi qu'une hydrophilie plus importante que les autres mélanges, ce qui implique une dégradation importante liée à une hydrolyse abiotique, à température ambiante comme à 58°C. Ce mélange ne serait pas adapté à une durée d'utilisation longue, d'autant plus que ses propriétés mécaniques initiales, sont peu intéressantes car les phases de PLA sont trop dégradées pour jouer le rôle d'agent renforçant. Il serait donc très adapté à une durée d'utilisation courte, comme alternative rapidement dégradable au PBS seul (qui possède une rigidité similaire et un allongement à la rupture plus faible). Cependant, le P-Cl peut migrer hors de l'échantillon et se retrouver dans le milieu de dégradation. Or, cet additif n'est pas biodégradable, et présente une certaine toxicité à concentration élevée.

Le mélange avec A-M présente un comportement en fin de vie, en conditions scénarisées et dans des boues d'épuration, similaire au mélange sans additif, ce qui pouvait être prévisible du fait que les caractéristiques initiales du matériau sont peu affectées par l'ajout d'A-M. Or, certaines de ces caractéristiques sont des facteurs jouant un rôle prépondérant sur la biodégradabilité (masse molaire, Tg, hydrophobie).

*Tableau 41 : Récapitulatif des résultats des essais de dégradation menés sur les mélanges de la série PBS/PLA, et des masses molaires initiales des phases PBS et PLA déterminées en RMN du proton. * : 1 seul échantillon analysé.*

Formulation	$\overline{M_n}$ PBS (kg/mol) init.	$\overline{M_n}$ PLA (kg/mol) init.	Biodégradation aérobie 35°C (% bioconversion)	Biodégradation anaérobie 35°C (% bioconversion)	Enfouissement sol (% perte de masse)	Enfouissement compost 58°C (% perte de masse)	Hydrolyse lipase (% perte de masse)	Hydrolyse prot. K (% perte de masse)
PBS	25,9 ± 2,2	-	4,6 ± 3,2	0,4 ± 0,3	1,2 ± 0,1	4,2 ± 0,6	72,8 ± 2,9	-
PLA	-	33,5 ± 7,9	0,4 ± 0,8	0,4 ± 0,3	0,8 ± 0,1	6,2 ± 3,5 (2ème mois)	0,0 ± 0,1	24,9 ± 0,9
PBS/PLA	27,9 ± 1,6	30,1 ± 3,0	3,1 ± 0,9	0,5 ± 0,6	0,3 ± 0,2	4,5*	0,1 ± 0,2	4,6 ± 0,8
PBS/PLA/P-Cl	15,8 ± 0,7	**4,1 ± 0,3**	**6,1 ± 1,3**	**8,1 ± 0,5**	2,1*	N.A.	1,9 ± 0,3	13,2 ± 2,3
PBS/PLA/A-M	19,0 ± 1,3	37,1 ± 3,5	1,4 ± 0,1	0,5 ± 0,6	2,5 ± 0,1	5,8*	0,9 ± 0,3	14,1 ± 1,1
PBS/PLA/DES	12,4 ± 1,0	7,5 ± 0,4	2,4 ± 0,7	2,1 ± 1,1	10,1 ± 5,4	18,6*	0,2 ± 0,2	21,9 ± 1,8

*Tableau 42 : Rappel des propriétés mécaniques d'éprouvettes de traction de la série PBS/PLA mesurées sur une moyenne d'au moins 8 échantillons (traction uniaxiale 50 mm/min) lors d'essais préliminaires. *données fournisseur*

Formulation	Proportions massiques	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture moyen (%)	Allongement à la rupture maximal (%)
PBS	100	320 ± 27	310 ± 90	385
PLA	100	3500*	5*	-
PBS/PLA	60/40	603 ± 57	391 ± 84	418
PBS/PLA/P-Cl	60/40/1	312 ± 24	500 ± 73	600
PBS/PLA/A-M	60/40/1	665 ± 104	413 ± 43	470
PBS/PLA/DES	60/40/1	619 ± 17	424 ± 66	490

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

5 CONCLUSION

Deux principaux mécanismes de dégradation ont été observés au cours des essais scénarisés mis en place :

- L'hydrolyse chimique, qui cause une diminution de masse molaire moyenne et se déroule dans la totalité du volume des films, donnant lieu à une fragilité en cas de dégradation avancée ;
- L'hydrolyse biologique, hydrolyse de surface liée aux activités enzymatiques des micro-organismes, qui impacte peu la masse molaire moyenne de l'échantillon dans son volume, mais peut causer des pertes de masse très importantes.

Si l'hydrosabilité chimique peut être évaluée à l'aide d'essais simples (dans de l'eau permutée ou dans une atmosphère à humidité saturée), la dégradation biologique dépend fortement des micro-organismes présents dans le milieu d'essai. Par ailleurs, l'étude de l'hydrosabilité enzymatique à l'aide d'une unique enzyme spécifique ne permet pas de prévoir le comportement des matériaux étudiés en présence de microorganismes dans un environnement donné.

Les essais de biodégradation dans des boues d'épuration, à 25°C et 35°C en conditions aérobies, et 35°C en conditions anaérobies, ont montré de très faibles taux de conversion, mis à part pour le mélange PBS/PLA/P-Cl à 35°C, qui présentait à l'état initial des dégradations importantes. Les populations microbiennes dans les boues d'épuration ne présentent pas les capacités métaboliques nécessaires à l'assimilation des polymères étudiés. Ces essais, en comparaison avec les essais scénarisés d'enfouissement, auraient peut-être pu être optimisés si les échantillons utilisés avaient été broyés au lieu d'être introduits sous forme de films. Cependant, la Tg du PBS étant faible (de l'ordre de -30°C), il est difficile de procéder à un broyage n'introduisant pas de biais entre les échantillons, le PBS ayant tendance à « se déformer » plutôt qu'à se fracturer dans les conditions de broyage testées (broyeur à billes, dont les creusets contenant les produits à broyer sont préalablement immergés dans de l'azote liquide). De plus, l'aspect des grains, leur taille et leur surface sont difficilement contrôlables.

Les essais scénarisés, bien qu'ils permettent d'observer des mécanismes biotiques (échantillons « rongés »), ne permettent pas d'observer ou de récupérer de produits de dégradation. Il n'est donc pas possible de savoir si ceux-ci ont été assimilés ou si des particules et composés persistent dans le milieu. Il a bien été observé, grâce aux essais d'hydrolyse dans l'eau permutée, que les additifs ainsi que des monomères et oligomères migrent dans le milieu. Afin de procéder à une identification plus précise, et notamment évaluer la taille des oligomères de PBS, une caractérisation complémentaire réalisée par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) éventuellement couplée à de la spectroscopie de masse aurait été judicieuse [337], [338].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Chapitre 4 : Série à base de poly(butylène succinate-co-adipate) et d'amidon

1 INTRODUCTION

Cette partie présente les résultats d'essais de dégradation de matériaux à base de poly(butylène succinate-adipate) (PBSA) et d'amidon (AA), développés dans le cadre d'un projet de développement de nouveaux matériaux filmables et biodégradables en conditions de compostage domestique. Ces deux composés sont compatibilisés à l'aide d'un composé liquide visqueux (Produit A). Cependant, cette option de compatibilisation est peu satisfaisante : le produit A doit en effet être introduit en trop grande quantité (10% massique) pour avoir l'effet escompté, or cela implique une exsudation importante qui a pour conséquence de fragiliser le matériau final. Deux agents compatibilisants ont alors été sélectionnés comme alternatives : **un solvant eutectique (Produit B), ainsi qu'un liquide ionique (Produit C)**. La méthodologie permettant d'évaluer le comportement en fin de vie, mise en place dans le chapitre précédent, est adaptée à ce jeu de formulations.

Tableau 43 : Rappel des formulations de la série PBSA/amidon étudiées.

Numéro	Formulation	Proportions massiques
1	PBSA	100
2	PBSA/AA	55/45
3	PBSA/AA/Prod.A	45/45/10
4	PBSA/AA/Prod.B 1	54/45/1
5	PBSA/AA/Prod. B 5	50/45/5
6	PBSA/AA/Prod.B 10	45/45/10
7	PBSA/AA/Prod.C 1	54/45/1
8	PBSA/AA/Prod.C 5	50/45/5
9	PBSA/AA/Prod.C 10	45/45/10

Afin d'étudier l'impact de l'ajout du liquide ionique ou du solvant eutectique sur la matrice PBSA, plusieurs formulations modèles sont à l'étude dans un premier temps.

2 FORMULATIONS MODÈLES PBSA

Les formulations modèles ne contenant pas d'amidon sont étudiées à une teneur de 1 et 10% en additif considéré (liquide ionique ou solvant eutectique). Les paramètres et conditions de mise en œuvre sont les mêmes que dans le cas des mélanges avec amidon (voir chapitre 2, page 77).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Tableau 44 : Formulations modèles à base de PBSA.

Code échantillon	Proportions massiques
PBSA	100
PBSA/Prod.B 1	99/1
PBSA/Prod.B 10	90/10
PBSA/Prod.C 1	99/1
PBSA/Prod.C 10	90/10

2.1 CARACTÉRISATION

2.1.1 Masses molaires moyennes

Les masses molaires ne sont pas mesurées en chromatographie d'exclusion stérique car la présence de liquide ionique en concentrations élevées risque de détériorer les colonnes. Cette détermination est alors effectuée en RMN du proton, dans le chloroforme deutéré. Cependant, la présence de produit B donne lieu à des pics pouvant être superposés au pic de fin de chaîne du PBSA, ce qui peut fausser la mesure des intégrales de pics (la masse molaire moyenne est alors sous-estimée).

Les résultats obtenus sur les mélanges avec produit C (voir Figure 130) ne témoignent pas d'une influence significative du liquide ionique sur la masse molaire moyenne du PBSA. Afin d'avoir une idée de la masse molaire moyenne initiale des mélanges avec produit B, les témoins des essais d'hydrolyse enzymatique peuvent donner une indication (voir partie 2.2.2) : les échantillons ayant été immergés, 24 h à 50°C dans une solution tampon à pH 6, présentent des masses molaires similaires. Ainsi, il apparaît que le solvant eutectique et le liquide ionique utilisés n'induisent pas de dégradation du PBSA au cours de la mise en œuvre.

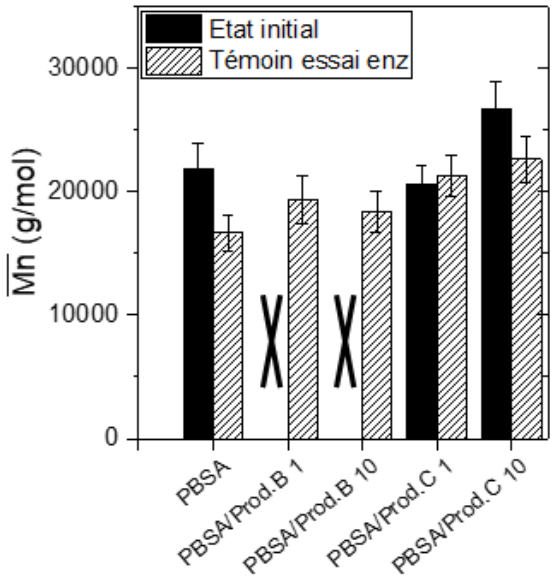


Figure 130 : Masses molaires moyennes en nombre initiales de mélanges PBSA modèles, déterminées en RMN du proton ($CDCl_3$). X : mesure impossible en raison de pics parasites dus à la présence de produit B.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.2 Hydrophobie de surface

Les valeurs moyennes d'angles de contact entre la surface des films et une goutte d'eau permutée de 1 µL sont indiquées en Figure 131. L'ajout des produits B et C induit une augmentation de l'hydrophilie de surface (de 87° pour le PBSA, l'angle moyen est de 75° avec 1% d'additif). La teneur ne semble pas jouer de rôle important, les valeurs mesurées à 1 et 10% étant similaires. Les additifs étudiés présentant une certaine miscibilité à l'eau, la diminution de l'hydrophobie en surface est alors cohérente.

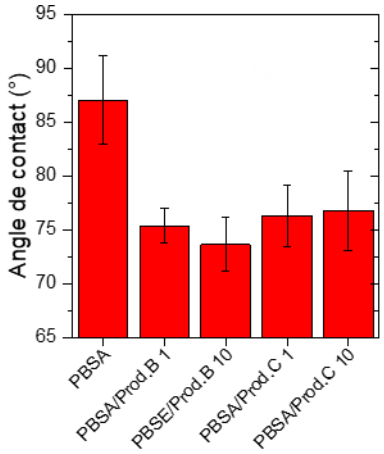


Figure 131 : Angles de contact moyens (gouttes de 1 µL) mesurés sur la surface de mélanges PBSA.

2.1.3 Propriétés thermiques

Un thermogramme caractéristique du PBSA, obtenu en calorimétrie différentielle à balayage (DSC), est présenté dans la Figure 132. Le thermogramme est similaire au PBS, mais présente des températures de transition vitreuse (Tg), de fusion (Tm) et de cristallisation (Tc) à des températures plus faibles (respectivement -45°C, 85°C et 58°C). Le pic de « recuit » (observable également dans le cas du PBS seul) est visible lors de la première rampe, autour de 40°C. L'ajout d'additif n'entraîne pas de modification majeure de la température de fusion du PBSA, mis à part une diminution de 1°C avec 10% de produit C (Figure 133a), qui n'est pas significative. La Tg initiale, mesurée en première rampe, avec 10% de produit B, est plus élevée de 3°C (Figure 133b). Par ailleurs, il n'y a pas de tendance significative observable pour les autres mélanges. La température de cristallisation (Tc) en revanche diminue en présence d'additifs, et ce de façon plus importante lorsque leur teneur est plus élevée. Cet effet est le plus prononcé pour le produit B, où la Tc du PBSA diminue de 2°C à 1%, et de 7°C à 10% (Figure 133c). Yousfi et al. (2014) observent un phénomène similaire dans le cas de mélanges polypropylène/polyamide : plus la teneur en liquide ionique phosphonium est élevée, plus la température de cristallisation des deux polymères est faible, les interactions avec le liquide ionique ralentissant la cristallisation [163]. Les tendances des Tc et des Tm2* semblent être similaires. Les enthalpies mesurées (normalisées par la teneur en PBSA), restent similaires avec ou sans additif. Ainsi, les pourcentages de cristallinité initiaux des différentes formulations sont comparables.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

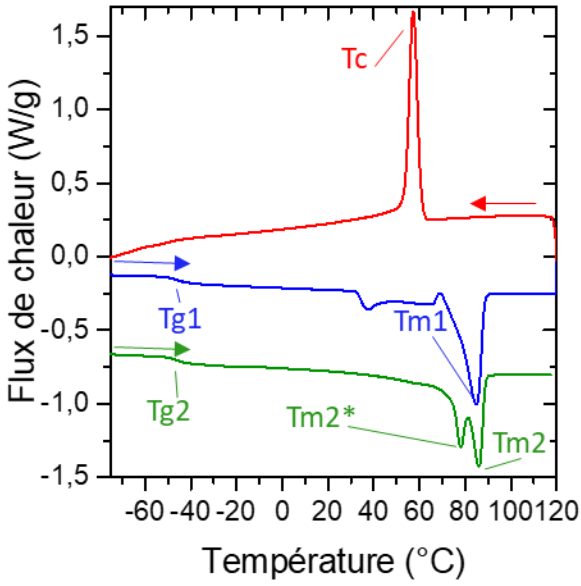


Figure 132 : Thermogramme DSC du PBSA à l'état initial. La courbe bleue correspond à la première rampe de montée en température, la courbe rouge est la rampe de refroidissement, et la courbe verte correspond à la seconde rampe de montée en température (10°C/min, sous azote).

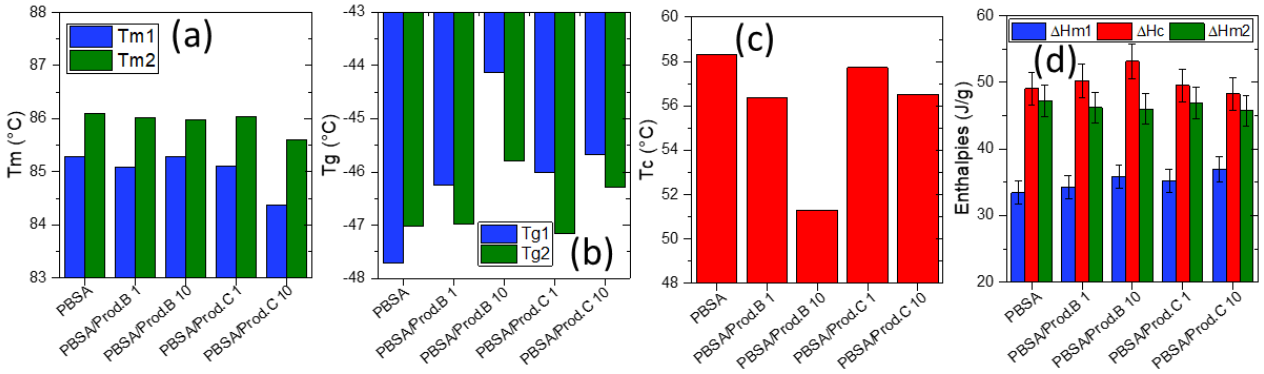


Figure 133 : Températures (a) de fusion du PBSA, (b) de transition vitreuse (c) de cristallisation, et (d) enthalpies de fusion et cristallisation, mesurées en DSC à 10°C/min, sous N_2.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

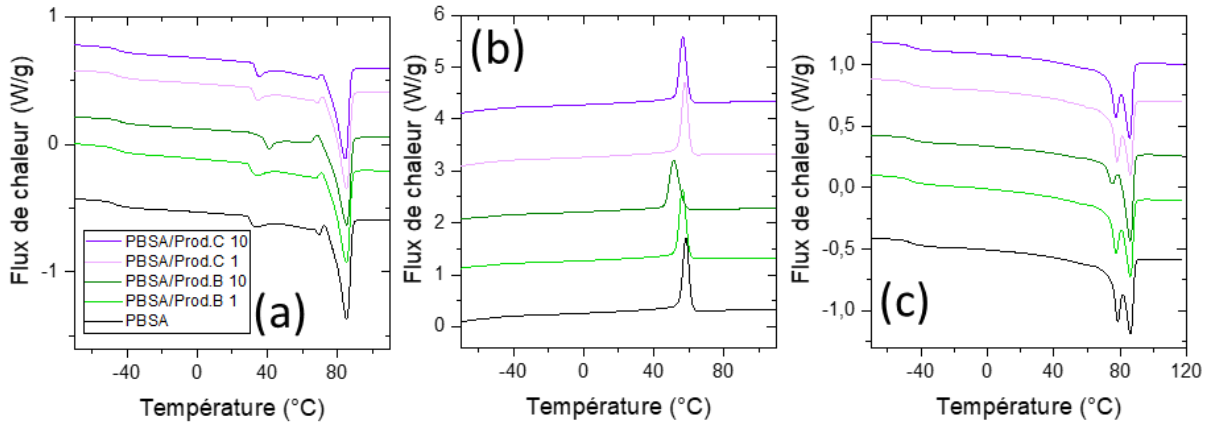


Figure 134 : Thermogrammes DSC des mélanges à base de PBSA et de liquide ionique ou solvant eutectique (a) première rampe de montée en température (b) rampe de refroidissement (c) seconde rampe de montée en température, 10°C/min, sous azote.

2.1.4 Conclusion

Les formulations modèles à base de PBSA mises en œuvre présentent des caractéristiques proches. Les masses molaires initiales, sont peu affectées par l'ajout de solvant eutectique et de liquide ionique. Les taux de cristallinité à l'état initial sont également similaires, ainsi que les températures de fusion et de transition vitreuse, mis à part pour le mélange PBSA/Prod.B 10 qui présente une Tg initiale plus élevée de 3 °C. Toutefois, les mélanges avec additifs ont une surface plus hydrophile. Ainsi, bien que les mélanges présentent des propriétés proches à l'état initial, il peut être attendu que les mélanges avec additif soient plus sujets à l'hydrolyse en raison de leur hydrophilie plus élevée.

2.2 ESSAIS DE DÉGRADATION

Les films de formulations modèles à base de PBSA sont soumis aux tests de dégradation rapides : un essai d'hydrolyse abiotique en milieu basique à 58°C, ainsi qu'un essai d'hydrolyse enzymatique permettant d'évaluer l'accessibilité du PBSA aux lipases de *Pseudomonas cepacia*.

2.2.1 Hydrolyse basique

Les échantillons de PBSA sont immergés une semaine en solution de NaOH à pH 12, à 58°C. Les pertes de masse sont observables en Figure 135a (mesurées en duplicata). Les films de PBSA ont perdu 7% de leur masse initiale à l'issue de l'essai. Avec le produit B, les films perdent 10% et 17% (à teneur de 1% et 10% en produit B respectivement). Avec le produit C, la perte de masse observée est de 8% et 17% (teneurs de 1% et 10%). Ces valeurs pourraient suggérer une perte d'additif en solution. Cependant il n'a pas été possible d'évaluer précisément leur teneur après essais. Cette hypothèse semble toutefois confirmée par l'analyse des spectres obtenus en RMN du proton avant et après essais d'hydrolyse. Ils permettent de constater une **disparition des pics d'additifs après 1 semaine en conditions basiques** (Figure 136 et Figure 137), ce qui permet d'affirmer que la perte de masse constatée est en partie due à la fuite d'additifs. La masse molaire moyenne en nombre n'ayant pas pu être mesurée pour tous les échantillons à l'état initial, les valeurs après essais d'hydrolyse basique, mesurées en RMN, sont comparées avec celles des témoins des essais de dégradation enzymatique (partie suivante). Ces masses molaires montrent une chute drastique au cours de l'essai (Figure 135b). En effectuant l'hypothèse que les masses molaires moyennes

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

initiales sont similaires pour tous les échantillons (de l'ordre de 20 kg/mol), la diminution de masse molaire moyenne avec 1% de produit B est légèrement plus importante que sans additif (4,4 ± 0,6 kg/mol après dégradation avec une teneur de 1%, contre 6,8 ± 0,8 kg/mol sans additif), et encore plus importante à une teneur de 10% (3,2 ± 0,4 kg/mol). Le produit B pourrait favoriser l'accessibilité à l'eau par sa nature hydrophile (et le fait que la surface de l'échantillon elle-même est plus hydrophile) et par sa capacité à migrer en dehors de l'échantillon, ce qui tend à augmenter la surface spécifique du matériau. Avec produit C à hauteur de 1%, la masse molaire finale est supérieure à celle du PBSA sans additif (9,9 ± 1,0 kg/mol contre 6,8 ± 0,8 kg/mol), mais inférieure avec une teneur de 10% (4,3 ± 0,5 kg/mol).

Les clichés MEB (voir annexe) permettent d'observer l'apparition de couches cristallines plates, causée par l'hydrolyse de parties amorphes. Il faut toutefois rappeler que la température de l'essai (58°C) est propice à la réorganisation et cristallisation du PBSA [339].

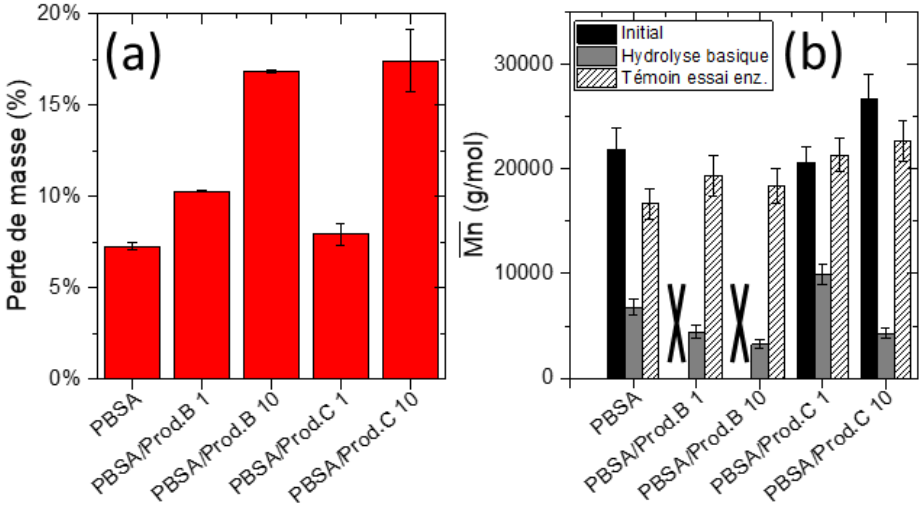


Figure 135 : Pertes de masse des mélanges à base de PBSA après essai d'hydrolyse basique (a) et masses molaires moyennes en RMN du proton (b).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

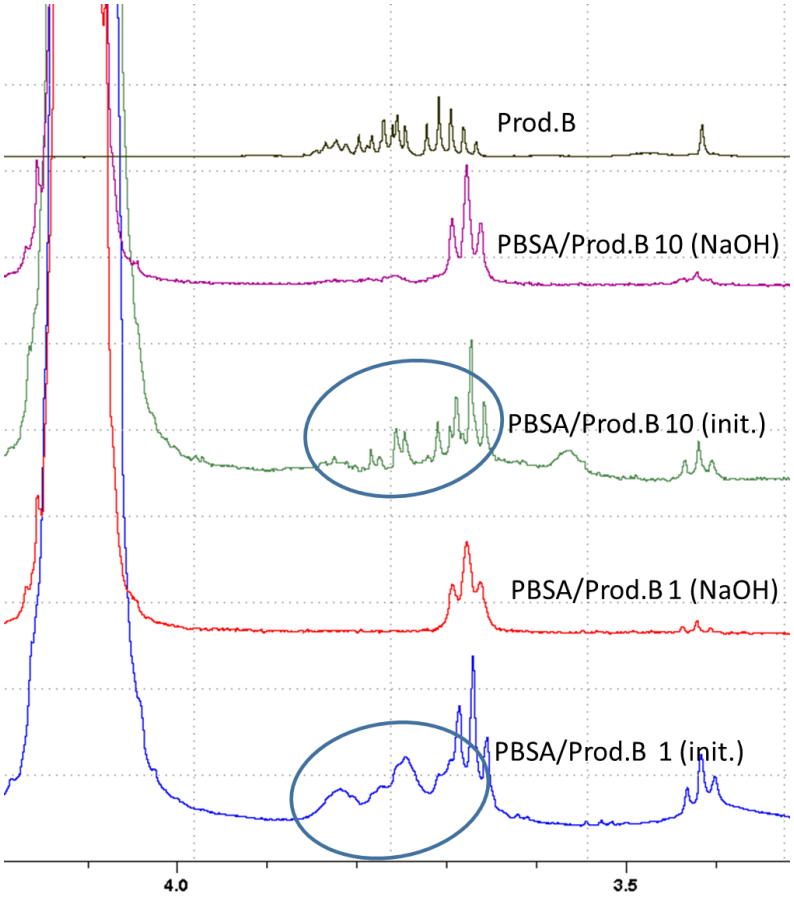


Figure 136 : Spectres RMN du proton dans le $CDCl_3$ de mélanges PBSA/Prod.B avant (init.) et après (NaOH) essai d'hydrolyse basique à 58°C, durant une semaine.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

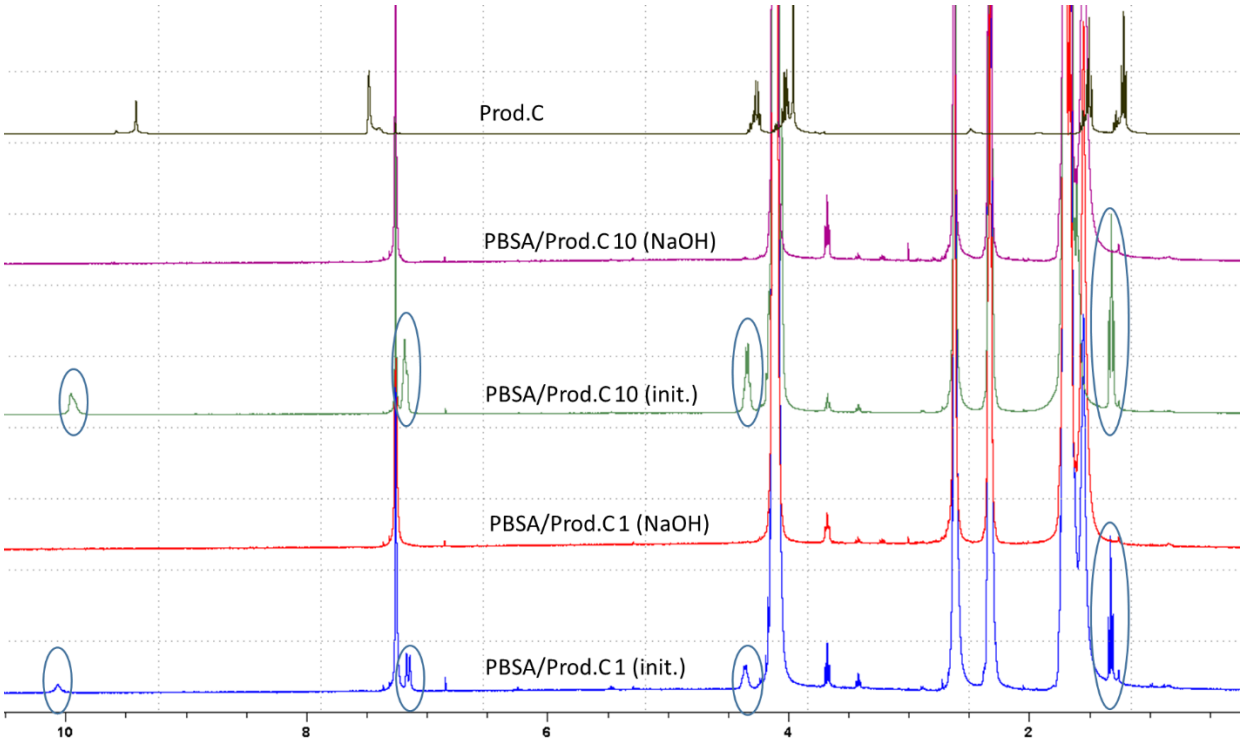


Figure 137 : Spectres RMN du proton dans le $CDCl_3$ de mélanges PBSA/Prod.C avant (init.) et après (NaOH) essai d'hydrolyse basique à 58°C, durant une semaine.

2.2.2 Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique du PBSA est très rapide : aucun matériau solide (PBSA ou mélange) n'est observable après 4 jours d'incubation, 50°C et pH 6, en présence de lipase à concentration de 0,9 mg/mL. Les concentrations de carbone organique total analysées dans les solutions confirment la dissolution complète des échantillons sous forme de composés hydrosolubles. Le PBSA est en effet beaucoup plus rapidement hydrolysé par la lipase que le PBS. Plusieurs séries d'essais d'hydrolyse enzymatique ont été réalisées. Des résultats similaires sont obtenus en diminuant la durée de l'essai (2 jours au lieu de 4), puis en diminuant également la concentration de la lipase (0,45 µg/mL au lieu de 0,9 µg/mL). De nouvelles conditions ont été choisies pour permettre de collecter des échantillons solides en fin d'essai : 24h d'incubation, à une concentration de 0,225 mg/mL de lipase.

Les résultats de perte de masse et de mesure du carbone organique total sont indiqués en Figure 138a. Le PBSA seul présente une perte de masse de 50%. En présence de produit B, cette valeur atteint 80%, et 70% en présence de produit C. La teneur en additifs semble avoir peu d'influence sur l'hydrolyse du polymère.

L'étude des témoins immergés dans la solution tampon sans enzyme (Figure 138c) permet également de constater une perte de masse importante lorsque les additifs sont présents à 10% dans la matrice polymère. En outre, les spectres RMN (Figure 139 et Figure 140) des échantillons, avant et après hydrolyse enzymatique, permettent d'observer la **quasi disparition des pics du produit B pour les témoins sans enzyme**. Avec produit C, à 1 %, les pics de l'additif sont réduits mais **restent observables pour le témoin et l'échantillon en présence d'enzyme**. A 10%, les pics sont réduits pour le témoin et ont quasiment

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

disparu pour l'échantillon après incubation en présence de lipase. Enfin, les clichés MEB de la surface des échantillons (Figure 141) indiquent la présence de cavités (de l'ordre de 0,2 à 0,4 µm de diamètre) à la surface des témoins avec les produits B et C, immergés dans la solution tampon et en absence d'enzyme. Plus la teneur en additif est importante, plus le nombre de cavités est élevé, suggérant que ces cavités sont dues à la présence de phases d'additif dans la matrice. Ainsi, il est certain qu'une quantité d'additif non négligeable exsude et migre en solution lors de l'immersion.

Ceci pourrait expliquer une meilleure accessibilité enzymatique, avec une augmentation de la surface spécifique liée à la migration des additifs. Cependant, cette observation n'explique pas pourquoi les résultats d'hydrolyse enzymatique différent peu en fonction de la teneur en additif. Les mesures des masses molaires moyennes des échantillons témoins ainsi que des échantillons ayant subi l'hydrolyse enzymatique sont présentées en Figure 138b. Bien que les pertes de masse soient drastiques, les masses molaires moyennes ne présentent pas de diminution significative. Ceci témoigne du fait que l'hydrolyse enzymatique se déroule à la surface des matériaux et induit peu de coupures de chaînes au cœur des échantillons.

En présence de l'enzyme, la surface du PBSA (observée au MEB) laisse apparaître un profil de dégradation homogène, avec le **dévoilement des phases cristallines**. En présence de produit B, à faible grandissement, des cavités peuvent être observées et leur taille peut atteindre 5 µm de diamètre. Celles-ci n'étant pas observées sur les échantillons sans additif, il peut être supposé que celles-ci sont issues des cavités créées par la fuite du produit B, créant ainsi des défauts en surface, facilitant l'accès au polymère pour les enzymes. En présence de produit C, l'aspect des phases cristallines est semblable à l'échantillon sans additif, et des cavités sont observables à une teneur de 10% en produit C et non à une teneur de 1% où le profil de dégradation est semblable au PBSA seul.

Ainsi, comme observé dans le chapitre précédent (voir chapitre 3), la lipase de *Pseudomonas cepacia* catalyse l'hydrolyse enzymatique du PBSA à sa surface, avec une dégradation plus rapide des phases amorphes, dévoilant les phases cristallines. La fuite d'additifs, observée grâce aux clichés MEB des témoins, aux spectres RMN, ainsi qu'à la perte de masse, qui n'est pas nulle en présence d'additifs, génère des hétérogénéités (cavités) propices à l'attaque enzymatique. Cependant, le fait que la teneur en additif (1% ou 10%) influe peu sur les pertes de masse mesurées pourrait suggérer que l'hydrophilie est un facteur prédominant dans les résultats de cet essai. Cette suggestion est toutefois contraire à l'observation effectuée dans le chapitre 3 lors de l'hydrolyse enzymatique de mélanges PBS/P-Cl et PBS/DES : en effet dans ce cas, l'ajout du liquide ionique P-Cl induisait une hydrophilie plus importante, mais une inhibition de l'activité enzymatique. Dans l'hypothèse où l'hydrophilie est bien un facteur limitant pour l'adsorption des lipases, étant donné que celle-ci a été mesurée avant immersion ou lavage préalable, et donc avant migration d'additif, il est possible que la surface soit en réalité plus hydrophobe après la fuite de produits compatibilisants, mais cela n'a pas été mesuré. Toutefois, étant donné les propriétés d'écotoxité

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

observées pour le P-Cl au contact de micro-organismes, il serait cohérent que ce composé ait simplement un effet inhibiteur sur l'activité enzymatique, bien que la cause ne soit pas clairement identifiée.

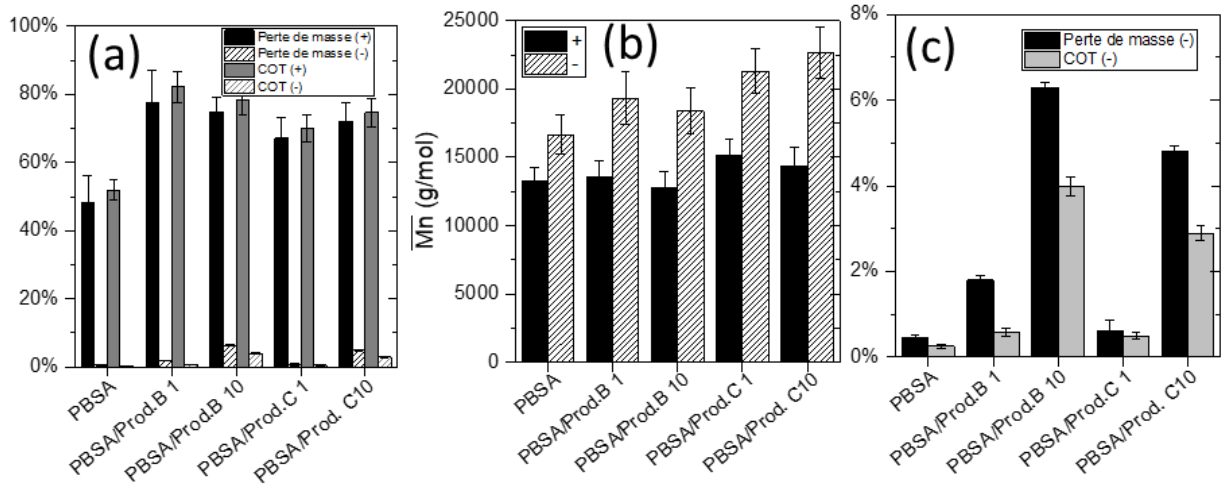


Figure 138 : (a) Perte de masse des mélanges PBSA et carbone organique total après hydrolyse enzymatique par la lipase de Ps. cepacia, 24h, 0,225 mg/mL, pH 6, 50°C (+) échantillons témoins (-), (b) masses molaires moyennes en nombre, mesurées en RMN du proton dans du $CDCl_3$, (c) perte de masse et carbone organique total des échantillons témoins uniquement.

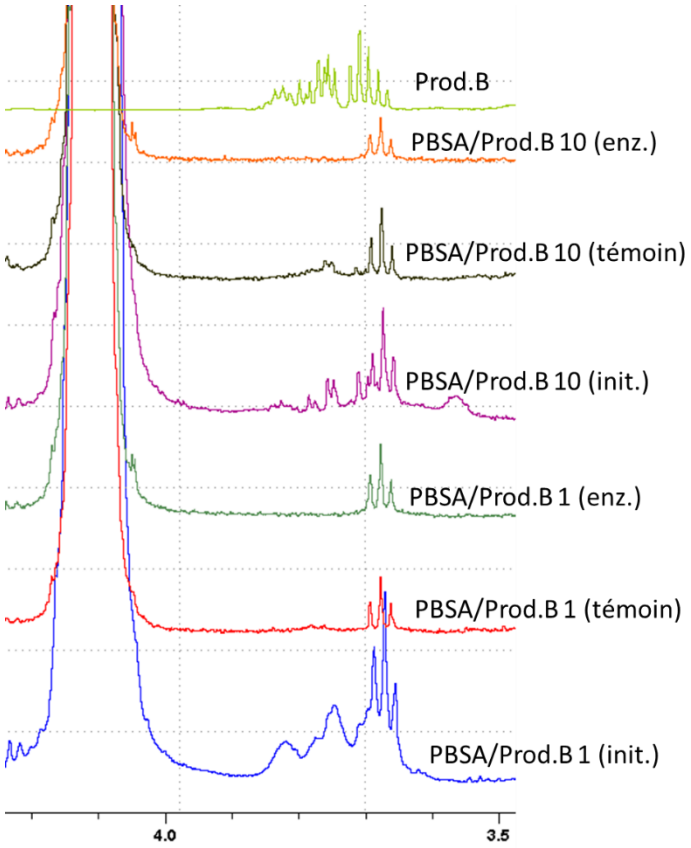


Figure 139 : Spectres RMN du proton dans le $CDCl_3$ de mélanges PBSA/Prod.B à l'état initial (init.), après essai d'hydrolyse enzymatique (enz.) et témoins sans lipase (témoin).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

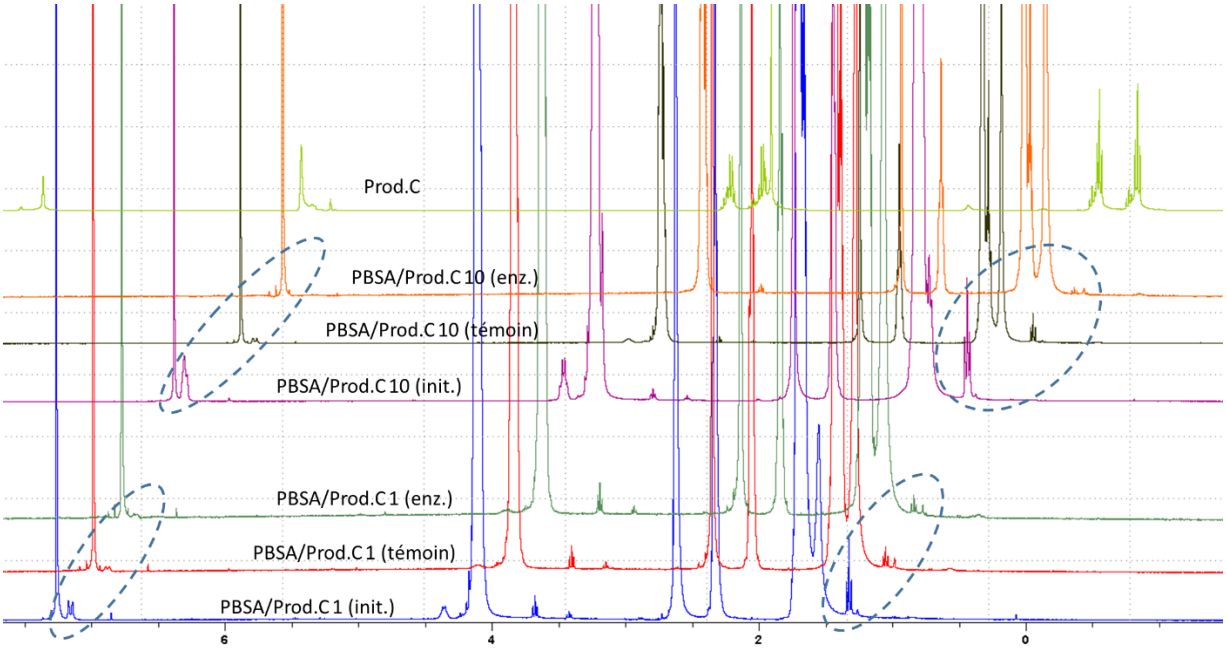
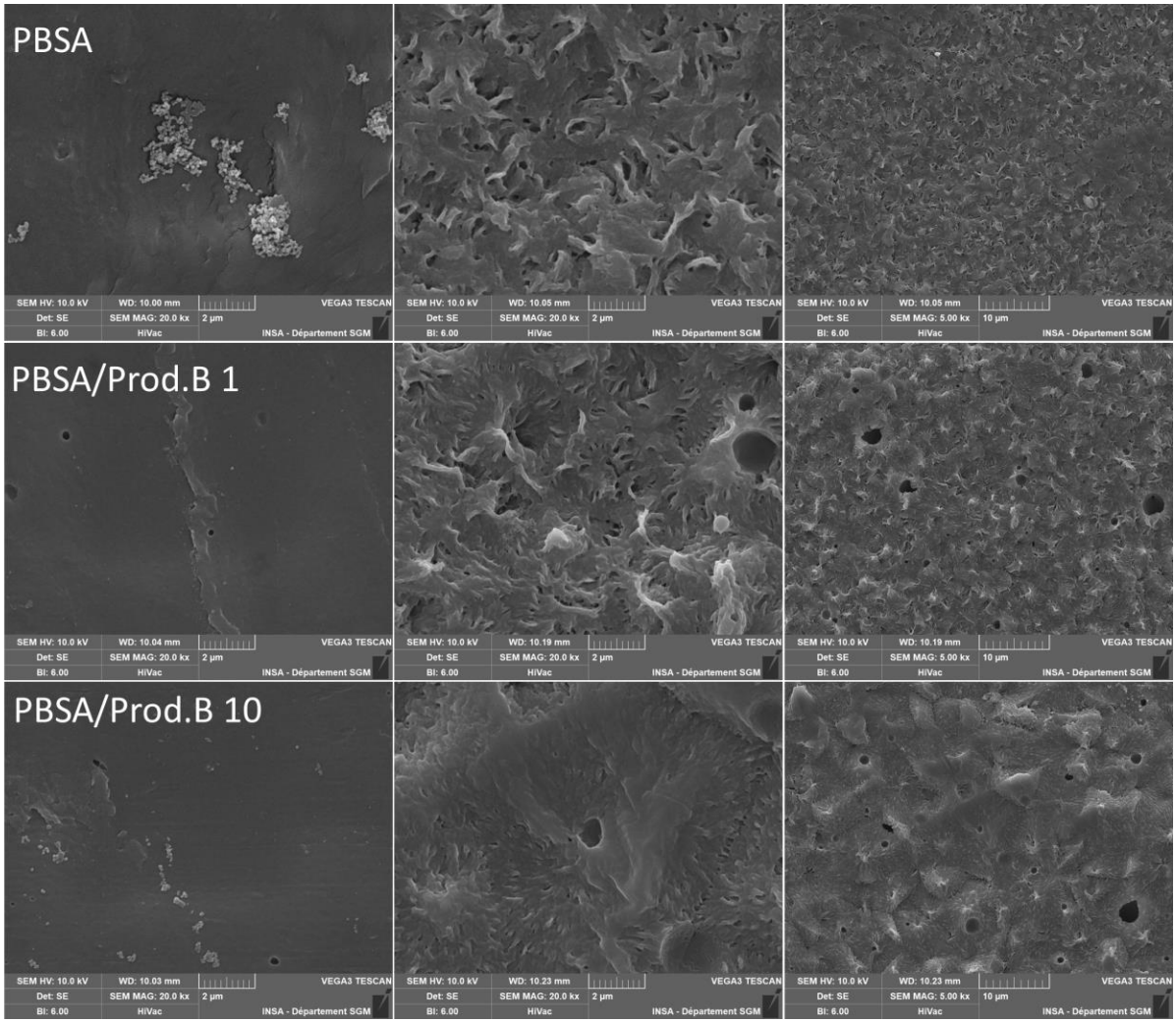


Figure 140 : Spectres RMN du proton dans le $CDCl_3$ de mélanges PBSA/Prod.C à l'état initial (init.), après essai d'hydrolyse enzymatique (enz.) et témoins sans lipase (témoin).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

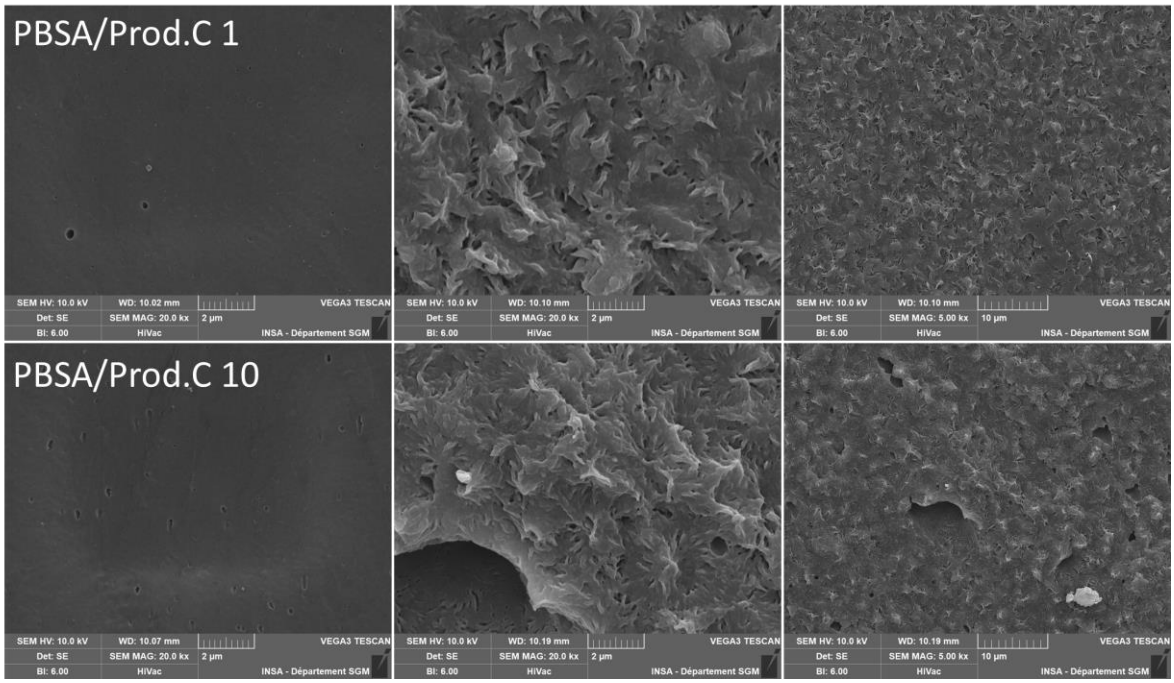


Figure 141 : Clichés MEB de la surface des échantillons de formulations modèles à base de PBSA après essai d'hydrolyse enzymatique par la lipase de Pseudomonas cepacia. La colonne de gauche montre la surface des témoins (immergés sans enzyme).

2.3 CONCLUSION SUR LES FORMULATIONS MODELES PBSA

Des échantillons à base de PBSA ont été mélangés avec un solvant eutectique (produit B) et un liquide ionique (produit C), à des teneurs de 1% et 10%, et mis en œuvre sous forme de films. L'ajout de ces produits ne semble pas catalyser de dégradation au cours de la mise en œuvre. En effet les masses molaires moyennes sont peu affectées. En revanche, leur présence induit une augmentation de l'hydrophilie de surface, probablement du fait de la miscibilité des additifs avec l'eau (partie 2.1.2). La température de cristallisation du PBSA est diminuée en présence d'additif. Par ailleurs, en cas d'immersion des films, les additifs migrent en dehors de la matrice, par l'observation de la disparition de pics correspondants en RMN, ainsi que la perte de masse observée dans le cas d'échantillons témoins dans les essais d'hydrolyse enzymatique. La chute de masse molaire moyenne observée après hydrolyse basique est plus prononcée avec une teneur de 10% en produits B et C, ce qui pourrait être causé par une meilleure accessibilité à l'eau après une fuite des additifs, et une hydrophilie initiale plus importante. En outre, aucun additif étudié n'induit d'inhibition de l'activité enzymatique. Au contraire, l'hydrolyse enzymatique du PBSA est favorisée par la présence d'additifs, quelles que soient leurs teneurs initiales. Leur teneur n'étant pas prépondérante, l'hydrophilie plus élevée des échantillons avec additifs pourrait expliquer la meilleure hydrolysabilité, mais les lipases agissent plutôt sur des substrats hydrophobes [340]–[342]. Des études plus poussées sont ainsi nécessaires afin d'évaluer l'affinité entre les échantillons et l'enzyme : mesures de rugosité en microscopie à force atomique, de surface spécifique, ou encore de tension superficielle, ces trois données jouant un rôle dans la mouillabilité mesurée par l'angle de contact, ainsi qu'une caractérisation des interactions entre enzyme et substrat qui pourrait être effectuée par titration calorimétrique isotherme [343], [344].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3 MÉLANGES PBSA/AMIDON

Dans le cadre du développement de nouveaux matériaux biodégradables filmables compostables en conditions domestiques (à température ambiante), plusieurs formulations à base de PBSA et d'amidon ont été sélectionnées. Afin de compatibiliser le PBSA et l'amidon, un composé commercial (produit A) est habituellement ajouté à des teneurs supérieures à 10%. Sa tendance à migrer hors des échantillons tend à fragiliser le matériau. Un solvant eutectique (produit B) et un liquide ionique (produit C) sont choisis comme alternative potentielle et ajoutés à hauteur de 1%, 5% et 10%.

Tableau 45 : Rappel des formulations à base de PBSA et d'amidon étudiées.

Code formulation	Proportions massiques
PBSA	100
PBSA/AA	55/45
PBSA/AA/Prod.A	45/45/10
PBSA/AA/Prod.B 1	54/45/1
PBSA/AA/Prod.B 5	50/45/5
PBSA/AA/ Prod.B 10	45/45/10
PBSA/AA/ Prod.C 1	54/45/1
PBSA/AA/Prod.C 5	50/45/5
PBSA/AA/Prod.C 10	45/45/10

3.1 CARACTÉRISATION À L'ÉTAT INITIAL

3.1.1 Hydrophobie de surface

L'hydrophobie de surface des films, évaluée en effectuant des mesures d'angles de goutte, est résumée en Figure 142. Malgré les écart-types importants, il semblerait que l'ajout d'amidon au sein de la matrice de PBSA augmente l'hydrophobie de surface, ce qui n'est pas surprenant compte tenu de la nature hydrophobe de la poudre d'amidon (données fournisseur). L'ajout de 10% de produit A induit une diminution de la valeur moyenne de l'angle de contact par rapport au mélange PBSA/AA. L'ajout de solvant eutectique et de liquide ionique (produits B et C) à hauteur de 1% rend la surface des mélanges PBSA/AA légèrement plus hydrophobe. En revanche, plus la teneur en additif est élevée, plus la surface est hydrophile. Il ne faut pas oublier toutefois que la proportion massique de PBSA diminue lorsque la proportion en additif augmente (seule la proportion d'amidon reste constante à 45%).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

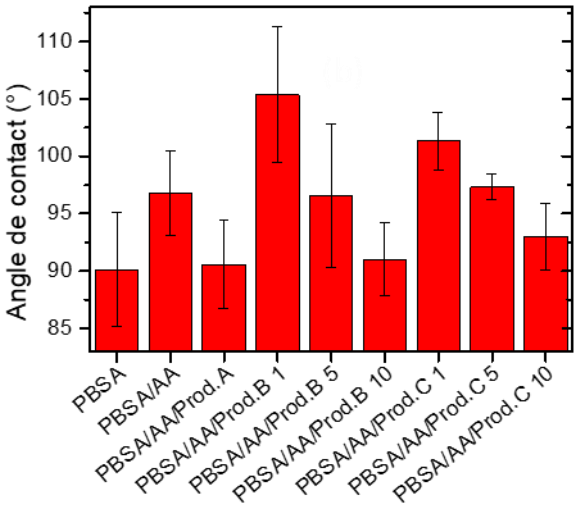


Figure 142 : Angles de contact moyens de gouttes d'eau mesurés sur la surface des mélanges PBSA/AA étudiés.

3.1.2 Masses molaires moyennes

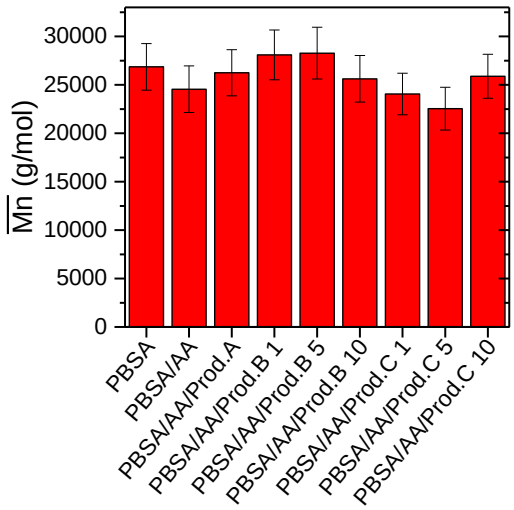


Figure 143 : Masses molaires moyennes en nombre initiales des mélanges PBSA/AA étudiés, déterminées par RMN du proton.

L'ajout de liquide ionique étant susceptible de catalyser la dégradation de polyesters durant l'étape de mise en œuvre [164], les masses molaires moyennes initiales sont évaluées par RMN du proton, dans du chloroforme deutéré. Les masses molaires moyennes mesurées varient peu selon les mélanges étudiés. **L'ajout d'amidon et d'additif compatibilisant n'induit pas d'hydrolyse du PBSA au cours des différentes étapes de mise en œuvre successives** (extrusion/injection, puis compression à chaud).

3.1.3 Exsudation des additifs

3.1.3.1 Produit B

Lors des analyses d'échantillons solides en RMN du proton, les mélanges sont solubilisés dans du chloroforme deutéré. L'amidon n'étant pas soluble dans le chloroforme, il n'induit pas l'apparition de pics notables. Ainsi, aucune filtration n'est réalisée afin d'obtenir les spectres associés à la matrice PBSA.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Cependant, à teneur élevée en solvant eutectique (à partir de 5% de produit B), il est constaté que le pic de bout de chaîne du PBSA étudié est masqué par un pic étant issu du produit B, bien que celui-ci soit peu miscible avec le chloroforme (Figure 144), tout comme observé avec les formulations modèles (partie 2.1.1).

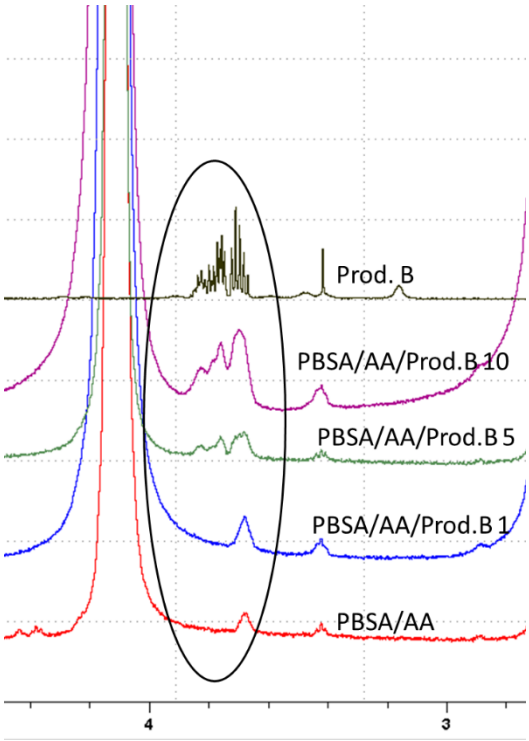


Figure 144 : Spectres RMN ^1H dans du $CDCl_3$, 25°C, d'échantillons PBSA/AA contenant du produit B à l'état initial.

Un échantillon de PBSA/AA/Prod.B 10 est alors immergé dans de l'eau permutée durant 30 minutes, puis séché, et enfin analysé en RMN du proton. Les pics parasites ont quasiment totalement disparu. **Cela laisse supposer qu'une partie du solvant eutectique migre en dehors de la matrice polymère, lorsque l'échantillon est au contact de l'eau.** Moins de 5 % de produit B serait présent après lavage, en comparant avec les spectres des mélanges PBSA/AA/Prod.B 1 et 5 % (Figure 145).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

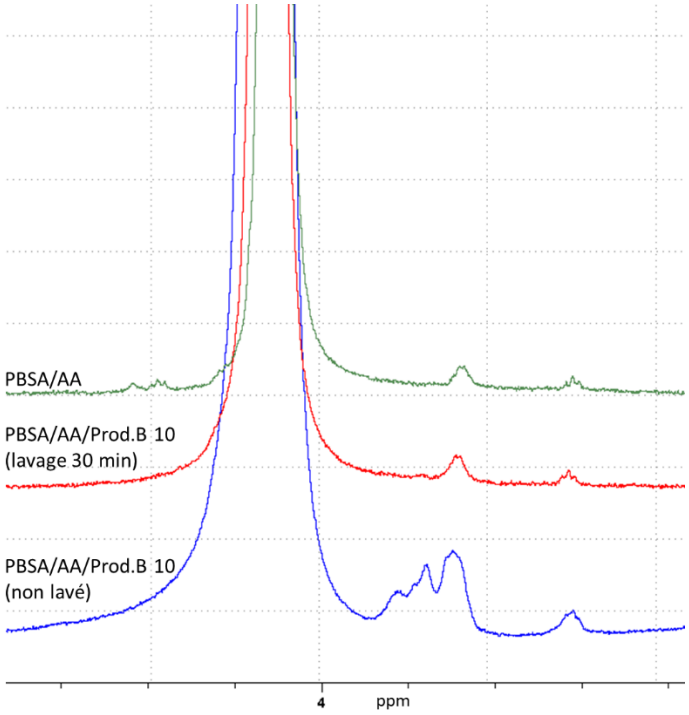


Figure 145 : Spectres RMN du proton de PBSA/AA/Prod.B 10 dans du chloroforme deutéré avant et après lavage de 30 minutes dans de l'eau permutée.

3.1.3.2 Produit C

Pour l'échantillon PBSA/AA/Prod.C 10, des pics correspondant au liquide ionique, miscible avec le chloroforme, apparaissent (Figure 146). Cependant, ces pics ne se situent pas exactement aux mêmes valeurs de déplacements chimiques que le produit C seul, suggérant une certaine interaction chimique entre le liquide ionique et le PBSA. De façon similaire, un échantillon de PBSA/AA/Prod.C 10 est immergé 30 minutes dans l'eau permutée puis séché avant analyse RMN du proton dans du $CDCl_3$. Contrairement aux échantillons avec produit B (partie précédente), cette fois le spectre après lavage est identique, ce qui indique que, si le produit C migre en dehors de l'échantillon, sa proportion reste au moins supérieure à 5% après 30 minutes dans l'eau.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

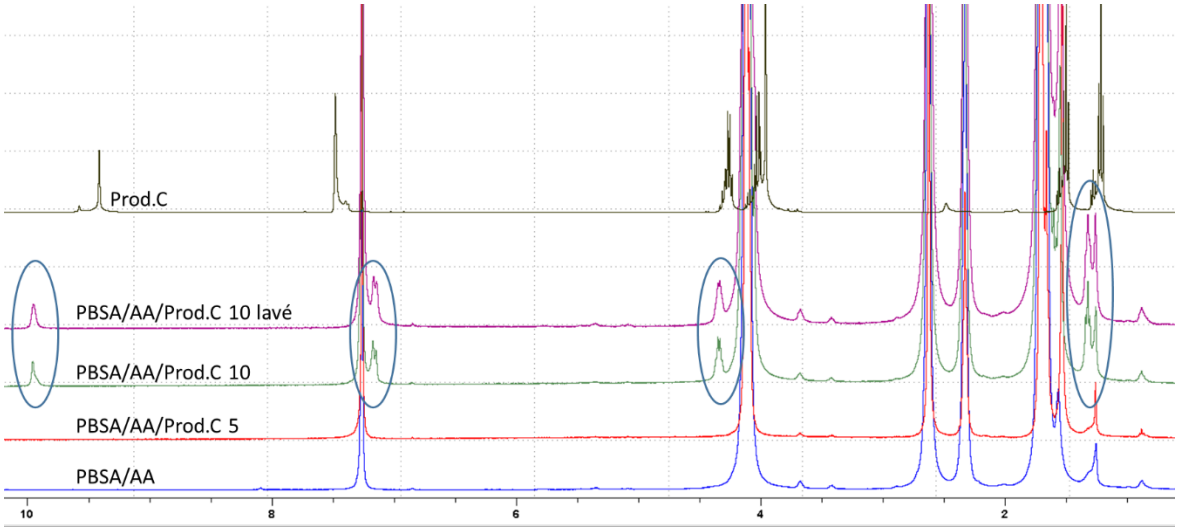


Figure 146 : Spectres RMN du proton de PBSA/AA, PBSA/AA/Prod.C 5 et 10 et EMIM dans du chloroforme deutéré avant et après lavage de 30 minutes dans de l'eau permutée.

3.1.4 Propriétés thermiques (DSC)

Les échantillons ont été analysés à l'état initial en calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Deux températures de transition vitreuse (Tg1 et Tg2) sont déterminées respectivement au cours de la première et deuxième rampe de montée en température. Les températures de fusion (Tm) et de cristallisation (Tc) sont déterminées sur les maxima des pics.

Tableau 46 : Températures de transition vitreuse (Tg), de fusion (Tm) et de cristallisation (Tc) du PBSA au sein de mélanges PBSA/amidon, mesurées en DSC (10°C/min, sous azote).

Formulation	Tg1 (°C)	Tg2 (°C)	Tm1 (°C)	Tm2* (°C)	Tm2 (°C)	Tc (°C)
PBSA	-46,4	-46,2	85,0	77,9	86,0	57,3
PBSA/AA	-44,0	-46,4	85,3	74,7	85,7	50,1
PBSA/AA/Prod.A	-44,6	-47,1	84,5	71,6	84,9	45,3
PBSA/AA/Prod.B 1	-45,4	-46,8	83,9	73,0	84,9	48,7
PBSA/AA/Prod.B 5	-44,7	-46,1	84,7	72,1	85,2	46,8
PBSA/AA/Prod.B 10	-44,9	-46,5	84,1	71,4	84,7	46,1
PBSA/AA/Prod.C 1	-44,5	-46,7	84,8	71,6	85,2	45,7
PBSA/AA/Prod.C 5	-45,0	-46,8	84,0	71,1	84,8	45,5
PBSA/AA/Prod.C 10	-45,2	-46,2	83,7	71,4	84,7	46,4

Tableau 47 : Enthalpies de fusion et cristallisation du PBSA dans les mélanges PBSA/AA à l'état initial, déterminées en DSC, 10°C/min, sous azote.

Formulation	ΔHm1 (J/g)	ΔHc (J/g)	ΔHm2 (J/g)
PBSA	35,2 ± 1,8	50,0 ± 2,5	48,2 ± 2,4
PBSA/AA	41,3 ± 2,1	52,9 ± 2,6	47,9 ± 2,4
PBSA/AA/Prod.A	44,1 ± 2,2	49,4 ± 2,5	44,0 ± 2,2
PBSA/AA/Prod.B 1	46,3 ± 2,3	51,1 ± 2,6	47,6 ± 2,4
PBSA/AA/Prod.B 5	43,1 ± 2,2	54,1 ± 2,7	52,4 ± 2,6

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBSA/AA/Prod.B 10	52,2 ± 2,6	59,5 ± 3,0	58,1 ± 2,9
PBSA/AA/Prod.C 1	40,7 ± 2,0	50,1 ± 2,5	46,6 ± 2,3
PBSA/AA/Prod.C 5	47,8 ± 2,4	52,6 ± 2,6	50,5 ± 2,5
PBSA/AA/Prod.C 10	50,7 ± 2,5	54,0 ± 2,7	55,2 ± 2,8

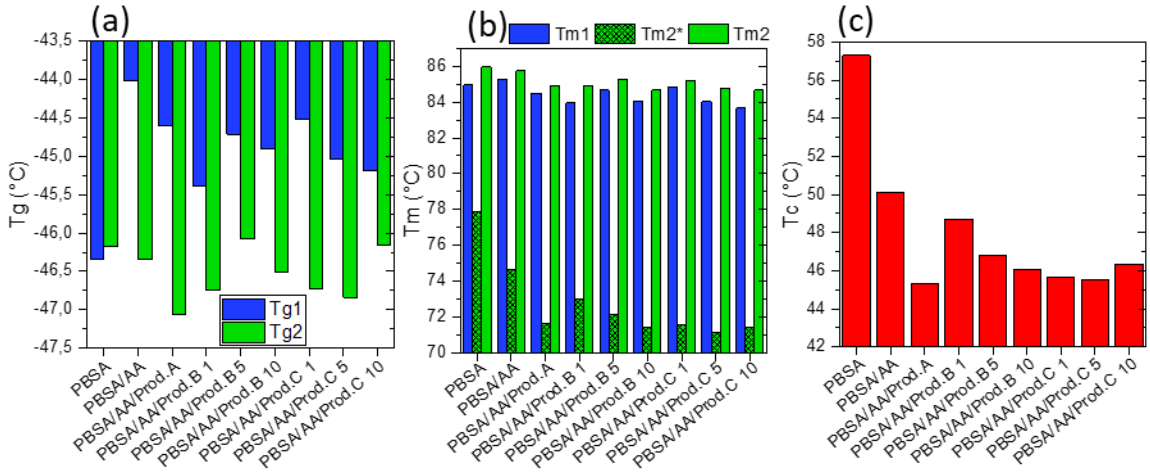


Figure 147 : Températures de transition vitreuse (Tg) (a), de fusion Tm (b), et de cristallisation Tc (c) du PBSA, mesurées en DSC (10°C/min, sous azote).

Les variations de températures de transition vitreuse ne sont pas suffisamment nettes pour observer des tendances (Figure 147a). Concernant la fusion du PBSA, un premier pic apparaît autour de 40 °C, puis un second pic autour de 85°C. Le premier pic, dit « de recuit », n'apparaît pas lors de la seconde rampe. En revanche, le second pic est dédoublé, avec un nouveau pic (Tm2*) apparaissant à environ 10°C de moins, pouvant témoigner de cristaux imparfaits qui fondent à plus basse température. Les températures Tm1 et Tm2 sont peu modifiées par l'ajout d'amidon et d'additifs compatibilisants dans la matrice (Figure 147b). Au contraire, le nouveau pic Tm2* apparaissant lors de la seconde rampe, présente une température de fusion plus faible avec l'ajout d'amidon (diminution de 3,2°C), ainsi qu'avec l'ajout d'additifs (diminution de 3°C supplémentaires). Il semblerait que plus la proportion de produit B est élevée, plus la température de fusion Tm2* diminue, bien que les différences soient trop faibles pour affirmer cette tendance.

Lors de la rampe de refroidissement, la température de cristallisation (Tc) du PBSA (de 57°C) diminue d'environ 7°C avec l'ajout d'amidon (Figure 147c), sans diminution du taux de cristallinité. Une diminution de Tc a été observée également par Liu et al. (2015) dans le cas de l'ajout d'amidon modifié dans du PBS, qui gêne la cristallisation de ce dernier, cet effet étant toutefois associé à une diminution du taux de cristallinité (mesuré en 2nde rampe), ce qui n'est pas le cas ici [345]. Le produit A cause une diminution supplémentaire de 5°C de la Tc qui se situe alors à 45°C. L'ajout de produit B, à hauteur de 1%, induit une baisse de 1,3°C par rapport au mélange PBSA/AA sans additif. Plus la teneur en solvant eutectique est élevée, plus la Tc diminue. L'ajout de produit C est à l'origine d'une diminution de Tc d'environ 4°C par rapport au mélange PBSA/AA, cependant on ne peut pas observer de tendance avec l'augmentation de sa teneur. Yousfi et al. (2014) ainsi que Liu et al. (2015) observent également une diminution de la Tc dans des matrices PBS, et mélanges polypropylène/polyamide, en présence de liquides ioniques et de glycérol, attribuée à des interactions entre polymères et additifs susceptibles de ralentir la cristallisation [163],

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[345]. En outre, plus la teneur en additifs est élevée, plus la proportion de PBSA est faible, celui-ci est donc plus « dilué ». La diminution de Tc causée par les produits B et C est également observable dans le cas des formulations modèles (voir partie 2.1.3). Les tendances des Tc et des Tm2* semblent être similaires.

Les enthalpies de fusion et de cristallisation (Figure 148) ont été calculées par rapport à la proportion de PBSA, celle-ci peut être sous-estimée en cas de perte d'additif au cours de la mise en œuvre, ce qui peut induire une surestimation des enthalpies calculées avec additifs. L'enthalpie de fusion du PBSA, ΔHm1, associée au pic apparaissant à 85°C, augmente avec l'ajout d'amidon. Avec l'ajout de produit B, aucune tendance n'est observable. En revanche, l'ajout de produit C induit une augmentation de l'enthalpie ΔHm1, et ce de façon plus prononcée au fur et à mesure que la teneur en additif augmente. L'enthalpie de cristallisation ΔHc augmente lorsque la teneur en additifs augmente. Ces deux composés pourraient agir comme agents de nucléation du PBSA [306], [345]. Ainsi à l'état initial, les mélanges PBSA/AA/Prod.B 10, PBSA/AA/Prod.C 5 et PBSA/AA/Prod.C 10 présentent un pourcentage de cristallinité des phases PBSA significativement plus élevé que PBSA/AA, ce qui pourra être un facteur ralentissant l'hydrolyse du PBSA.

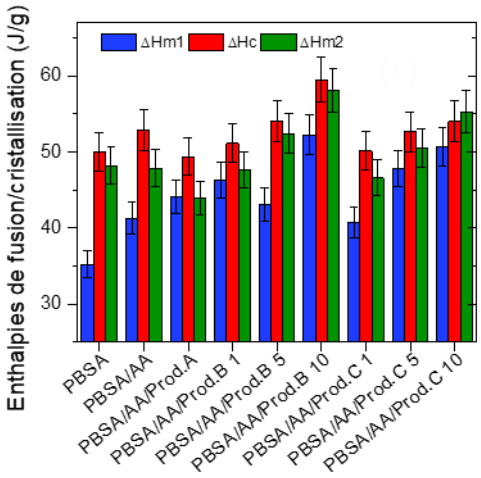


Figure 148 : Enthalpies de fusion et cristallisation du PBSA dans les mélanges PBSA/AA à l'état initial, déterminées en DSC, 10°C/min, sous azote.

3.1.5 Morphologies

Les clichés MEB ayant été effectués sur les tranches des films après fracture dans l'azote liquide sont présentés en annexe B (page 272). Des nodules sont observés dans le mélange PBSA/AA. Il pourrait s'agir d'amidon ou bien de composés présents dans la poudre d'amidon qui n'est pas pure. Celle-ci contient en effet des minéraux, protéines, etc. En présence des composés A, B et C, le nombre de nodules observables est plus important. Cela pourrait simplement être une conséquence de la diminution de la teneur en PBSA lorsque la teneur en additifs est plus importante : les grains d'amidon sont alors plus concentrés au sein de la matrice PBSA. Les grains d'amidon étant présents sur toute la tranche de la fracture, il n'est pas possible de distinguer une éventuelle couche de morphologie différente en surface.

3.1.6 Conclusions sur les caractéristiques initiales

Les mélanges de PBSA avec amidon étudiés présentent des masses molaires moyennes initiales similaires, ce qui montre que l'ajout d'amidon, et de composés A, B et C ne catalyse pas l'hydrolyse du polymère au cours de la mise en œuvre dans les conditions de l'étude. Plus la teneur en produits B et C est importante, plus les films présentent une surface hydrophile, ce qui peut s'expliquer par une diminution de la

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

proportion de PBSA avec ajout d'additif compatibilisant. Les morphologies observées au MEB sont complexes et ne permettent pas d'observer de couches de composition ou d'organisation différente sur la tranche des échantillons. Les analyses thermiques effectuées en DSC montrent que l'amidon, les produits B et C peuvent agir comme agents de nucléation : les taux de cristallinité (proportionnels aux enthalpies mesurées) du PBSA sont en effet plus élevés avec ajout d'amidon, ainsi qu'avec l'ajout de produits B et C, ce qui est particulièrement visible à une teneur de 10%.

Ensuite, il est observé qu'en présence d'eau, le solvant eutectique (produit B) migre en dehors de l'échantillon. En effet, il est constaté en spectroscopie RMN qu'une simple immersion dans l'eau durant 30 minutes suffit à ce que la teneur en produit B des mélanges PBSA/AA/Prod.B 10 diminue jusqu'à atteindre moins de 5%. Cet effet n'est en revanche pas observé avec produit C.

Ainsi, les propriétés initiales des différentes formulations étudiées présentant peu de variations, il ne sera pas évident d'expliquer les éventuelles disparités dans les comportements des différents mélanges au cours de la dégradation. Les échantillons contenant 1% de composés B et C étant toutefois légèrement plus hydrophobes, ils pourraient être moins rapidement hydrolysables. De plus, il peut être attendu que les échantillons contenant 10% de produit B se dégradent rapidement en raison de la migration rapide de ce solvant eutectique en dehors de la matrice polymère, ce qui pourrait améliorer l'accessibilité du matériau à l'eau et aux micro-organismes.

3.2 ESSAIS DE DÉGRADATION

Après avoir caractérisé les films à l'état initial, ils sont soumis à plusieurs conditions environnementales de dégradation. Dans un premier temps, des essais d'hydrolyse enzymatique avec la lipase de *Pseudomonas cepacia* sont effectués afin de caractériser l'accessibilité aux enzymes du PBSA contenu dans les mélanges. Ensuite, des essais en milieu aqueux (boues d'épuration) sont effectués afin de caractériser la biodégradabilité aérobie et anaérobie des échantillons. Enfin, des essais de désintégration scénarisés en conditions d'enfouissement sont réalisés. La compostabilité domestique étant souhaitée, les essais d'enfouissement dans un compost se déroulent à 25°C.

Figure 149 : Types d'essais de dégradation effectués.

3.2.1 Essais d'hydrolyse enzymatique

Les échantillons sous forme de films sont soumis à un essai d'hydrolyse enzymatique par la lipase de *Pseudomonas cepacia*, durant 4 jours, à 50°C, à pH 6 et concentration de 0,9 mg/mL d'enzyme. Les résultats sont présentés en Figure 150. Alors que, pour les séries étudiées dans le chapitre 3 (mélanges de PBS/lignine et PBS/PLA), l'ajout d'un composé dans le PBS inhibe fortement l'hydrolyse enzymatique par la lipase, ici elle se déroule même en présence d'amidon à une teneur de 45% dans les mélanges de PBSA/AA. En effet, tous les mélanges présentent des pertes de masse de l'ordre de 30%, contre 70% pour le PBSA seul. L'analyse des résultats de témoins, immergés en absence de lipase, montre que **les composés A, B et C migrent en solution dans les conditions d'essais** (4 jours, 50°C, pH 6), les pertes de masse mesurées étant proches de leur teneur initiale. En Figure 150b ont été soustraites les valeurs des témoins négatifs afin d'évaluer les pertes de masse causées par le mécanisme d'hydrolyse enzymatique uniquement. Plus la teneur en additif est élevée, moins la perte de masse est élevée. Cependant, les

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

mélanges contenant une proportion importante d'additifs contiennent également une quantité inférieure en PBSA. C'est pourquoi, en Figure 150c, les résultats sont normalisés par la teneur initiale en PBSA, avec comme hypothèse que la perte de masse causée par la lipase concerne uniquement les phases PBSA. Les trois réplicas sur PBSA seul présentent des résultats éloignés : (74 ± 25) %. Avec amidon, la perte de masse moyenne du PBSA est de (58 ± 1) %. Les mélanges avec 10% de produits A, B et C présentent des pertes de masse moyennes de respectivement (37 ± 2) %, (41 ± 1) % et (40 ± 1) %, valeurs inférieures à celles sans agent de compatibilisation, mais également à celles des mélanges contenant des produits B et C à hauteur de 1%.

Les résultats ne sont **pas compatibles avec l'hypothèse d'une meilleure accessibilité du PBSA facilitée par la migration des agents de compatibilisation**. Il est possible qu'à haute teneur en composés A, B et C, l'amidon soit alors plus concentré dans la matrice de PBSA (qui est alors en proportions moins importantes, voir interprétation des clichés MEB de la morphologie à l'état initial en section 3.1.5), gênant ainsi l'adsorption des lipases.

Les clichés MEB des surfaces des échantillons après hydrolyse enzymatique (voir annexe B, page 274), permettent de constater l'apparition de grains d'amidon, la matrice PBSA ayant été spécifiquement hydrolysée en surface. Toutefois, les clichés des témoins ne laissent pas apparaître de cratères significatifs, pouvant être témoins de la migration des additifs comme dans le cas des formulations modèles (voir partie 2.2.2), ce qui suggère que les composés A, B et C sont répartis de façon plus homogène dans les mélanges PBSA/amidon.

Enfin, une tentative d'évaluation de l'évolution du ratio PBSA:amidon a été effectuée en ATG (Figure 151, voir courbes en annexe E, page 291), et ne permet pas de constater de changement significatif, malgré des pertes de masse globales dans le cas des mélanges de l'ordre de 20-30%. Toutefois l'hydrolyse enzymatique se déroule à la surface de l'échantillon et non dans tout le volume. De plus, il est possible que l'attaque en surface de la matrice PBSA « libère » des grains d'amidon, ce qui, dans le cas de pertes de masse très importantes, affecterait peu la composition globale de l'échantillon.

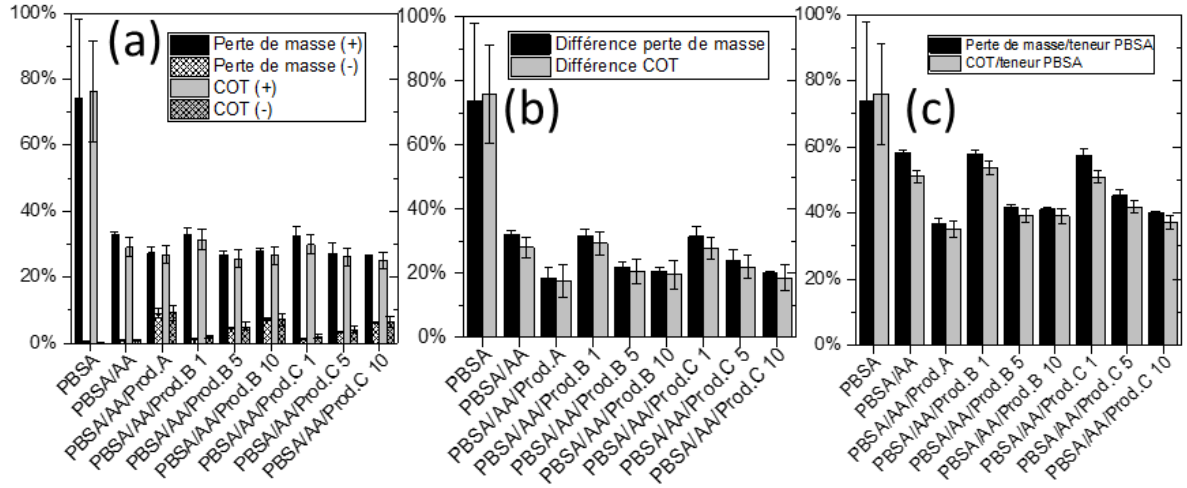


Figure 150 : (a) Pertes de masse et carbone organique en solution d'échantillons de PBSA et de mélanges PBSA/amidon après hydrolyse enzymatique de 4 jours à pH 6, 50°C, par la lipase de Pseudomonas cepacia (0,9 mg/mL). (-) témoins sans enzyme. (b) résultats après soustraction des valeurs des témoins. c) différence de perte de masse et COT normalisé par la proportion initiale en PBSA.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

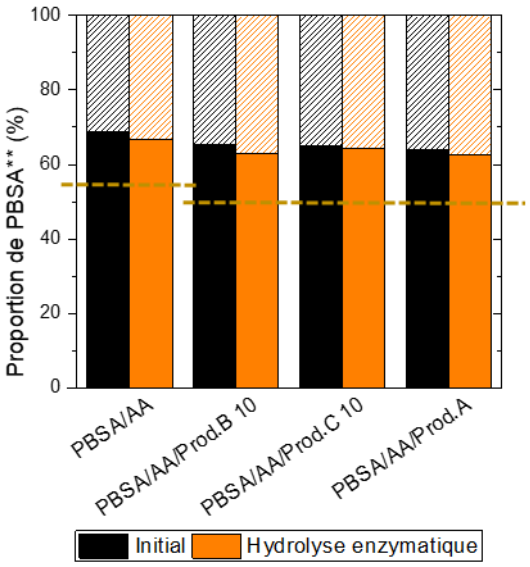


*Figure 151 : Evolution estimée en ATG du ratio PBSA:amidon dans le PBSA après essai d'hydrolyse enzymatique. En pointillés : teneur en amidon initiale réelle. **La teneur en additif n'est pas considérée, il s'agit ici du ratio* $\frac{\%\,(PBSA)}{\%\,(PBSA)+\%(amidon)}$.

3.2.2 Essais de biodégradation (boues d'épuration)

La biodégradabilité intrinsèque des échantillons est mesurée en conditions aérobies et anaérobies, en utilisant des *inocula* issus de boues de station d'épuration. Les essais mis en place sont adaptées de normes internationales (voir chapitre 2).

3.2.2.1 Conditions aérobies à 25°C

Les boues de stations d'épuration utilisées sont celles utilisées dans le chapitre 3 (séries à base de PBS, biodégradation aérobies à 25°C), sous agitation. Leur activité est constatée grâce aux témoins de glucose et cellulose (voir chapitre 3, page 130).

3.2.2.1.1 Biodégradabilité aérobie des composés seuls

Les produits sont testés séparément afin d'évaluer leur biodégradabilité aérobie spécifique. Les écart-types obtenus sont très faibles (voir Figure 152). Le produit B présente la cinétique de bioconversion la plus rapide, suivi de l'amidon et du produit A. Les 3 échantillons de PBSA sont récupérés et ont subi de très faibles pertes de masse. De plus, leur pourcentage de bioconversion, calculé à partir de la consommation d'oxygène, est seulement de 5,3% à l'issue de l'incubation. **Le PBSA, sous forme de film, n'est donc pas biodégradable dans les conditions étudiées** (conditions aérobies, à 25°C, et au bout de 90 jours). L'amidon est totalement dégradé, et les taux de bioconversion des produits B, C et A sont respectivement de 95%, 5%, et >100% d'après les mesures de consommation cumulée d'oxygène. Les valeurs pour l'amidon et le produit A sont surestimées (en effet, l'amidon contient environ 12% massique de composés minéraux non biodégradables, et le pourcentage de bioconversion du produit A ne devrait pas être supérieur à 100%). Les compositions de l'amidon (mesurée au préalable) et du composé A (données fournisseurs) ayant été prises en compte dans le calcul de demande théorique en oxygène, une détermination expérimentale de la demande chimique en oxygène (DCO) aurait pu être effectuée afin d'ajuster les valeurs de DBO théoriques.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

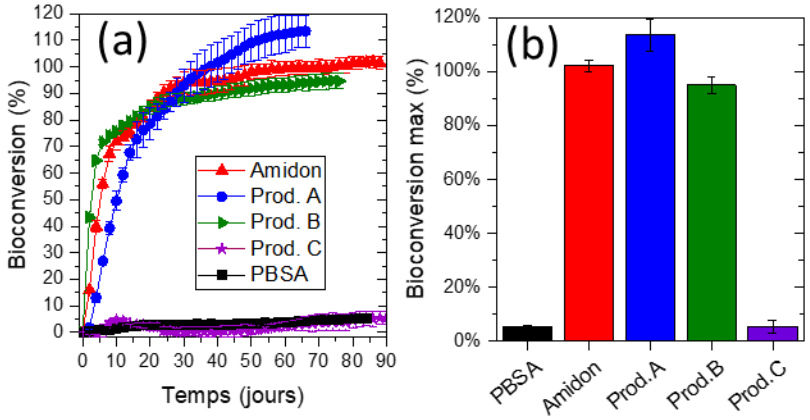


Figure 152 : Bioconversion des produits seuls étudiés au cours du temps (a), valeurs maximales atteintes (b), en conditions aérobies à 25°C.

3.2.2.1.2 Biodégradabilité aérobie des mélanges

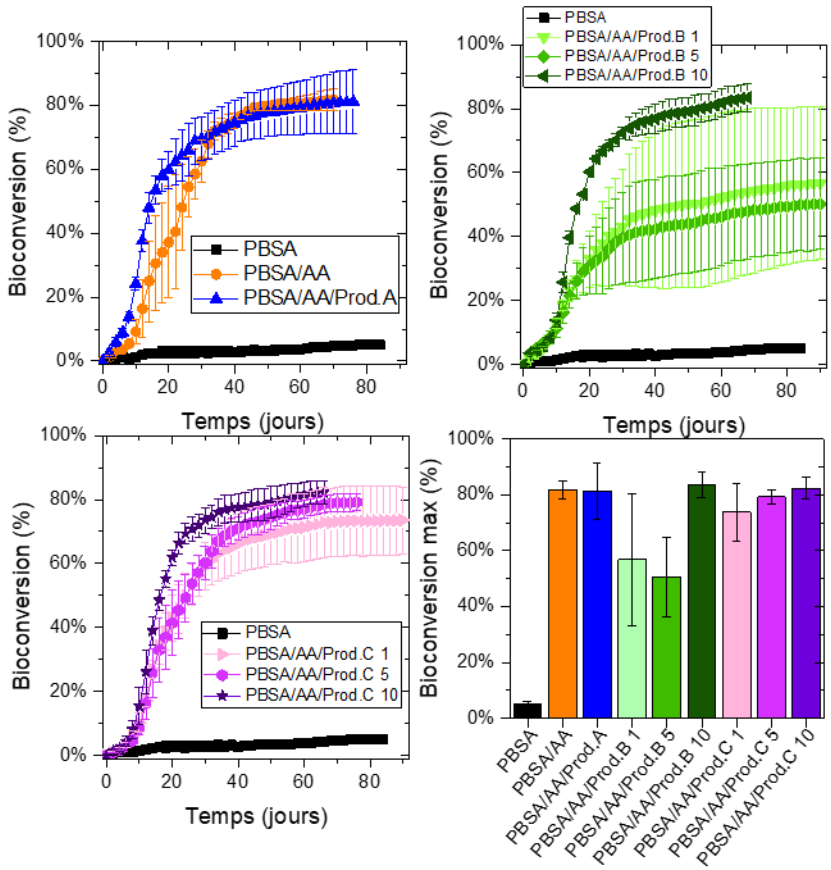


Figure 153 : Bioconversion de PBSA et des mélanges PBSA/AA en conditions aérobies à 25°C.

Les essais ont été effectués en triplicat. Les cinétiques de bioconversion peuvent être très différentes pour une même formulation, ce qui donne lieu à des écart-types importants. Bien que le PBSA seul ne soit pas biodégradable dans ces conditions, **aucun mélange n'est retrouvé à la fin de l'essai**. Le PBSA avec 45%

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

d'amidon atteint un pourcentage de bioconversion moyen de 82%. Le mélange PBSA/AA/Prod.A atteint également 81%. **Ces pourcentages étant supérieurs à la teneur initiale en amidon et produit A, une certaine quantité de PBSA a donc été minéralisée, ce qui n'est pas le cas lorsqu'il est seul**. Le fait de mélanger le PBSA, difficilement biodégradable, pourrait donner lieu à une meilleure accessibilité à l'eau et aux micro-organismes. De plus, dans l'hypothèse où l'amidon et/ou du composé A pourraient partiellement migrer en dehors de la matrice, la surface spécifique est alors augmentée. Enfin, l'agitation a pu causer une fragmentation avancée des échantillons, avec pour conséquence d'augmenter la surface spécifique. Cette hypothèse est étudiée lors du second essai (voir partie suivante 3.2.2.1.3).

Les formulations PBSA/AA/Prod.B 1 et PBSA/AA/Prod.B 5 présentent des écart-types très importants. Le mélange avec 10% de produit B atteint un pourcentage de bioconversion moyen (84%) supérieur aux mélanges avec 1 et 5%. Les mélanges avec produit C atteignent des pourcentages de bioconversion similaires, respectivement de 74%, 79% et 82% à des teneurs de 1%, 5% et 10% en additif. La teneur en composé C ne semble donc pas influencer la biodégradabilité des mélanges.

Comme évoqué précédemment, les pourcentages de bioconversion des mélanges étant supérieurs à la teneur totale en additifs (amidon, composés B et C), le PBSA, non biodégradable seul sous forme de film, est donc en partie biodégradé lorsqu'il est mélangé.

En raison de courtes périodes de latence observées, les courbes de bioconversion au cours du temps sont modélisées en utilisant l'équation de Hill, plutôt qu'avec un modèle d'ordre 1 (exponentiel), avec comme paramètres D_{max} le pourcentage de bioconversion maximal, $t_{1/2}$ le temps t (en jours) au bout duquel $D(t) = D_{max}/2$, et b le rayon de courbure de la sigmoïde : $D\,(t) = D_{max} \times \frac{t^b}{{t_{1/2}}^b + t^b}$. La cinétique de bioconversion des mélanges PBSA/AA est plus rapide avec 10% d'additif ($t_{1/2}$ de 20,6 jours pour le PBSA/AA contre 13,3 avec 10% de produit A ; 15,1 avec produit B, et 14,6 avec produit C) (voir Tableau 48). Les échantillons contenant 10% d'additif contiennent en effet moins de PBSA, la teneur en amidon étant constante dans ces formulations.

Tableau 48 : Données de pourcentages de bioconversion maximaux (D_{max}), temps au bout duquel le pourcentage de bioconversion atteint $D_{max}/2$ ($t_{1/2}$), et rayon de courbure de la sigmoïde (b), de mélanges PBSA/AA et composés seuls, au cours de la biodégradation aérobie à 25°C dans des boues d'épuration.

	Données expérimentales		**Paramètres de Hill**		
	D_{max} (%)	$t_{1/2}$ (j)	D_{max} (%)	$t_{1/2}$ (j)	b
PBSA	5,3 ± 0,9	-	-	-	-
PBSA/AA	81,9 ± 3,3	19,8 ± 4,8	84,3 ± 2,9	20,6 ± 4,0	2,9 ± 1,0
PBSA/AA/Prod.A	81,4 ± 10,1	12,4 ± 0,4	81,5 ± 9,8	13,3 ± 1,0	2,4 ± 0,3
PBSA/AA/Prod.B 1	56,8 ± 23,8	15,5 ± 3,4	57,6 ± 22,8	17,6 ± 8,5	2,0 ± 0,8
PBSA/AA/Prod.B 5	50,7 ± 14,2	15,1 ± 2,0	51,1 ± 10,9	16,7 ± 6,1	1,9 ± 0,9
PBSA/AA/Prod.B 10	83,6 ± 4,5	14,3 ± 0,8	82,9 ± 4,7	15,1 ± 0,9	3,0 ± 0,1
PBSA/AA/Prod.C 1	73,8 ± 10,5	17,8 ± 3,7	74,5 ± 11,6	18,0 ± 2,3	2,7 ± 0,3
PBSA/AA/Prod.C 5	79,3± 2,6	18,5 ± 4,2	81,1 ± 2,6	19,7 ± 3,0	2,7 ± 0,6
PBSA/AA/Prod.C 10	82,4 ± 3,8	14,0 ± 0,9	81,7 ± 4,0	14,6 ± 0,8	3,4 ± 0,4
Amidon	102,2 ± 2,2	5,1 ± 0,5	104,2 ± 3,1	5,9 ± 0,6	1,3 ± 0,1
Produit A	121,0 ± 11,9	11,8 ± 0,7	129,7 ± 12,6	13,6 ± 0,6	1,6 ± 0,1
Produit B	94,9 ± 2,9	2,0 ± 0,1	99,9 ± 3,9	2,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Produit C	5,5 ± 2,4	-	-	-	-

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Etant donné la mauvaise reproductibilité des résultats pour certaines formulations (PBSA/AA, et PBSA/AA Prod.B 1 et 5) dans cette première série d'essais, l'expérience est renouvelée dans les mêmes conditions.

3.2.2.1.3 Second essai

Un second essai est réalisé à 25°C, sous agitation, en conditions aérobies. Trois échantillons supplémentaire de PBSA/AA/Prod.A sont disposés sans barreau aimanté afin d'observer l'influence de l'agitation.

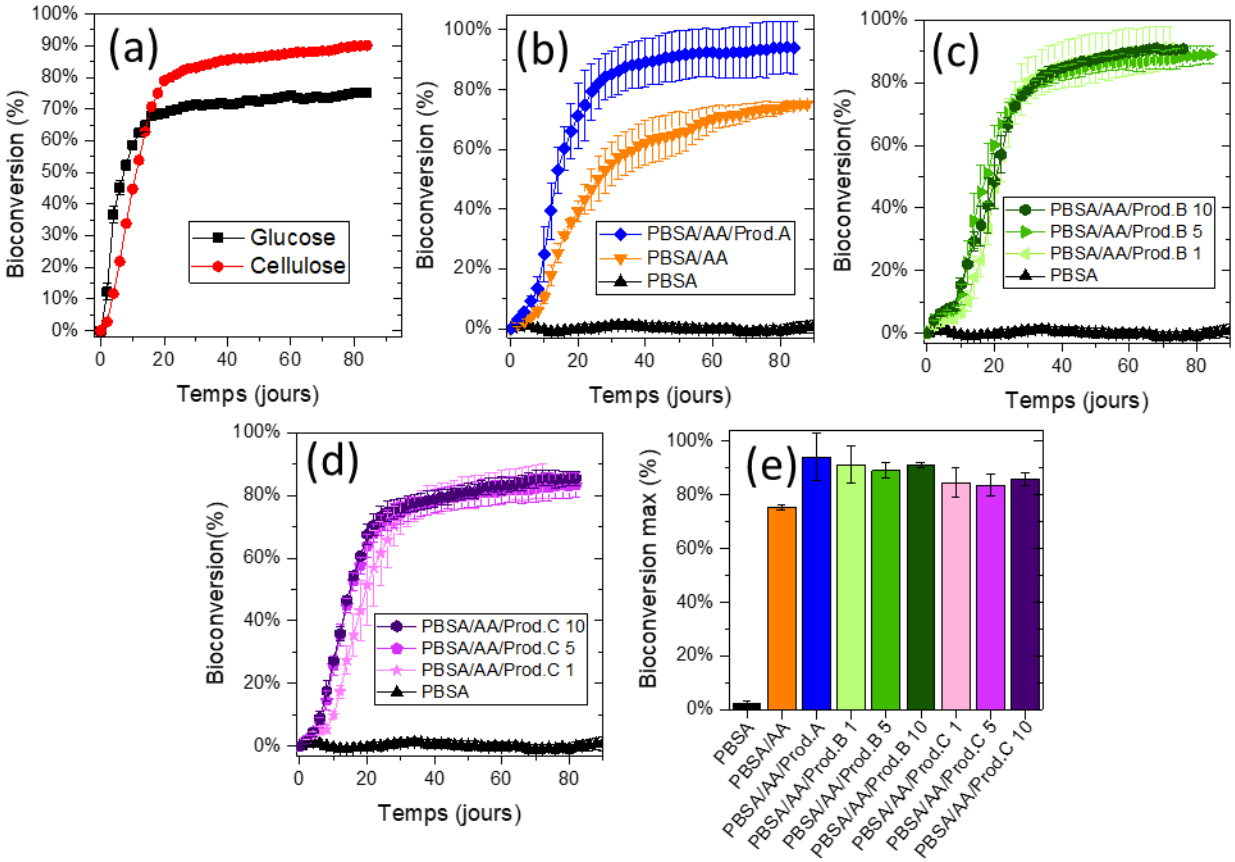


Figure 154 : Taux de bioconversion en fonction du temps des témoins glucose et cellulose (a), de PBSA avec amidon et produit A (b), de mélanges PBSA/AA/Prod.B (c), PBSA/AA/Prod.C (d). Pourcentages maximaux atteints (e), conditions aérobies, 25°C, second essai.

L'activité des boues est contrôlée avec les témoins glucose et cellulose (respectivement 75 et 90% de bioconversion voir Figure 154a). Ensuite, comme observé dans la première série d'essais, le PBSA seul n'est pas biodégradable. En présence d'amidon, le taux de bioconversion atteint est supérieur à la teneur en amidon, ce qui permet de confirmer qu'une partie du PBSA est assimilé également (moyenne de 75%). La répétabilité de ce second essai est meilleure. Les mélanges avec produit B atteignent un pourcentage de bioconversion d'environ 90% quelle que soit la teneur en solvant eutectique. Les mélanges avec produit C atteignent des pourcentages d'environ 85%. L'ajout d'additif à hauteur de 1% augmente ainsi considérablement la biodégradabilité du PBSA/AA, qui, sans additif, est bioconverti à hauteur de 75%.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Comme lors du premier essai, la cinétique de bioconversion est plus rapide avec ajout de composés A et C ($t_{1/2}$ de respectivement 13,4 et 13 jours à une teneur de 10%, contre 19,9 jours pour le PBSA/AA sans additif), mais peu en présence de produit B, où aucune tendance n'est observable.

Tableau 49 : Données de pourcentages de bioconversion maximaux (D_{max}), temps au bout duquel le pourcentage de bioconversion atteint $D_{max}/2$ ($t_{1/2}$), et rayon de courbure de la sigmoïde (b), de mélanges PBSA/AA et composés seul, au cours de la biodégradation aérobie à 25°C dans des boues d'épuration, second essai.

	Données expérimentales		**Paramètres de Hill**		
	D_{max} (%)	$t_{1/2}$ (j)	D_{max} (%)	$t_{1/2}$ (j)	b
PBSA	2,3 ± 1,2	-	-	-	-
PBSA/AA	75,4 ± 1,0	19,8 ± 1,8	76,6 ± 3,9	19,9 ± 3,6	2,2 ± 0,8
PBSA/AA/Prod.A	94,2 ± 8,7	13,0 ± 1,1	93,5 ± 9,0	13,4 ± 1,5	2,9 ± 0,7
PBSA/AA/Prod.B 1	91,2 ± 6,9	19,8 ± 0,5	90,4 ± 7,4	19,6 ± 0,7	4,6 ± 0,3
PBSA/AA/Prod.B 5	89,2 ± 2,9	15,8 ± 2,1	88,1 ± 2,9	16,1 ± 1,6	3,2 ± 0,3
PBSA/AA/Prod.B 10	91,2 ± 1,0	19,0 ± 2,3	92,1 ± 1,4	18,2 ± 1,3	3,1 ± 0,1
PBSA/AA/Prod.C 1	84,5 ± 5,5	18,3 ± 3,3	84,5 ± 6,2	17,7 ± 2,8	3,3 ± 0,4
PBSA/AA/Prod.C 5	83,6 ± 4,0	13,2 ± 0,9	82,8 ± 4,1	13,3 ± 1,0	2,8 ± 0,3
PBSA/AA/Prod.C 10	86,0 ± 2,3	13,2 ± 0,3	84,8 ± 2,1	13,0 ± 0,1	2,7 ± 0,2

Afin d'évaluer l'impact de l'agitation, des échantillons de PBSA/AA/Prod.A, qui subissent une biodégradation rapide et importante, sont étudiés dans les mêmes conditions de dégradation, mais sans barreau aimanté. La cinétique de bioconversion (Figure 155) est moins rapide sans agitation. Le taux final atteint au bout de 90 jours est de l'ordre de 50% contre 95% avec agitation. Cependant, à la fin de l'essai, le plateau n'est pas atteint, ce qui indique que le taux de bioconversion pourrait être plus élevé si la durée de l'essai était plus longue. De plus, les échantillons n'ont pas pu être récupérés, en raison d'une fragmentation importante et du fait que les fragments ont le même aspect que des composés des boues utilisées et ne sont donc pas identifiables.

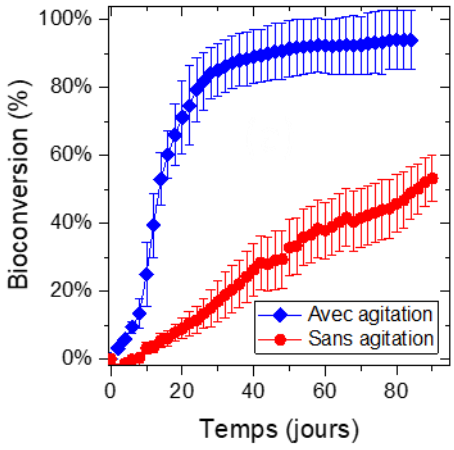


Figure 155 : Bioconversion au cours du temps du mélange PBSA/AA/Prod.A, avec et sans agitation, en conditions aérobies, 25°C.

En conclusion, les deux séries d'essais de biodégradation en conditions aérobies à 25°C montrent que l'ajout d'amidon améliore significativement la biodégradabilité du PBSA : la présence d'additif n'inhibe pas

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

la bioconversion des mélanges et, au contraire, semble favoriser la biodégradation des mélanges. Ces résultats sont encourageants dans la mesure où le composés B et C, employés comme agents de compatibilisation, permettent d'obtenir des propriétés mécaniques plus intéressantes que le PBSA/AA non compatibilisé, tout en ne compromettant pas la biodégradabilité globale du matériau. Les cinétiques et taux de bioconversion atteints peuvent toutefois être variables, en raison de l'adaptation des micro-organismes, et également de l'effet de l'agitation.

3.2.2.2 Conditions anaérobies à 35°C

Les essais sont à présent effectués en conditions anaérobies, à 35°C. Les boues de digesteur utilisées comme *inocula* sont celles utilisées lors de l'évaluation de la biodégradabilité anaérobie des produits seuls présentés dans le chapitre 3 (page 134).

3.2.2.2.1 Biodégradabilité anaérobie des composés seuls

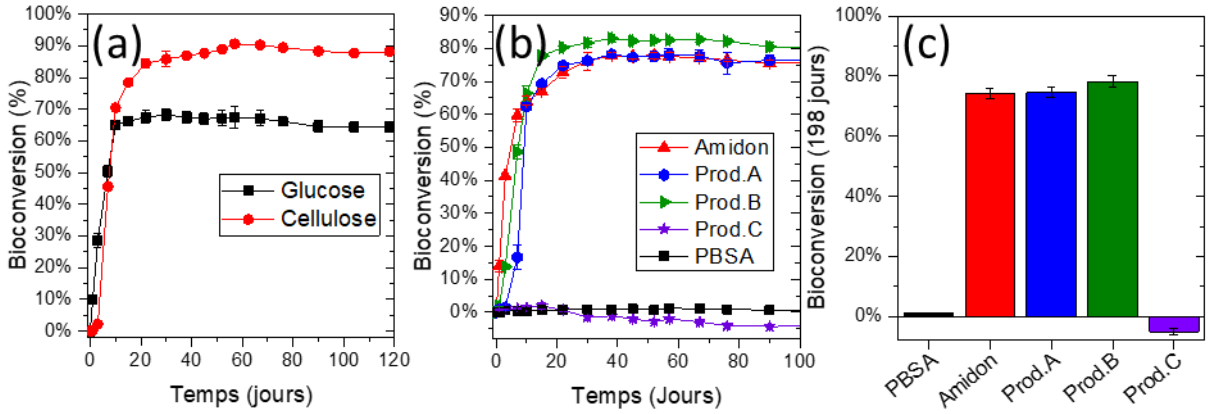


Figure 156 : Bioconversion des témoins glucose et cellulose (a), des additifs étudiés (b), au bout de 198 jours (c) en conditions anaérobies, 35°C.

Les écart-types sont très faibles lors de la biodégradation des composés seuls. Les composés A et B, ainsi que l'amidon, sont très rapidement dégradés (plateau atteint dès 40 jours). Le taux de bioconversion final est de 1,1% pour le PBSA, 74% pour l'amidon, 75% pour le produit A, 78% pour le produit B, -5% pour le produit C. Contrairement aux conditions aérobies, où le produit C est faiblement biodégradable, celui-ci induit une légère inhibition de l'activité microbienne des boues anaérobies.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.2.2.2 Mélanges

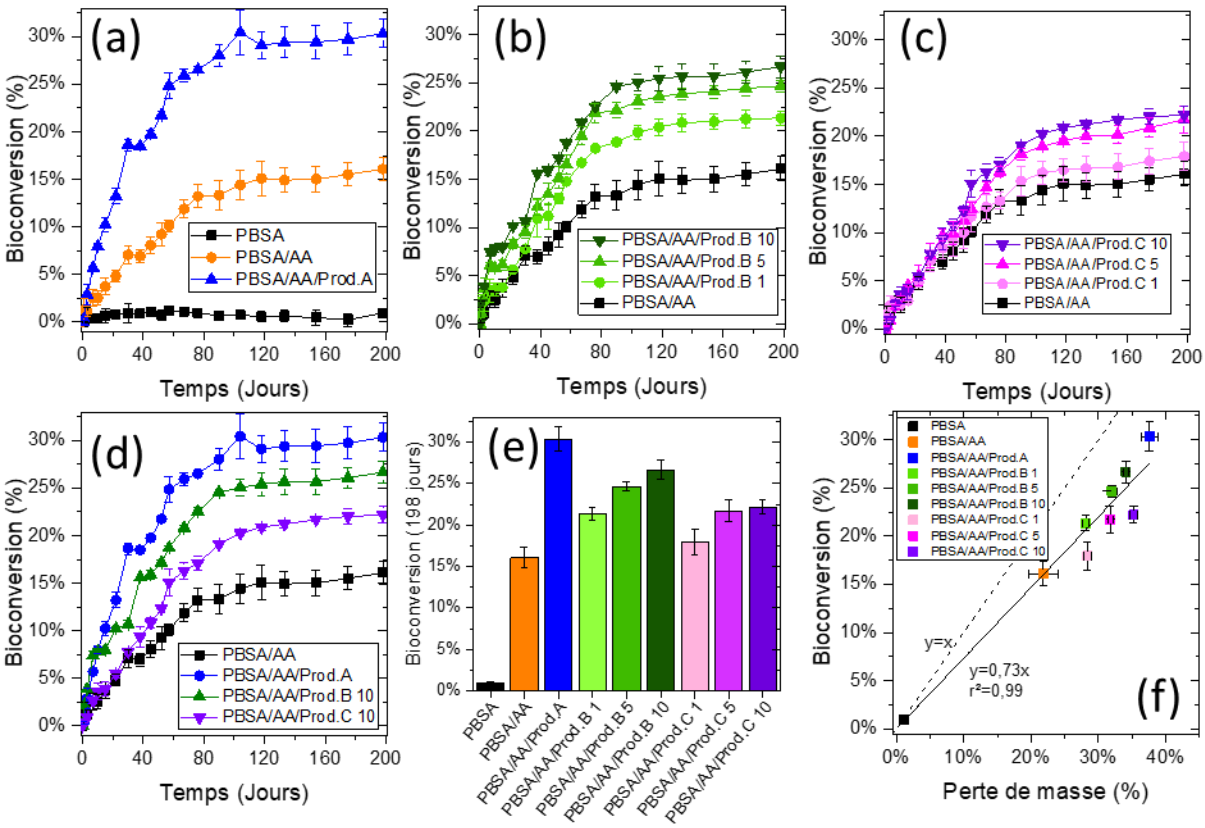


Figure 157 : Courbes de bioconversion au cours du temps de mélanges PBSA/AA (a à d), taux de bioconversion au bout de 198 jours (e), taux de bioconversion en fonction de la perte de masse (f), conditions anaérobies, 35°C.

Tableau 50 : Données de pourcentages de bioconversion maximaux (D_{max}), temps au bout duquel le pourcentage de bioconversion atteint $D_{max}/2$ ($t_{1/2}$), et paramètres du modèle de 1er ordre de mélanges PBSA/AA et composés seuls, au cours de la biodégradation anaérobie à 35°C dans des boues de station d'épuration.

	Données expérimentales		**Modèle (1er ordre)**	
	D_{max} (%)	$t_{1/2}$ (j)	D_{max} (%)	k ($x10^{-1}$)
Glucose	68,7 ± 2,5	3,9 ± 0,4	65,9 ± 1,7	2,19 ± 0,08
Cellulose	90,8 ± 0,9	7,0 ± 0,1	89,1 ± 0,4	1,09 ± 0,02
PBSA	1,8 ± 0,4	-	-	-
PBSA/AA/Prod.A	16,1 ± 1,3	45,2 ± 1,4	16,8 ± 1,7	0,17 ± 0,01
PBSA/AA/Prod.B 1	31,4 ± 2,0	24,1 ± 5,5	30,5 ± 1,7	0,27 ± 0,03
PBSA/AA/Prod.B 5	21,4 ± 0,8	38,9 ± 7,1	23,1 ± 1,6	0,17 ± 0,02
PBSA/AA/Prod.B 10	24,7 ± 0,6	40,7 ± 3,1	26,0 ± 0,8	0,19 ± 0,01
PBSA/AA/Prod.C 1	26,7 ± 1,1	33,5 ± 4,9	27,1 ± 1,5	0,22 ± 0,02
PBSA/AA/Prod.C 5	17,9 ± 1,5	43,7 ± 7,4	19,0 ± 1,2	0,16 ± 0,01
PBSA/AA/Prod.C 10	21,7 ± 1,4	47,6 ± 7,5	23,5 ± 2,9	0,14 ± 0,03
PBSA/AA/Prod.A	22,7 ± 0,6	47,4 ± 1,7	24,6 ± 0,6	0,15 ± 0,01
Amidon	78,9 ± 0,7	2,3 ± 0,4	75,5 ± 1,0	2,22 ± 0,11
Prod.A	77,9 ± 0,7	8,5 ± 0,2	79,7 ± 1,0	0,88 ± 0,03

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Prod.B	83,1 ± 1,0	12,5 ± 0,4	83,7 ± 1,0	1,26 ± 0,04

Comme en conditions aérobies, le PBSA seul n'est pas biodégradable en conditions anaérobies à 35°C. Les mélanges en revanche présentent une certaine biodégradabilité. Le mélange PBSA/AA, à teneur de 45% (massique) en amidon, atteint un pourcentage de bioconversion de 16% après 198 jours d'incubation. Sachant que l'amidon seul est facilement assimilable par les micro-organismes (voir partie 3.2.2.2.1), le PBSA aurait tendance à réduire l'accessibilité de l'amidon puisque la totalité de celui-ci n'est pas assimilé aussi rapidement que s'il était seul. De même, **aucun mélange ne permet d'obtenir un taux de bioconversion final correspondant à une biodégradation totale de l'amidon présent dans l'échantillon testé**.

La cinétique de bioconversion est similaire pour tous les mélanges étudiés : un ralentissement de la biodégradation est observé à partir de 80 jours. Il pourrait s'agir du temps à partir duquel tous les composés biodégradables accessibles dans les mélanges ont été biodégradés. Les pourcentages de bioconversion atteints sont moins élevés qu'en conditions aérobies, et tous les échantillons peuvent être récupérés et pesés après essais. Le tracé du taux de bioconversion en fonction de la perte de masse permet d'observer une corrélation entre ces deux caractéristiques (voir Figure 157f).

Dans le cas des mélanges PBSA/AA avec produit B (Figure 157b), plus la teneur en solvant eutectique est élevée, plus le pourcentage de bioconversion augmente (respectivement 21%, 25% et 27% avec 1%, 5% et 10% de produit B). Cela peut être dû à l'assimilation du solvant eutectique, facilement biodégradable, et/ou à l'augmentation de surface spécifique, après exsudation du composé hors de la matrice polymère. De plus, il a été vu en partie 3.1.1 que plus la teneur en produit B est élevée, plus les échantillons sont hydrophiles. Or, l'hydrophilie est un paramètre favorable à l'augmentation de la biodégradabilité des matériaux [120]. Par ailleurs, la proportion massique de PBSA diffère selon la teneur en produit B. Ainsi le mélange avec 10% de produit B ne contient que 45% de PBSA, alors que le mélange avec 1% contient 54% de PBSA, et donc une part plus importante de composé difficilement biodégradable. L'amidon est en outre plus concentré dans la matrice PBSA dans les mélanges avec 10% de compatibilisant, donc plus accessible. Il est toutefois intéressant de constater que l'ajout de seulement 1% de produit B au sein d'un mélange PBSA/AA induit un gain de bioconversion de 5%.

Dans le cas des mélanges avec produit C (Figure 157c), plus le taux de liquide ionique est élevé, plus la perte de masse est élevée. Cela peut être dû à une dégradation de l'amidon et une possible exsudation de l'additif en dehors de la matrice. En revanche, le pourcentage de bioconversion est similaire pour les mélanges à 5 et 10 % (22% contre 19%, à une teneur de 1% en produit C). Il est possible qu'une certaine inhibition de l'activité microbienne ait lieu en présence de 10% de liquide ionique dans le mélange, cet additif n'étant pas biodégradable dans ces conditions et inhibiteur de l'activité microbienne anaérobie, comme le montre les essais présenté dans le paragraphe 3.2.2.2.1.

Les courbes correspondant aux mélanges contenant 10% (massique) d'additifs (produits A, B et C) sont comparées en Figure 157d, afin d'observer l'influence de la nature de l'additif sur le pourcentage de bioconversion des matériaux. Dans la mesure où le mélange PBSA/AA ne possède pas les mêmes proportions que les mélanges avec additifs, les résultats avec et sans additif compatibilisant ne sont pas comparables. Jusqu'au dixième jour, à teneurs égales en additif, le mélange avec produit B, suivi de celui avec produit A, a un pourcentage de bioconversion supérieur au mélange avec produit C. A partir du 10ème

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

jour, le mélange PBSA/AA/Prod.A présente les pourcentages de bioconversion les plus élevés. De plus, l'écart entre les 3 différentes formulations est relativement constant une fois le plateau de production de méthane atteint. Le produit C n'étant pas biodégradable dans les conditions anaérobies étudiées, il n'est pas surprenant que la formulation PBSA/AA/Prod.C 10 montre un taux de bioconversion final plus faible qu'avec produits A et B, les deux additifs étant facilement biodégradables dans ces conditions (voir partie 3.2.2.2.1). De plus, en observant les courbes de bioconversion des additifs seuls, il est constaté que la cinétique de biodégradation du produit B est plus rapide que pour le produit A. Cela pourrait expliquer pourquoi, lors des premiers jours d'essai, la formulation avec solvant eutectique présente des taux de bioconversion légèrement plus élevés que celle avec produit A.

Le modèle d'ordre 1 est choisi afin de quantifier la cinétique de biodégradation anaérobie. L'équation suivante est utilisée : $D(t) = D_{max} \times (1 - e^{-kt})$, avec D_{max} le pourcentage de bioconversion maximal et k la constante cinétique. Les paramètres sont reportés dans le Tableau 50. La constante k du PBSA/AA augmente avec ajout de produit A (de 0,017 à 0,027 j^{-1}). De même, plus la teneur en produit B est élevée, plus la cinétique est rapide (valeur de k jusqu'à 0,022 j^{-1} à teneur de 10%). En revanche, l'ajout de produit C n'est pas associé à une valeur de k plus importante, ce qui permet de suggérer que la dégradation des produits A et B, facilement biodégradables, influence la cinétique de biodégradation des mélanges.

Une tentative de détermination de la teneur en amidon après biodégradation est effectué en analyse thermogravimétrique (ATG). Les pics (observés en traçant la dérivée de la perte de masse en fonction de la température, thermogrammes observables en annexe E) d'amidon et de PBSA sont observables, mais se chevauchent, ce qui empêche la détermination précise des valeurs des intégrales. En appliquant une opération de déconvolution de pics (logiciel fityk), les teneurs sont évaluées, mais il apparaît que la teneur en amidon est sous-estimée. Ce protocole permet donc d'observer l'évolution de la teneur en amidon de façon « semi-quantitative ». Après essai de biodégradation en conditions anaérobies, les pics correspondant à l'amidon ont une taille drastiquement réduite, voire sont difficilement observables dans le cas du mélange avec produit A. Ces résultats suggèrent que l'amidon est préférentiellement assimilé par les micro-organismes par rapport au PBSA (Figure 158).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

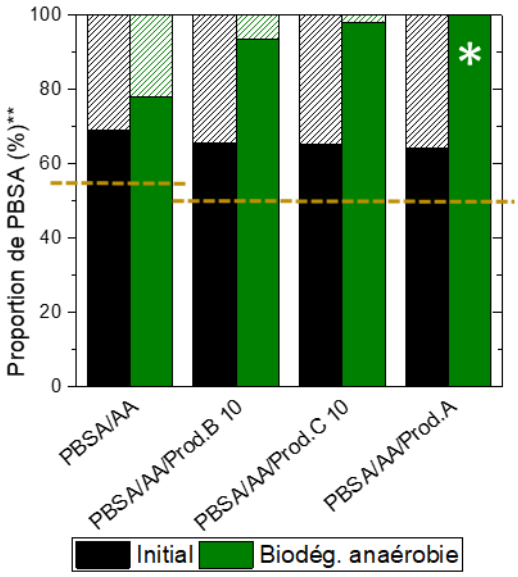


*Figure 158 : Evolution estimée en ATG du ratio PBSA:amidon dans le PBSA après 198 jours de biodégradation anaérobie à 35°C. En pointillés : teneur en amidon initiale réelle. *le pic correspondant à l'amidon est de trop faible intensité et ne peut pas être intégré. **la teneur en additif n'est pas considérée, il s'agit ici du ratio* $\frac{\%\,(PBSA)}{\%\,(PBSA)+\%(amidon)}$.

3.2.2.3 Conclusions sur les essais de biodégradation

En conditions **aérobies** à 25°C, sous agitation, bien que le PBSA seul soit très peu dégradé, aucun mélange contenant de l'amidon ne peut être retrouvé. De plus, les taux de bioconversion atteints sont supérieurs à la teneur en amidon et en produits A, B et C, ce qui montre **qu'une partie du PBSA est assimilé par les micro-organismes**. L'ajout d'amidon permet ainsi aux micro-organismes d'accéder au PBSA et de l'assimiler. En revanche, il semblerait que les temps d'adaptation de la population microbienne des boues de digesteur au contact des mélanges PBSA/AA/Prod.B soient variables, ce qui donne lieu à des cinétiques de bioconversion différentes sur les essais réalisés en triplicatas. La teneur en solvant eutectique ou liquide ionique n'a pas d'influence significative sur le pourcentage de bioconversion atteint en conditions aérobies. Ainsi, peu de différences notables sont observées pour les différentes formulations concernant les taux de bioconversion atteints et les cinétiques. Afin d'évaluer plus précisément l'influence de la nature et teneur des additifs, il semble préférable d'effectuer les essais sans agitation, ce qui permet d'observer des cinétiques plus lentes (pas de fragmentation immédiate) et donc plus aisément distinguables.

Les essais de biodégradation en conditions **anaérobies** à 35°C présentent une bonne reproductibilité. Toutefois, bien que l'amidon seul soit biodégradable, les **taux de bioconversion finaux atteints pour les mélanges sont inférieurs à la teneur en amidon**, ce qui suggère le fait que l'amidon compris dans les phases de PBSA est moins assimilé dans ces conditions car plus difficilement accessible aux enzymes hydrolytiques produites dans les micro-organismes présents dans les boues de digesteur. Les taux de bioconversion étant relativement faibles, les échantillons ont pu être récupérés pour analyse. Une corrélation existe entre perte de masse et taux de bioconversion. Par ailleurs, les courbes de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température, acquises en analyse thermogravimétrique, permettent de constater une **diminution de la teneur en amidon dans les mélanges**. Ce résultat tend à confirmer que **c'est principalement l'amidon qui est biodégradé en conditions anaérobies**. En outre, plus la teneur en additif est importante, plus le taux de bioconversion est élevé. Cependant, plus la teneur en additif est

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

élevée, plus la proportion initiale de PBSA (non biodégradable seul) est faible, ce qui peut expliquer ces différences notables. Bien que le produit C seul ne soit pas biodégradable, il ne semble pas totalement inhiber l'activité biologique des boues anaérobies d'inoculation des essais. Toutefois, la cinétique de bioconversion n'est pas améliorée avec ajout de produit C. De plus, le taux de bioconversion du PBSA/AA/Prod.C 10 atteint est similaire au mélange avec teneur de 5% alors que sa perte de masse est plus importante. Enfin, **à teneur égale en composés A, B et C, le taux de bioconversion est meilleur pour les échantillons contenant du produit A, puis du produit B et enfin du produit C**, ce qui est cohérent avec les résultats de biodégradation de ces produits seuls : les composés A et B sont assimilés très rapidement, alors que le produit C seul n'est pas biodégradable, et tend à inhiber l'activité microbienne à la concentration testée.

En conclusion, il peut être retenu des essais de biodégradation que :

- Tous les mélanges à base de PBSA et d'amidon sont rapidement biodégradables en conditions aérobies, et permettent l'assimilation des phases de PBSA, qui est peu dégradé seul sous forme de film. L'agitation joue un rôle très important sur la cinétique de biodégradation.
- Aucun additif compatibilisant testé ne nuit à la biodégradabilité aérobie du mélange PBSA/amidon.
- En conditions anaérobies, un plateau est atteint après 80 jours d'incubation. L'amidon est préférentiellement assimilé dans les mélanges PBSA, mais pas totalement : le PBSA limite probablement l'accessibilité de l'amidon aux micro-organismes.
- Tous les additifs étudiés permettent d'obtenir des pourcentages de bioconversion anaérobie plus élevés que dans le cas du mélange PBSA/amidon seul. Plus la teneur en produits B et C est élevée, plus la valeur de taux de bioconversion maximal est élevée.

3.2.3 Essais de désintégration

Des tests de dégradation scénarisés, qui ne permettent pas de quantifier l'activité microbienne au cours des essais, sont réalisés en conditions d'enfouissement dans un sol, et dans un compost. Les formulations des mélanges PBSA/amidon fournies ayant été imaginées dans le but d'élaborer des matériaux biodégradables dans des conditions de compostage **non industriel** ou dans un sol, les essais de désintégration mis en place sont effectués à **température ambiante**. Les échantillons sous forme de films sont ainsi enfouis dans des milieux complexes, correspondant à des scénarios de fin de vie potentiels. Deux échantillons par formulation sont collectés au bout de 3, 6, et 10 semaines, puis caractérisés. En parallèle aux essais d'enfouissement en milieu biotique (sol et compost) sont effectués des essais d'immersion dans l'eau permutée et au contact de l'air saturé en humidité, dans l'objectif d'isoler et étudier les mécanismes d'hydrolyse abiotique.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

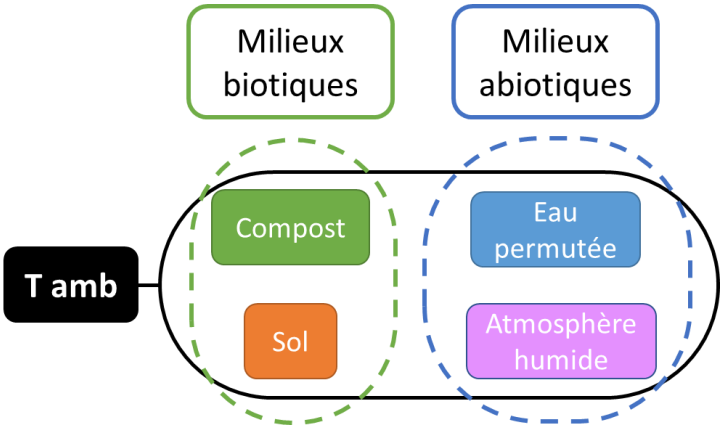


Figure 159 : Essais de désintégration réalisés dans le cadre de l'étude de la série PBSA/amidon.

3.2.3.1 Observations visuelles et perte de masse

3.2.3.1.1 Conditions d'enfouissement dans sol et dans un compost à 25°C

En conditions de compostage et d'enfouissement dans un sol, seuls les échantillons de PBSA non mélangé ont pu être récupérés et pesés, et ce, dès 3 semaines d'essai. Les films de mélanges, lorsqu'ils sont trouvés, contiennent alors de la terre/compost et sont trop friables pour être manipulés sans se fragmenter. Les pertes de masse des échantillons de PBSA seul sont reportées en Figure 162. L'augmentation de la perte de masse est au départ plus rapide dans le sol que dans le compost étudié. Toutefois, l'inverse est constaté à l'issue des 10 semaines. Les films présentent une perte de masse finale de 48% dans un sol, contre 35% dans un compost. Les masses molaires finales, mesurées plus tard (Figure 168), sont similaires pour les deux milieux, et subissent une diminution importante (27 kg/mol à l'état initial, contre 12,5 kg/mol après 10 semaines dans le sol ou compost).

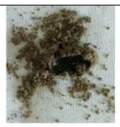
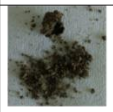
Formulation	PBSA	PBSA/AA	PBSA/AA/ Prod.A	PBSA/AA/ Prod.B 1	PBSA/AA/ Prod.B 5	PBSA/AA/ Prod.B 10	PBSA/AA/ Prod.C 1	PBSA/AA/ Prod.C 5	PBSA/AA/ Prod.C 10
3 semaines		XX							
6 semaines			XX						
10 semaines			XX	XX	XX				

Figure 160 : Photographies des échantillons collectés après 3, 6 et 10 semaines en conditions d'enfouissement dans un sol à 25°C. xx : échantillons non identifiables.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

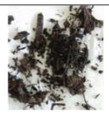
Formulation	PBSA	PBSA/AA	PBSA/AA/ Prod.A	PBSA/AA/ Prod.B 1	PBSA/AA/ Prod.B 5	PBSA/AA/ Prod.B 10	PBSA/AA/ Prod.C 1	PBSA/AA/ Prod.C 5	PBSA/AA/ Prod.C 10
3 semaines									
6 semaines									
10 semaines				XX	XX		XX	XX	XX

Figure 161 : Photographies des échantillons collectés après 3, 6 et 10 semaines en conditions d'enfouissement dans un compost à 25°C. xx : échantillons non identifiables.

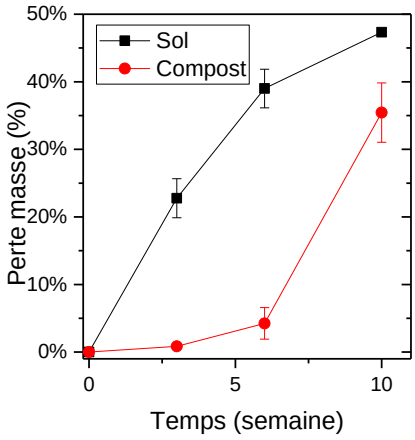


Figure 162 : Pertes de masse du PBSA après 3, 6, et 10 semaines en conditions d'enfouissement dans un sol et dans un compost, à 25°C.

3.2.3.1.2 Immersion dans l'eau permutée

L'essai de désintégration dans de l'eau permutée a été initialement élaboré dans le but d'étudier et identifier les mécanismes d'hydrolyse abiotique. Cependant, à 25°C, et en présence d'amidon, après immersion pendant 3, 6, et 10 semaines, **des contaminations apparaissent dans les flacons.** Ce phénomène n'étant pas observé pour le PBSA seul, la présence d'amidon semble être le facteur à l'origine du développement de micro-organismes. La perte de masse augmente avec l'ajout d'amidon dans la matrice polymère.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

L'analyse thermogravimétrique des échantillons après immersion ne permet pas de constater une évolution du ratio PBSA:amidon significative (Figure 167), comme il a pu être constaté au cours des essais de biodégradation anaérobie (partie 3.2.2.2.2). Ainsi, il peut être supposé que les proportions de PBSA et d'amidon dans la masse perdue sont équivalentes.

Plus la teneur en additif est élevée (produits B et C), plus la perte de masse est importante. De plus, à teneur élevée (5 % et 10 %), dès 3 semaines (première mesure), elle semble atteindre un plateau. En comparant les courbes avec additif à la courbe PBSA/AA sans additif, on constate que la différence de perte de masse est très proche de la teneur en additif compatibilisant. Les pertes de masse des mélanges contenant 10% de composés A, B et C sont similaires. **Il est ainsi possible que les pertes de masse soient simplement la conséquence de la migration d'additifs vers la solution et/ou de leur dégradation par les micro-organismes présents dans la phase liquide suite à des contaminations biologiques**. Il a en effet été constaté lors de la caractérisation à l'état initial que le produit B migre dans l'eau après seulement 30 minutes d'immersion (voir 3.1.3.1). Les courbes des formulations avec 10% de produit A et B présentent par ailleurs les écart-types les plus importants. Compte tenu du fait que ces deux additifs sont facilement biodégradables, l'apparition de contaminations a pu jouer un rôle dans les pertes de masse. Les images des films après essai (Figure 164) montrent des éclaircissements locaux en surface, il pourrait s'agir de la biodégradation de l'amidon en surface par des micro-organismes, qui ne s'observe pas en ATG où le cœur de l'échantillon est analysé également, ne permettant pas de distinguer les variations de composition en surface.

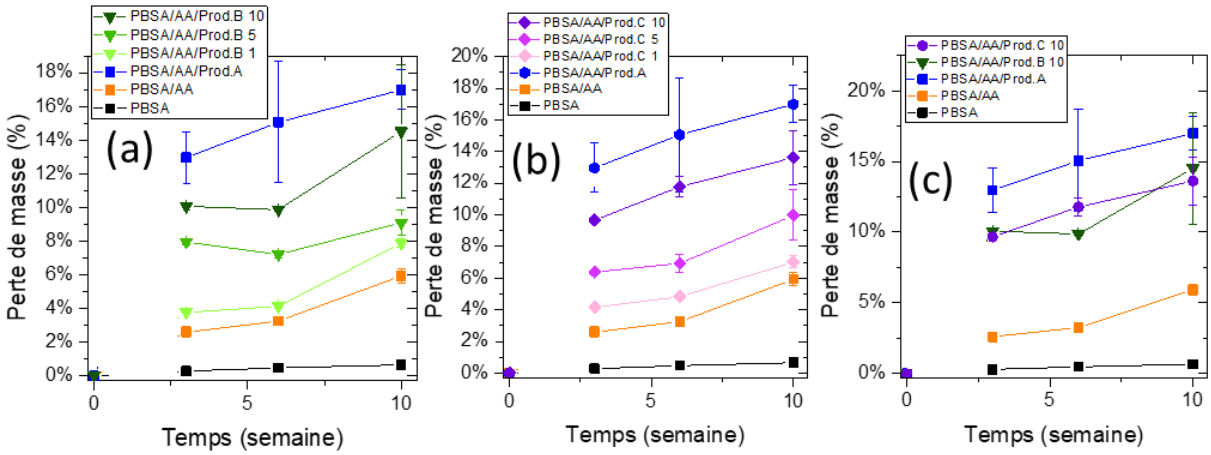


Figure 163 : Pertes de masse de formulations à base de PBSA/AA après immersion dans de l'eau permutée à 25°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

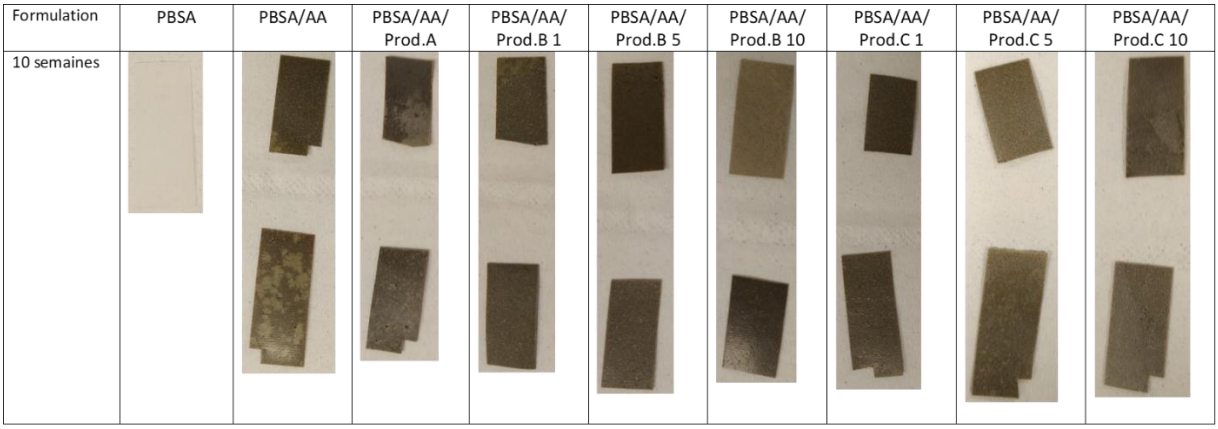


Figure 164 : Photographies des échantillons retrouvés après 3, 6 et 10 semaines en conditions d'immersion dans l'eau permutée 25°C, après nettoyage et prélèvements pour analyses.

3.2.3.1.3 Atmosphère humide

Tous les échantillons, hormis le PBSA seul et le mélange PBSA/AA/Prod.C 10 sont sujets au développement de moisissures en surface (voir Figure 166). L'amidon favorise la colonisation par des micro-organismes. En revanche, le fait qu'aucun développement de moisissure ne soit visible sur les échantillons de la formulation contenant 10% de liquide ionique pourrait être expliqué par une certaine toxicité du composé (celui-ci inhibe l'activité des boues anaérobies, voir section 3.2.2.2.1). Les films de PBSA/AA sont les seuls pour lesquels une diminution globale (dans le volume) de la teneur en amidon est observée après analyse thermogravimétrique.

Lors de la mesure de la masse des échantillons après expérience, un lavage est nécessaire afin de ne pas prendre en compte la masse des colonisations en surface. Par conséquent, il est possible qu'une certaine proportion d'additifs compatibilisants soit perdue au cours du rinçage.

L'ajout de solvant eutectique dans la matrice PBSA/AA induit une perte de masse plus importante. Plus la teneur en produit B est élevée, plus la perte de masse est importante. Cette perte de masse enregistrée peut être également due à la migration produit B lors du lavage, et/ou à la consommation des produits d'hydrolyse et/ou des additifs (amidon, solvant eutectique) par la population microbienne qui s'est développée au cours des essais.

Les échantillons avec liquide ionique présentent des disparités importantes. La formulation contenant 1% de produit C subit des pertes de masses très proches du PBSA/AA sans additif. Avec 5% de produit C, la perte de masse est supérieure à 12% au bout de 10 semaines. En revanche, avec 10% de produit C, la perte de masse est moins importante, ce qui est cohérent avec le fait qu'aucune colonisation microbienne à la surface de l'échantillon n'ait été observée pour cette formulation, ce qui semble également confirmer une certaine toxicité de cet additif.

Lorsque les 3 additifs sont comparés à teneur équivalente (Produits A, B et C, 10%), les pertes de masse sont similaires au bout de 3 semaines. En revanche, le produit B induit une perte de masse plus importante d'environ 10% à partir de la 6ème semaine. Cela pourrait être dû à une migration plus importante du produit B lors du rinçage, ou bien à sa biodégradation. De façon générale, la colonisation de la surface des échantillons n'étant pas contrôlable, reproductible et quantifiable, il est difficile d'établir des conclusions à partir de ces observations.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

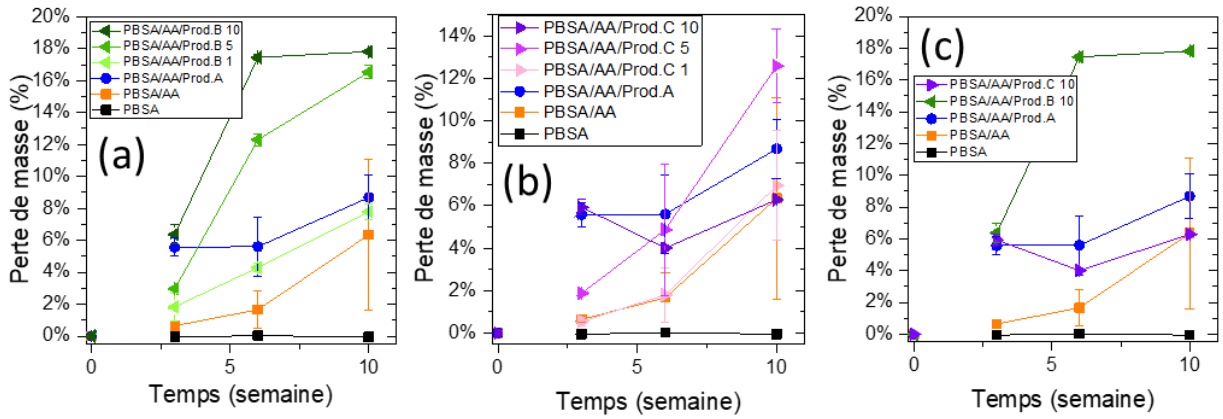


Figure 165 : Pertes de masse de formulations à base de PBSA/AA après vieillissement sous atmosphère à humidité saturée en humidité à 25°C.

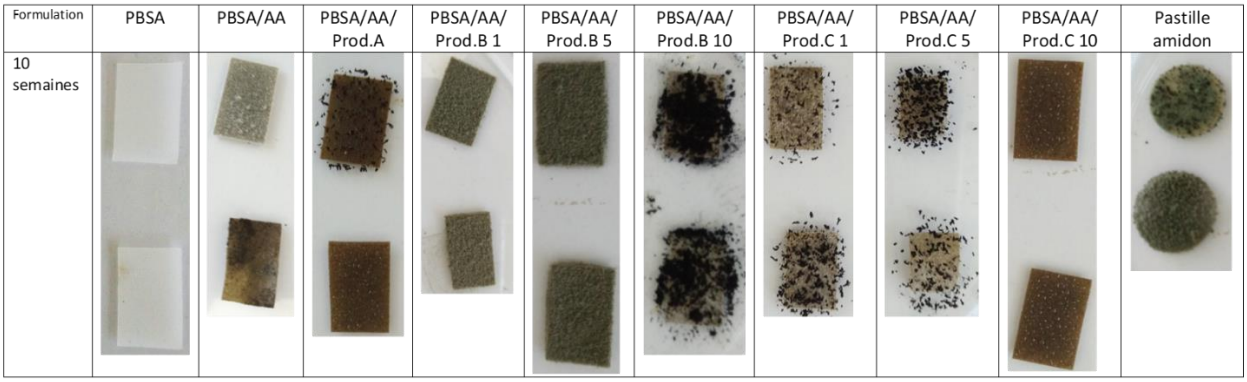


Figure 166 : Photographies des échantillons PBSA/AA récupérés après 10 semaines dans une atmosphère saturée en humidité à 25°C, avant lavage.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

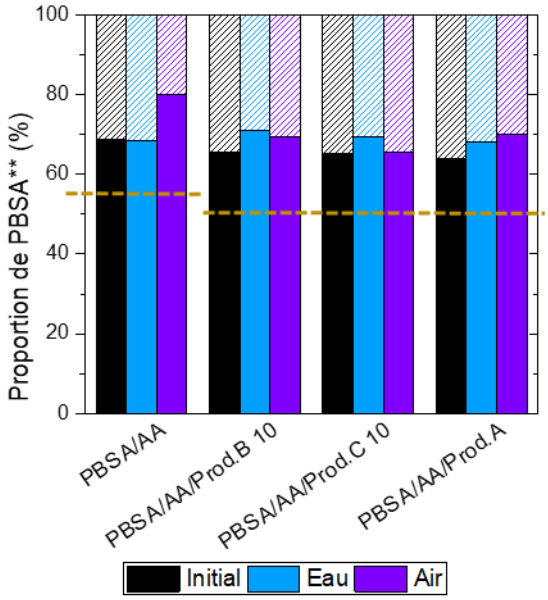


*Figure 167 : Evolution estimée en ATG du ratio PBSA:amidon dans le PBSA après 10 semaines dans de l'eau permutée et à l'air humide. En pointillés : teneur en amidon initiale réelle. **La teneur en additif n'est pas considérée, il s'agit ici du ratio* $\frac{\%\,(PBSA)}{\%\,(PBSA)+\%(amidon)}$.

3.2.3.2 Evolution des masses molaires moyennes

L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre du PBSA, après essai de désintégration de 10 semaines, a été étudiée par dosage des fins de chaînes en spectroscopie RMN du proton, dans le chloroforme deutéré (voir Figure 168). Les mélanges avec amidon n'ayant pas pu être récupérés en conditions de compostage domestique et d'enfouissement dans un sol, ils n'ont pas pu être analysés.

Aucune diminution de masse molaire significative n'est constatée après dégradation dans l'eau et à l'air humide, hormis pour les mélanges PBSA/AA/Prod.A et PBSA/AA. Ainsi, les phases PBSA sont peu dégradées dans les conditions étudiées, ce qui corrobore l'hypothèse formulée précédemment : les pertes de masses sont principalement dues à la migration et/ou biodégradation d'additifs (composés A, B, et C, amidon) dans le milieu d'essai et, si des coupures de chaînes de PBSA ont lieu, le phénomène se produit alors en surface (avec d'éventuelles pertes de chaînes « coupées »), et non dans le volume de l'échantillon. En revanche, pour le PBSA seul, en milieux biotiques (compost et sol), la masse molaire subit une diminution importante : de 27 kg/mol à l'état initial, à 12,5 kg/mol après 10 semaines. **Ainsi dans le cas de l'enfouissement, le mécanisme d'hydrolyse abiotique n'est pas le seul phénomène de dégradation à l'origine des coupures de chaînes dans le volume de l'échantillon**.

Cette observation **se distingue des essais de désintégration effectués avec les formulations à base de PBS (voir chapitre 3, page 140)** : en effet, lors des essais de désintégration des mélanges de PBS, l'évolution des masses molaires moyennes était comparable en conditions biotiques et abiotiques, indiquant ainsi que l'hydrolyse abiotique était le principal mécanisme à l'origine des coupures de chaînes de PBS dans les scénarios complexes. Or, ici, les micro-organismes présents dans le sol et le compost jouent certainement un rôle prépondérant dans la dégradation des phases de PBSA.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

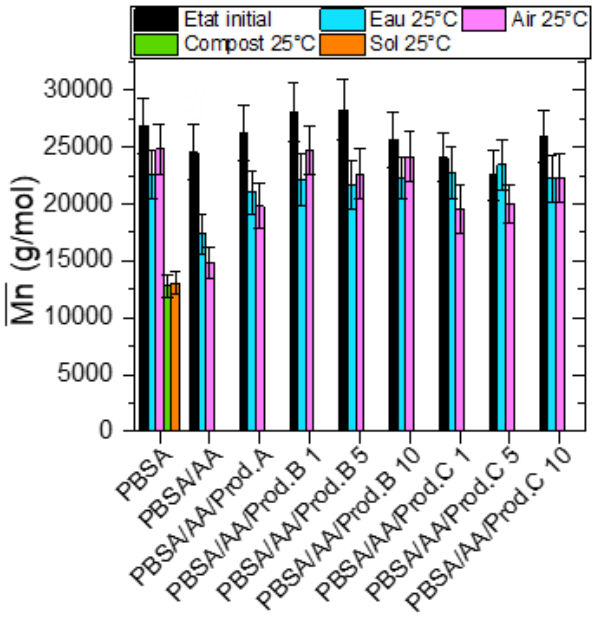


Figure 168 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre du PBSA calculées par dosage des fins de chaîne en RMN du proton dans du $CDCl_3$.

3.2.3.3 Evolution des caractéristiques thermiques (DSC)

L'évolution des propriétés thermiques de la matrice PBSA au cours de sa dégradation a été étudiée en DSC.

3.2.3.3.1 Effets de la dégradation sur PBSA seul

Les variations de températures de transition vitreuse, de fusion, et de cristallisation (Figure 169) du PBSA seul après essais de désintégration ne varient pas de façon significative. Les enthalpies associées au pic de fusion apparaissant à 85°C, ainsi qu'à la cristallisation à 56°C, diminuent légèrement après enfouissement dans un compost ou dans un sol. De même, les variations d'enthalpies de fusion et de cristallisation sont faibles.

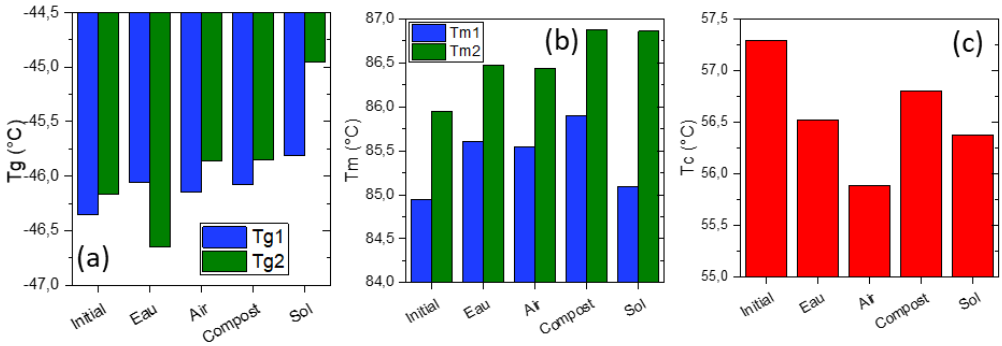


Figure 169 : Evolution des températures de transition vitreuse (a), de fusion (b) et de cristallisation (c) du PBSA, avant et après vieillissement de 10 semaines, mesurées en DSC (10°C/min, sous azote).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

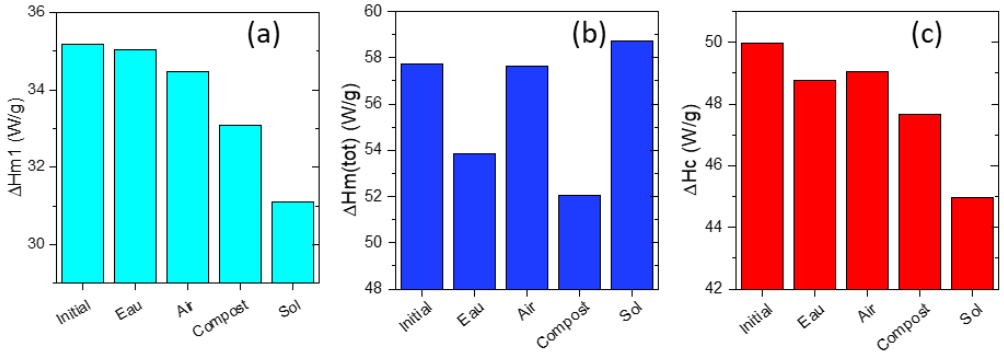


Figure 170 : Enthalpies de fusion (a) et (b) et de cristallisation (c) du PBSA avant et après vieillissement de 10 semaines à 25°C dans l'eau, atmosphère humide, compost et sol.

3.2.3.3.2 Effets du vieillissement dans l'eau et à l'air humide sur les formulations PBSA/AA

L'évolution des températures caractéristiques du PBSA est présentée Figure 171. Tout comme dans le cas du PBSA seul, les températures de fusion et de transition vitreuse évoluent peu après vieillissement. Pour les mélanges avec produit B, la diminution de Tc est plus importante après vieillissement dans l'eau, alors que pour les mélanges avec produit C, la diminution est plus importante avec 10 semaines sous air humide.

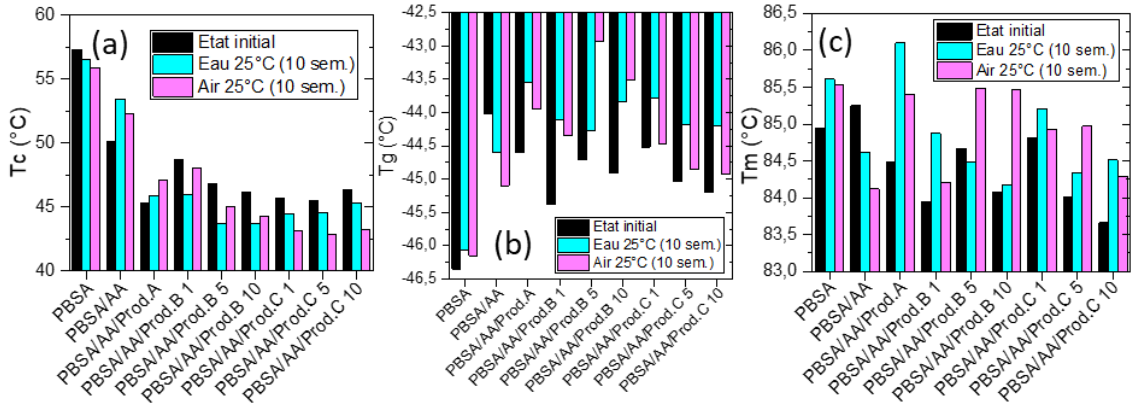


Figure 171 : Températures caractéristiques du PBSA mesurées en DSC avant et après vieillissement, température de cristallisation (a).Températures de transition vitreuse (b) et de fusion (c) déterminées lors de la première rampe (10°C/min, N_2).

3.2.3.4 Produits de dégradation dans l'eau

Après le retrait des mélanges PBSA/AA contenus immergés dans de l'eau permutée, les flacons sont congelés puis lyophilisés afin d'analyser les produits de dégradation solubles dans l'eau en RMN du proton dans le D_2O. L'étude complète des produits de dégradation est présentée en annexe C (page 282.) Il ressort des analyses que :

- Après vieillissement du PBSA seul, les spectres RMN des produits de dégradation sont compatibles avec la présence de 1-4 butanediol, d'acide succinique, d'acide adipique, et de monomères et petits oligomères.
- Dès lors que de l'amidon est introduit dans une matrice de PBSA, le spectre des produits de dégradation est quasiment identique à celui de l'amidon seul dans l'eau. Seuls 2 pics, attribués à une faible quantité de 1-4 butanediol, peuvent être observés en plus de ceux de l'amidon.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

L'apparition de colonisations ayant été systématique dans le cas des mélanges contenant de l'amidon, **les acides succinique, adipique et les monomères et oligomères ont pu être assimilés par des micro-organismes.**

- Les spectres des produits de dégradation des mélanges avec produit B contiennent de nombreuses impuretés, ce qui est probablement dû au développement de moisissures, rendu possible par la présence d'amidon et par la nature biodégradable de ce solvant eutectique. A une teneur de 1% en produit B, l'amidon est la seule espèce identifiée. A partir de 5%, des pics caractéristiques du produit B, sont identifiables, ce qui montre que celui-ci migre hors de la matrice polymère. Cependant, certains de ces pics ne sont pas visibles dans le cas des produits de dégradation du PBSA/AA/Prod.B 10 après 6 semaines de vieillissement. Etant donné que le produit B peut migrer hors de l'échantillon au bout de 30 minutes de lavage (voir partie 3.1.3.1), il est supposé que des micro-organismes ont assimilé et/ou modifié l'additif, facilement biodégradable.
- Les spectres des produits de dégradation des mélanges avec produit C contiennent peu d'impuretés et laissent clairement apparaître les pics caractéristiques de ce liquide ionique, quelle que soit la teneur en produit C de l'échantillon. Ce composé ne semble pas avoir été consommé/transformé par les moisissures présentes en solution.

3.2.3.5 Conclusions sur les essais de désintégration

Lors des essais de désintégration dans un sol et un compost à 25°C, le PBSA seul ne se fragmente pas, bien qu'il subisse une diminution importante de masse molaire moyenne. Il présente toutefois des pertes de masse importantes (48 % dans un sol et 35 % dans un compost, après 10 semaines), ce qui n'est pas le cas en conditions d'immersion dans l'eau permutée ou sous atmosphère saturée en humidité. Ceci témoigne d'une aptitude à la biodégradation importante du PBSA en conditions biotiques à 25°C. En effet, le PBSA utilisé est labélisé « OK compost home », qui suppose une perte de masse supérieure 90 % à l'issue de 180 jours d'essai de désintégration dans un compost à température ambiante (norme NF T51-800:2015).

En présence d'amidon, les mélanges atteignent **dès 3 semaines** un état de dégradation et de fragmentation très avancé, empêchant la collecte et la manipulation. De plus, le développement d'un biofilm à la surface des échantillons est constaté.

Les essais réalisés dans les milieux simples aqueux (eau et air humide), initialement dans le but de pouvoir distinguer les mécanismes de dégradation biotiques et abiotiques, s'avèrent biaisés par l'apparition de contaminations. Ils permettent néanmoins la récupération d'échantillons pour caractérisation. Les analyses RMN des phases liquides au contact des échantillons en immersion dans de l'eau permutée ont permis d'identifier de l'amidon, et des produits B et C en solution. De plus, les pertes de masse mesurées sont cohérentes avec la fuite d'agent de comptabilisation. L'assimilation locale d'amidon, supposée grâce à l'apparition de taches décolorées, se déroule préférentiellement à la surface, étant donné que les rapports entre phases PBSA et amidon, estimés en ATG, varient peu. Enfin, l'analyse des masses molaires moyennes en RMN et des caractéristiques thermiques en DSC permet de supposer que l'hydrolyse abiotique n'est pas suffisante pour induire des dégradations significatives des phases de PBSA après 10 semaines, à 25°C. Les essais à l'air ambiant, malgré de nombreuses disparités dans l'apparition de colonies à la surface des échantillons, ont permis de constater que l'ajout de produit B est favorable à la colonisation de micro-organismes en surface, et que l'ajout de produit C en grande quantité (10%) semble limiter le développement de contaminations, ce qui est cohérent avec sa nature non biodégradable.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.4 Conclusion des essais de dégradation

Trois types d'essais de dégradation de films de mélanges PBSA/amidon ont été effectués. Dans un premier temps, un essai de dégradation enzymatique avec la lipase de *Pseudomonas cepacia*, spécifique au PBSA, afin d'évaluer l'accessibilité des phases de PBSA au sein des mélanges. L'analyse des témoins permet de constater la migration d'additifs compatibilisants en solution. Toutefois, cette migration ne s'accompagne pas d'une augmentation de l'accessibilité des enzymes aux phases de PBSA. En effet, en normalisant les résultats de perte de masse par la teneur initiale en PBSA, plus la teneur en additif est élevée, moins le PBSA subit l'hydrolyse. Ceci peut s'expliquer par une concentration plus élevée d'amidon au sein du PBSA dans les mélanges avec 10% de compatibilisant (la teneur en PBSA étant alors plus faible). Ainsi l'amidon contenu dans le PBSA empêche les lipases de procéder à l'hydrolyse du PBSA. L'étude d'une lipase seule, spécifique au PBSA, n'est toutefois pas représentative de la biodégradation causée par un ensemble de souches microbiennes.

Ainsi, dans un second temps, des essais de biodégradation en milieu liquide (boues de station d'épuration), en conditions aérobies à 25°C et anaérobies à 35°C, sont effectués. Dans ces conditions, l'amidon seul se dégrade très rapidement, alors que le PBSA est peu assimilé au bout de 90 jours en conditions aérobies et 198 jours en conditions anaérobies. En conditions aérobies, aucun échantillon contenant de l'amidon n'a pu être retrouvé après 90 jours d'incubation. Les pourcentages de bioconversion atteints dans le cas des PBSA/AA/Prod.A, PBSA/AA/Prod.B 10 et PBSA/AA/Prod.C 1 5 et 10 sont supérieurs à la proportion massique de PBSA, pourtant non biodégradable seul dans les conditions étudiées. Cela suggère que **l'ajout d'additifs implique une meilleure accessibilité aux phases de PBSA en conditions aérobies**. En conditions anaérobies, les pourcentages de bioconversion sont relativement faibles au bout de 198 jours. L'amidon est préférentiellement dégradé. Toutefois cette biodégradation est plus faible que celle observée au cours de l'essai réalisé sur l'amidon seul. Ainsi, **l'ajout de PBSA dans une matrice PBSA/AA semble limiter l'assimilation de l'amidon en conditions anaérobies**.

Ensuite, des **essais de désintégration**, scénarisés, dans des milieux complexes (enfouissement dans un sol, et dans un compost à 25°C durant 10 semaines) ont été effectués, en parallèle à des essais d'immersion dans de l'eau permutée, ainsi qu'à l'air à humidité saturée, dont le but initial était l'étude des mécanismes abiotiques. **Toutes les formulations contenant de l'amidon atteignent un état de fragmentation très avancé en conditions d'enfouissement dans un sol et dans un compost**, rendant impossible leur collecte et caractérisation, dès 3 semaines d'essais. Les essais en conditions supposées abiotiques initialement (eau, air) permettent de constater que le phénomène d'hydrolyse abiotique seul n'induit pas de diminution de masse molaire importante du PBSA. Or, après enfouissement, celle-ci est significativement diminuée, soulignant le rôle important des micro-organismes dans les mécanismes de coupure de chaînes dans le volume des échantillons, ce qui n'a pas été constaté dans le cas des mélanges à base de PBS (chapitre 3).

Il est important de souligner, qu'en conditions aérobies dans les boues d'épuration, tout comme en conditions d'enfouissement, le PBSA seul est l'unique matériau conservant son intégrité physique après incubation dans ces milieux biologiquement actifs. Dès lors que de l'amidon est présent, les films sont fragmentés, et les mélanges testés présentent des pourcentages de bioconversion élevés dans des boues de station d'épuration. La migration d'additifs compatibilisants est constatée après immersion dans l'eau permutée, et dans le cas des témoins des essais d'hydrolyse enzymatique réalisés à 50°C. Les analyses de spectres RMN des produits de dégradation dans l'eau permutée ont permis d'identifier les composés susceptibles de migrer hors de la matrice polymère lors de la dégradation des mélanges :

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- Des monomères et oligomères de PBSA, ainsi que de l'acide succinique, de l'acide adipique et du 1,4-butanediol peuvent être présents après dégradation du PBSA. Ces composés ne sont néanmoins pas identifiés lorsque de l'amidon est présent dans la matrice. En revanche, les pics de 1,4-butanediol peuvent être observés ;
- L'amidon est systématiquement observable dans l'eau après dégradation des mélanges en contenant ;
- Le solvant eutectique (produit B), facilement biodégradable en conditions aérobies et anaérobies, migre hors de la matrice polymère, et ce même après 30 minutes de rinçage à l'eau permutée ;
- Le produit A, aisément assimilable en conditions aérobies et anaérobies, est identifié dans l'eau après immersion du PBSA/AA/Prod.A ;
- Le liquide ionique (produit C) est également identifié, quelle que soit sa teneur initiale dans la matrice polymère. En revanche, et contrairement au produit A, un rinçage à l'eau permutée des échantillons contenant du produit C ne semble pas suffisant pour qu'une quantité significative de liquide ionique migre hors de la matrice.

Le solvant eutectique et le liquide ionique (produits B et C) ont été étudiés dans le but de remplacer le produit A, qui migre en dehors des échantillons. Or, pour une même teneur (10%) en solvant eutectique, cet effet est également constaté en lavant les films. Ainsi, des teneurs plus faibles en produit B seraient à privilégier dans le cas où une longue durée de vie est souhaitée. Avec produit C, cet effet est peu important, toutefois, ce liquide ionique n'est pas biodégradable, ce qui n'est pas souhaitable. Ainsi, les matériaux élaborés ne peuvent avoir qu'une durée d'utilisation limitée en milieux humides et aqueux, la perte d'additifs pouvant nuire aux propriétés d'usage.

Le PBSA seul sous forme de film est peu dégradé, en milieux abiotiques, ainsi que lors des essais de biodégradation en milieu aqueux. Dans les boues aérobies à 25°C et sous agitation, de faibles pertes de masse sont constatées après 90 jours d'incubation, alors qu'en conditions d'enfouissement, à 25°C, au bout de 70 jours, les pertes de masse sont très importantes (35,4 % dans le compost, 47,3 % dans le sol). Cela met en évidence l'importante des populations microbiennes présentes dans les environnements testés dans le cas du PBSA. Les tests de biodégradation en milieu aqueux présentent l'avantage de mesurer la biodégradabilité avec une répétabilité acceptable à l'aide de protocoles normés, et une variabilité des populations microbiennes relativement faible.

Tableau 51 : Récapitulatifs des expériences de désintégration et de biodégradation des formulations étudiées. N.A : émietté/non retrouvé.

Formulation	Conditions aérobies 25°C 90 jours - % bioconversion (Essai 1)	Conditions aérobies 25°C 90 jours - % bioconversion (Essai 2)	Conditions anaérobies 35°C 198 jours - % bioconversion	Compost 70 jours 25°C - % perte de masse	Sol 70 jours 25°C - % perte de masse	Air humide 70 jours 25°C - % perte de masse	Eau permutée 70 jours 25°C - % perte de masse	Hydrolyse enzymatique - % perte de masse
PBSA	5,3 ± 0,9	2,3 ± 1,2	0,9 ± 0,2	35,4 ± 4,4	47,3	0	0,65 ± 0,04	74 ± 24
PBSA/AA	81,9 ± 3,3	75,4 ± 1,0	16,1 ± 1,3	N.A.	N.A.	6,3 ± 4,7	5,9 ± 0,4	33 ± 1
PBSA/AA/Prod.A	81,4 ± 10,1	94,2 ± 8,7	30,3 ± 1,5	N.A.	N.A.	8,7 ± 1,4	17,0 ± 1,2	27 ± 2
PBSA/AA/Prod.B 1	56,8 ± 23,8	91,2 ± 6,9	21,4 ± 0,8	N.A.	N.A.	7,8 ± 0,5	7,9 ± 0,3	33 ± 2
PBSA/AA/Prod.B 5	50,7 ± 14,2	89,2 ± 2,9	24,7 ± 0,6	N.A.	N.A.	16,5 ± 0,4	9,1 ± 0,8	27 ± 2

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PBSA/AA/Prod.B 10	83,6 ± 4,5	91,2 ± 1,0	26,7 ± 1,1	N.A.	N.A.	17,8 ± 0,1	14,5 ± 3,9	28 ± 1
PBSA/AA/Prod.C 1	73,8 ± 10,5	84,5 ± 5,5	17,9 ± 1,5	N.A.	N.A.	6,9 ± 2,6	7,0 ± 0,4	33 ± 3
PBSA/AA/Prod.C 5	79,3± 2,6	83,6 ± 4,0	21,7 ± 1,4	N.A.	N.A.	12,6 ± 1,7	10,0 ± 1,6	27 ± 4
PBSA/AA/Prod.C 10	82,4 ± 3,8	86,0 ± 2,3	22,2 ± 0,9	N.A.	N.A.	6,3 ± 0,1	13,6 ± 1,7	26 ± 1

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Discussion générale

1 MÉTHODOLOGIE

1.1 CHOIX DES MILIEUX D'ETUDE ET PARAMETRES DE SUIVI

L'objectif principal du projet de thèse était de mettre en place une méthodologie aidant à la conception de matériaux à fin de vie contrôlée, fonctionnels pendant leur durée d'utilisation, et recyclables par voie biologique, et d'identifier les mécanismes associés à leur dégradation, en fonction des caractéristiques des matériaux plastiques étudiés. Pour cela, un certain nombre de tests et de milieux ont été sélectionnés afin d'évaluer la biodégradabilité de trois séries de matériaux polymères biosourcés fournis dans le cadre de notre étude. Ces différentes conditions permettent d'obtenir des informations complémentaires.

Les essais **d'hydrolyse enzymatique** permettent d'évaluer l'accessibilité d'un composé spécifique au sein de la matrice. Par exemple, il a été observé que la présence de lignine ou de PLA dans une matrice PBS inhibe l'hydrolyse de ce dernier par la lipase de *Pseudomonas cepacia* (chapitre 3). Dans le cas des mélanges PBSA/amidon, la diminution de la teneur en PBSA conduit à une concentration plus élevée des grains d'amidon dans la matrice, ce qui rend le PBSA moins accessible. De plus, ces essais ont permis de préciser les mécanismes de l'hydrolyse enzymatique et d'évaluer ses conséquences sur le matériau : l'hydrolyse enzymatique a lieu en surface, avec des pertes de masse très importantes sans pour autant affecter les caractéristiques des échantillons dans leur volume (faibles de variations de masses molaires, taux de cristallinité, etc.). Des analyses complémentaires (détaillées en annexe A) ont permis également de constater que la masse molaire initiale a peu d'influence sur l'hydrolysabilité enzymatique, mais qu'un taux de cristallinité élevé est moins favorable à l'attaque enzymatique, les zones amorphes étant plus accessibles. Ainsi, ce sont des essais de très courte durée, donc aisément intégrables à une démarche d'éco-conception, qui permettent de caractériser les mécanismes de dégradation enzymatique de polymères spécifiques. Les enzymes étant les catalyseurs des réactions biologiques, cela permet d'isoler certaines conséquences des mécanismes biotiques pouvant avoir lieu en milieu complexe. Toutefois, l'influence de l'ajout de liquides ioniques et solvants eutectiques sur l'hydrolysabilité enzymatique, étudiée grâce à des formulations modèles, ne peut pas être expliquée à l'aide des données initiales à disposition. Des caractérisations supplémentaires à l'état initial auraient pu être effectuées : dans un premier temps, la rugosité de surface, mesurée par microscopie à force atomique (AFM) dans l'étude de Salomez et al. (2019) [339], pourraient permettre d'expliquer des disparités dans l'affinité enzymatique, ou des différences de développement microbien en conditions scénarisées. De même, la mesure de surface spécifique avait été envisagée, mais la quantité d'échantillons disponible était trop faible pour le dispositif proposé. L'énergie de surface aurait également pu être mesurée afin d'observer d'éventuelles disparités pouvant nuire à l'adsorption d'enzymes ou de micro-organismes. Ensuite, des études morphologiques plus poussées, à plus fort grandissement, pourraient être réalisées, notamment grâce au TEM (microscopie électronique en transmission), ce qui pourrait permettre d'observer la localisation des liquides ioniques et du solvant eutectique dans la matrice polymère. Enfin, bien que la perte d'additifs soit observée de façon qualitative grâce à la mesure de carbone organique dans des solutions ayant contenu des échantillons témoins (sans enzyme), il serait utile de pouvoir évaluer leur teneur après essai, afin de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

connaître la quantité de solvant eutectique ou de liquide ionique pouvant migrer en dehors de la matrice, et les conséquences que cette migration engendre sur les propriétés de dégradabilité.

Ensuite, les tests **d'évaluation de la biodégradabilité** intrinsèque en milieux aqueux (boues d'épuration aérobies et anaérobies), constituent un outil répétable et utile afin de quantifier la biodégradabilité potentielle d'échantillons, bien qu'en conditions aérobies, les temps d'adaptation des micro-organismes au contact de mélanges PBSA/amidon (chapitre 4) peuvent être variables. Ces essais étant suivis régulièrement, la cinétique de biodégradation et des temps de latence peuvent être observés. En outre, l'étude des composés et additifs seuls a permis de rapidement constater la nature biodégradable ou non de certains produits, ainsi que leur éventuelle toxicité à concentration élevée (voir chapitre 3, biodégradabilité du liquide ionique P-Cl). En revanche, les essais ayant lieu dans des dispositifs clos sur toute la durée des essais, il est impossible de suivre au cours du temps d'autres paramètres, tels que la perte de masse, ainsi que la nature des constituants assimilés dans le cas des mélanges. De plus, lorsque les échantillons présentent des dégradations très importantes, ceux-ci ne peuvent pas être collectés et caractérisés, ce qui limite la compréhension des mécanismes de biodégradation.

Les **essais de désintégration** mis en place sont basés sur un suivi de perte de masse et l'observation de la fragmentation. Au contraire des essais de biodégradation, ils ne permettent pas de quantifier la bioconversion. De plus, les mécanismes de dégradation (biotiques, abiotiques), sont difficilement dissociables. Les milieux sont complexes et contiennent des populations microbiennes variées, ce qui les rapproche des scénarios de dégradation réels. Cependant, cela implique une mauvaise répétabilité : le contrôle de la diversité des micro-organismes n'est pas possible. Il pourrait également être envisagé de réaliser des essais avec un suivi de la consommation de CO_2 (comme décrits dans les normes ISO 14855 ou ISO 17556), ce qui nécessite la mobilisation de matériel plus élaboré (notamment système de production d'air pour chaque incubateur). Le suivi de perte de masse peut être faussé par la perte de fragments non retrouvés dans le milieu, ainsi que l'incrustation en surface (biofilm) d'espèces issues du sol ou du compost. En outre, lorsque l'état de fragmentation atteint est avancé, les échantillons ne peuvent pas être collectés et caractérisés. Ainsi, ces essais permettent d'observer un ensemble de mécanismes de dégradation dans un milieu donné.

Les essais effectués en milieux abiotiques (eau permutée, air humide), aux mêmes températures, ont permis d'isoler les effets de l'hydrolyse abiotique (évolution des masses molaires moyennes et des propriétés thermiques) dans le chapitre 3. Un nombre plus important de temps intermédiaires aurait pu être choisi, afin de permettre un suivi cinétique des paramètres étudiés. Il a en effet été préféré de limiter le nombre de caractérisations intermédiaires au profit d'une diversité importante de formulations à étudier, en raison de temps limité. Il pourrait être utile de sélectionner des formulations types, maintenant bien connues et caractérisées afin d'effectuer un suivi cinétique, qui permettrait de mieux visualiser les mécanismes de dégradation au cours du temps, voire de les modéliser. Néanmoins, en présence d'amidon et à 25°C, les milieux supposés abiotiques (air humide, eau permutée) sont propices au développement de micro-organismes. Ainsi, l'ajout d'un biocide est à privilégier dans le but de distinguer les mécanismes de dégradation biotiques des mécanismes abiotiques.

Les essais **d'hydrolyse abiotique effectués dans une solution basique** ont été mis en œuvre pour l'étude de l'hydrolyse en conditions accélérées, comme préconisé dans la littérature. Ces essais permettent d'observer des résultats (perte de masse, fragmentation, chute de masse molaire moyenne) sur des temps réduits. Dans un but de compréhension et de caractérisation du mécanisme de l'hydrolyse alcaline, des

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

temps intermédiaires pourraient être ajoutés. Cela permettrait en outre d'effectuer des comparaisons entre les cinétiques d'hydrolyse des différentes formulations. Une des limites de ce test est la température élevée (58°C) qui est propice à la cristallisation des polyesters étudiés, et le fait que les mécanismes d'hydrolyse basique peuvent différer de l'hydrolyse en milieu neutre, avec une part importante d'érosion en surface, qui est non négligeable par rapport aux coupures de chaînes ayant lieu dans le volume des échantillons [335], [336]. Ce test ne devrait donc pas être considéré comme un essai strictement accéléré de l'hydrolyse abiotique neutre, dans la mesure où la température et le pH basique introduisent des biais, mais comme un simple indicateur de l'hydrolysabilité en milieu basique.

Ainsi, les essais mis en place et les différents milieux choisis permettent un apport d'informations complémentaires, et d'isoler des mécanismes de dégradation (hydrolyse abiotique, enzymatique), ce qui permet d'identifier, dans les scénarios complexes, quels sont les mécanismes de dégradation prédominants. Certains paramètres de suivi sont plus pertinents que d'autres selon les mécanismes en présence :

- Au cours de l'hydrolyse abiotique, le suivi de masse molaire est le plus pertinent. En effet, des pertes de masse et modifications de propriétés thermiques ne surviennent que si la masse molaire des chaînes est très faible ;
- Dans le cas de l'hydrolyse enzymatique, le suivi de perte de masse est efficace, perte de masse qui peut éventuellement être confirmée par le suivi de l'évolution du carbone organique total dans le milieu (si les conditions le permettent), et de l'évolution de l'aspect de surface. Les enzymes catalysant l'hydrolyse en surface, des analyses globales d'échantillon (masses molaires, caractéristiques thermique, taux de cristallinité global) ne montreront pas ou peu de modifications après essais. Cela permet d'identifier, par exemple dans un cas d'enfouissement dans un sol de formulations à base de PBS/lignine ou dans le cas particulier du mélange PBS/PLA/DES (chapitre 3), que des mécanismes biotiques sont la cause des dégradations et pertes de masse observées. Les enzymes sont en effet les catalyseurs des réactions du vivant.

Une comparaison de la dégradabilité des différents échantillons d'une série ne peut pas systématiquement être établie, car les résultats dépendent des milieux. En effet, au cours du chapitre 3, il a bien été constaté que le mélange PBS/PLA/P-Cl, qui se fragmente très rapidement lors des essais de dégradation, présente aussi une meilleure biodégradabilité anaérobie, alors que pour le mélange PBS/PLA/DES, et les mélanges avec lignine, des dégradations biotiques significatives ont pu être constatées après enfouissement dans un sol, bien que ces échantillons ne présentent pas de biodégradabilité importante en milieu aqueux. Le choix d'environnements d'étude variés est donc nécessaire pour identifier au mieux les différentes caractéristiques des matériaux pouvant être à l'origine de leur biodégradabilité.

Enfin, l'étude de l'écotoxicité des produits de dégradation n'a pas été intégrée dans la méthodologie, bien que des informations aient pu être obtenues à partir des essais de biodégradation. Celle-ci demeure absolument nécessaire lors du développement de nouveaux matériaux polymères biodégradables.

1.2 COMPRÉHENSION DES MÉCANISMES

Afin de comprendre les résultats de dégradabilité des échantillons étudiés, une étude des caractéristiques initiales a été systématiquement effectuée dans le but d'identifier les facteurs propices à la dégradation. Cette étape s'est avérée nécessaire pour le cas des séries à base de mélanges PBS/PLA (chapitre 3). En

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

effet, les résultats d'essais de biodégradation et de désintégration montrent des corrélations importantes avec des facteurs déterminés à l'état initial tels que la diminution de la masse molaire et de l'hydrophobie causée par le liquide ionique P-Cl et le solvant eutectique. Les échantillons ayant des masses molaires moyennes faibles et une hydrophilie plus élevée ont atteint plus rapidement un état de fragmentation important au cours de l'hydrolyse.

Toutefois, pour les autres séries étudiées (PBS/lignine, chapitre 3, et PBSA/amidon, chapitre 4) l'étude des caractéristiques initiales n'est pas suffisante : les échantillons à base PBS/lignine, bien que présentant des masses molaires moyennes initiales diminuées en présence de P-Cl et de DES, n'ont pas montré de différences significatives dans leur comportement en fin de vie. En outre, les formulations à base de mélanges PBSA/amidon (chapitre 4), présentent des caractéristiques similaires à l'état initial.

Certaines caractéristiques manquent à la compréhension des mécanismes d'hydrolyse des matériaux. En effet, l'étude de l'absorption et de la diffusion de l'eau dans les films n'a pas été effectuée. Cela aurait permis de mieux caractériser l'hydrolysabilité et les cinétiques d'hydrolyse pour les différentes formulations. De plus, la fuite d'additifs, constatée par la disparition des pics associés en spectroscopie RMN des échantillons après immersion dans l'eau (témoins d'essais enzymatiques et test d'immersion prolongée), soulève un problème dans la méthodologie appliquée, plus spécifiquement dans le chapitre 4, où le solvant eutectique semble fortement migrer hors des films : la caractérisation de l'état initial des formulations aurait dû être effectuée avant et après lavage dans l'eau. Il aurait été judicieux de caractériser la masse exsudée, ainsi que les nouvelles caractéristiques qui en découlent (éventuelles modifications de la morphologie, de la topographie de surface, et de l'hydrophobie). Une exsudation d'additif peut en effet être propice à la (bio)dégradation par l'augmentation de la surface spécifique. Ensuite, une observation plus fine de la morphologie des échantillons aurait pu être obtenue en microscopique électronique en transmission (TEM), afin d'observer la localisation des additifs compatibilisants dans la matrice, ceux-ci n'apparaissant pas au MEB aux grossissements utilisés.

Au cours des essais de désintégration, comme évoqué précédemment, un suivi comprenant un nombre plus important de temps intermédiaires, serait nécessaire afin de caractériser les cinétiques d'hydrolyse (suivi de masse molaire), de pertes d'additifs et de produits de dégradation (suivi plus fréquent de perte de masse). Après essais, l'identification de produits de dégradation effectuée par spectroscopie RMN n'est pas suffisante pour déterminer leur nature exacte, et la longueur des oligomères en solution. L'étude aurait pu être complétée avec la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée à un spectromètre de masse.

1.3 ECHANTILLONS ÉTUDIÉS

Les séries d'échantillons fournies, bien que certains d'entre eux contiennent des produits toxiques (tels que le P-Cl dans le chapitre 3), ont permis de mettre en évidence l'influence de l'ajout de liquides ioniques et de solvants eutectiques sur la biodégradabilité, par exemple en modifiant les caractéristiques initiales (série PBS/PLA). L'étude de ces formulations permet de proposer des pistes intéressantes dans le design de matériaux à fin de vie contrôlée (voir partie suivante). La diversité importante de liquides ioniques et de solvants eutectiques pourrait permettre ainsi d'obtenir les propriétés d'usage et de fin de vie souhaitées en fonction de l'application envisagée.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Le choix du nombre important de formulations étudiées a impacté toutefois l'approfondissement de la caractérisation de la (bio)dégradation, en raison de contraintes temporelles. Dans une démarche d'éco-conception, il pourrait être préférable de définir des critères éliminatoires (mauvaise hydrolysabilité, écotoxicité, ou bien au contraire dégradation trop rapide selon les applications souhaitées), qui réduiraient le nombre de formulations à l'étude au fur et à mesure de l'acquisition de résultats lors des essais de dégradation.

Ensuite, les échantillons fournis ont été étudiés directement après l'étape de mise en œuvre. Or, afin d'évaluer plus finement les propriétés de dégradabilité, il aurait été intéressant de disposer d'échantillons vieillis de façon artificielle (par exemple au contact de l'eau ou sous rayonnement UV), afin de simuler les dégradations subies par les matériaux au cours de l'usage. Celles-ci peuvent en effet causer une évolution de caractéristiques jouant un rôle prépondérant dans la biodégradabilité (telles qu'une diminution de masse molaire). Enfin, les procédés de mise en œuvre utilisés lors de l'étape de conception, à l'échelle du laboratoire, ne correspondent pas exactement aux conditions industrielles qui seraient choisies pour la production d'objets ou films biodégradables, ce qui introduit également des biais (morphologies, épaisseur des échantillons, structure cristalline en fonction du temps de refroidissement, etc.).

L'étude de formulations modèles simplifiées (deux composés) a permis d'isoler et d'identifier certains effets causés par l'ajout de liquides ioniques et de solvants eutectiques sur les polyesters, qui peuvent influer sur leur dégradabilité, bien que cela ne permette pas d'évaluer l'effet de la compatibilisation dans les mélanges à trois composés :

- Au cours du chapitre 3, l'ajout de DES et de P-Cl catalyse la dégradation de PBS et de PLA lors de leur mise en œuvre, ce qui se répercute par des pertes de masse et une fragmentation importante lors des essais d'hydrolyse abiotique. Cet effet est également constaté lors de la mise en œuvre des mélanges complexes à 3 composés, ce qui permet une meilleure compréhension des mélanges PBS/PLA et de leur dégradabilité en présence d'additif compatibilisant ;
- Au cours du chapitre 4, l'exsudation d'un solvant eutectique lors d'un simple rinçage a été constatée, de même celle d'un liquide ionique en cas d'immersion prolongée (témoins d'hydrolyse enzymatique, hydrolyse en milieu basique). Cette perte d'additif est observée également dans le cas des mélanges complexes.

2 PISTES PROPOSEES POUR L'ELABORATION DE COMPOSITES A BIODEGRADABILITE CONTROLEE

2.1 PHASES « PREDEGRADEES » QUI SE DEGRADENT A PARTIR D'UN SEUIL DE TEMPERATURE

Comme observé dans le cas des mélanges PBS/PLA, l'ajout de certains liquides ioniques ou solvants eutectiques comme le P-Cl ou le DES peuvent catalyser la dégradation des polymères (notamment le PLA) au cours de leur mise en œuvre. Le PLA subissant une hydrolyse lente en conditions mésophiles, l'intégrité du matériau peut être garantie au cours de l'utilisation. En fin de vie, il peut être disposé dans des installations de compostage en conditions thermophiles, la Tg des phases de PLA étant inférieure à la température du milieu, ce qui conduit à son hydrolyse rapide, fragilisant le matériau qui, par fragmentation

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

et par une meilleure hydrophilie procurée par les chaînes de petites masses molaires, est lui-même rapidement dégradé.

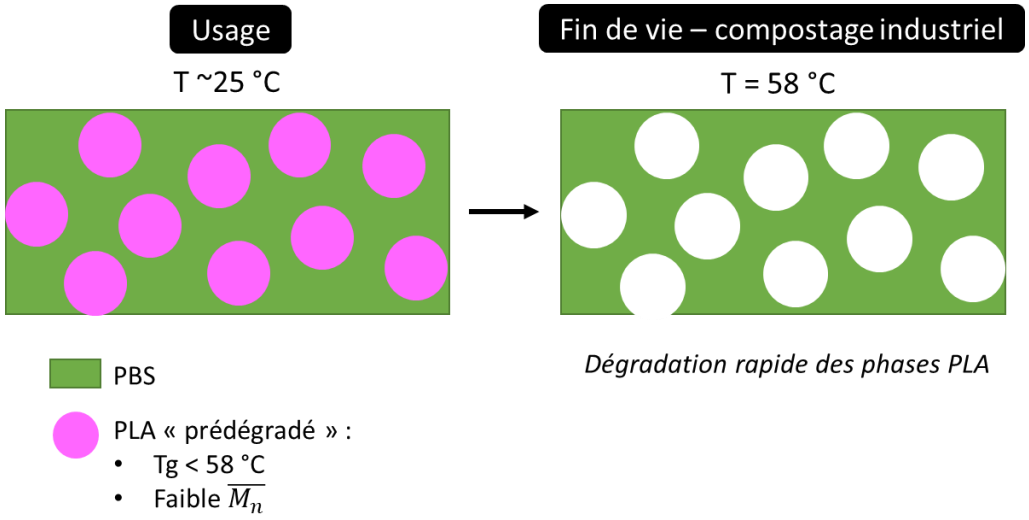


Figure 172 : Schéma de la dégradation contrôlée de composite PBS/PLA avec phases de PLA « prédégradées » hydrolysables en conditions de compostage industriel.

2.2 Melanges de polyesters avec composes biodegradables

Cette piste est bien connue et étudiée dans la littérature, et des références commerciales sont disponibles sur le marché [148], [149], [167], [198], [347], [348]. Le PBS et le PBSA sont des polyesters biodégradables mais leur cinétique de dégradation peut être lente à température ambiante (notamment dans le cas de l'enfouissement du PBS dans un sol, voir chapitre 3). L'ajout de composés biodégradables tels que l'amidon permet d'accélérer considérablement le processus de dégradation du polyester, comme observé dans le cas des mélanges PBSA/amidon. Ainsi selon la durée de vie souhaitée d'un matériau, la proportion en composé biodégradable pourrait être ajustée, tout en veillant à ce que les propriétés mécaniques restent satisfaisantes, en sélectionnant un agent de compatibilisation adéquat (biodégradable, faible écotoxicité).

2.3 Fuite de composés biodégradables

Ce phénomène est observé principalement dans le cadre de l'étude de formulations modèles, mais suggère toutefois une piste intéressante dans la formulation de matériaux à fin de vie contrôlée. Il est observé par exemple que dans les mélanges modèles de PBS avec DES (chapitre 3), le DES migre en dehors de l'échantillon avec immersion prolongée (témoin de l'hydrolyse enzymatique), ce qui est observable par l'apparition de cavités. Ces hétérogénéités contribuent à augmenter la surface spécifique, favorisant ainsi l'hydrolyse enzymatique grâce à une meilleure accessibilité à l'eau et un nombre de sites de fixation plus important.

Cette approche présente toutefois un inconvénient majeur : en cas d'immersion ou de contact à l'eau, les propriétés peuvent être alors altérées. Cela restreint ainsi les conditions d'utilisation du matériau, qui doit être disposé et employé en milieu sec. De plus l'additif migrant hors de l'échantillon ne doit pas présenter de toxicité. Les solvants eutectiques tels que le mélange chlorure de choline:glycérol, comme étudié au cours des travaux de thèse, sont de bons candidats.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Conclusion générale

Les objectifs des travaux de thèse étaient dans un premier temps, de développer une méthodologie permettant d'anticiper la fin de vie de matériaux biodégradable au cours de la conception, et dans un second temps, de caractériser les mécanismes de dégradation, afin notamment de comprendre les relations entre la formulation et la dégradabilité. Pour cela, des milieux et tests variés ont été sélectionnés pour disposer de connaissances complémentaires sur le comportement des matériaux en conditions de fin de vie :

- Les milieux abiotiques, simples, contrôlés, reproductibles, ont permis d'isoler et d'étudier des mécanismes de dégradation spécifiques : l'hydrolyse abiotique, dans l'eau permutée, la solution de NaOH, et l'atmosphère humide, principalement caractérisée par une diminution de masses molaires moyennes dans le volume des échantillons, témoin des coupures de chaînes, et l'hydrolyse enzymatique dans le cas de la dégradation par une lipase ou la protéinase K, où les dégradations ont lieu principalement en surface (phénomène d'érosion, caractérisé par des pertes de masse élevées), ce qui impacte peu les caractéristiques au cœur des échantillons ;
- Des essais de biodégradation en milieu aqueux ont été mis en place en conditions aérobies et anaérobies dans des boues de station d'épuration. Ces essais sont adaptés de normes internationales et permettent d'évaluer la biodégradabilité des matériaux à l'aide d'un essai reproductible (variabilité microbienne peu importante). Ils constituent des outils utiles afin de comparer et de quantifier la biodégradabilité intrinsèque des formulations ;
- Des essais de désintégration scénarisés, de longue durée, plus représentatifs des scénarios de fin de vie envisagés des matériaux ont été mis en place (sol et compost). Les conditions ne sont pas reproductibles dans le cas des matériaux dont les phénomènes de dégradation prédominants sont des mécanismes biotiques (série PBSA/amidon, chapitre 4), en raison d'une diversité microbienne importante dans ces milieux complexes.

L'application de la méthodologie sur trois séries de formulations distinctes a permis de constater une variabilité importante de la dégradabilité selon les conditions environnementales testées, en raison notamment de la variabilité des populations microbiennes lorsque celles-ci jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes de biodégradation. Il n'existe pas d'essai universel rapide et simple à mettre en œuvre pouvant être réalisé pour toutes séries de formulations, permettant d'anticiper leur dégradabilité. Il est en effet nécessaire de connaître les mécanismes de dégradation les plus susceptibles de se produire en conditions réelles, afin de les étudier en amont et de façon isolée. Le développement de matériaux à biodégradabilité contrôlée est possible seulement lorsque les scénarios d'usage et de fin de vie sont précisément ciblés. Ainsi des pistes permettant le contrôle de la dégradation ont pu être observées au cours du projet il s'agit de :

- la dégradation volontaire de composés au cours de la mise en œuvre, qui sont alors très rapidement dégradés dans les conditions adéquates (par exemple en conditions thermophiles), et constituent des « points de faiblesse » au sein du matériau ;
- le mélange avec des polymères facilement biodégradables en grande quantité, qui a déjà été largement étudié dans la littérature et dont des produits commerciaux existent ;
- l'introduction d'additifs biodégradables migrant en dehors des matériaux au contact de l'eau, qui ne serait utile que pour des applications restreintes.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Afin de comprendre le lien entre formulation et dégradabilité, la caractérisation de l'état initial est nécessaire. Dans les cas où l'hydrolyse abiotique est le phénomène de dégradation prédominant, l'étude de la cristallinité, de l'hydrophobie et des masses molaires moyennes permettent d'établir un lien avec l'hydrolysabilité. En revanche, lorsque des processus biotiques et enzymatiques sont en jeu, le panel des propriétés analysées ne suffit pas à établir systématiquement le lien entre la formulation et la biodégradabilité. Des caractéristiques supplémentaires devraient être évaluées, comme la topographie de surface et la rugosité (par exemple en AFM), l'affinité enzymatique et l'absorption et la diffusion de l'eau au sein des échantillons. Le manque de protocoles permettant d'évaluer précisément la teneur en additifs (compatibilisants, amidon, lignine) est également un frein à la compréhension des mécanismes de dégradation. Enfin, les produits de dégradation (oligomères, monomères, additifs) devraient être identifiés par des techniques telles que la HPLC couplée MS.

L'influence de l'ajout de liquides ioniques et de solvants eutectiques sur la biodégradabilité de matériaux composites à base de polyesters avait été peu étudiée jusqu'à présent. Les travaux de thèse ont permis de comprendre comment les LI et DES permettent de modifier la dégradabilité des polymères, en modifiant leurs caractéristiques à l'état initial, qui peuvent jouer un rôle clé dans leur comportement en fin de vie :

- Certains liquides ioniques et solvants eutectiques, en catalysant la thermodégradation de polymères au cours de leur mise en œuvre, causent une diminution conséquente de masse molaire moyenne, ce qui favorise la fragmentation au cours de l'hydrolyse abiotique, et l'assimilation de petites molécules par les micro-organismes ;
- En jouant le rôle de plastifiant, une diminution de Tg peut être induite par l'utilisation de ces additifs, ce qui augmente la mobilité des chaînes et donc l'accessibilité à l'eau et aux enzymes. La diminution de Tg peut également être une conséquence de la présence de chaînes de petites masses molaires, résultant de la dégradation au cours de la mise en œuvre (voir point précédent) ;
- Des modifications de propriétés de surface et notamment d'hydrophobie peuvent être engendrées par l'ajout de LI ou de DES ;
- Enfin, dans le cas où les LI et DES sont susceptibles de migrer en dehors de la matrice polymère, ils peuvent participer à améliorer l'accessibilité au contact de l'eau, en augmentant alors la surface spécifique.

Ainsi, il est possible d'adapter les propriétés de formulations polymères en fonction des scénarios d'utilisation et de fin de vie souhaités, grâce au choix approprié de liquides ioniques ou de solvants eutectiques, parmi la diversité des couples anion/cation (liquide ionique) ou donneur/accepteur de liaison hydrogène (solvant eutectique) possibles. Il faut être toutefois vigilant à la toxicité des produits et additifs utilisés, ainsi qu'à celle des produits de dégradation dans le milieu de fin de vie.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Références bibliographiques

[1] H. Ritchie and M. Roser, “Plastic Pollution,” 2018. [Online]. Available: https://ourworldindata.org/plastic-pollution. [Accessed: 18-Mar-2020].

[2] M. Sigler, “The effects of plastic pollution on aquatic wildlife: Current situations and future solutions,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 225, no. 11, 2014.

[3] PlasticsEurope, “Plastic - the Facts 2016,” p. 38, 2016.

[4] PlasticsEurope, “75ème congrès ACIT -ITECH Lyon,” in *La valorisation des polymères plastiques en Europe et en France*.

[5] R. Geyer, J. Jambeck, and K. Law, “Production, Use, And Fate Of All Plastics Ever Made,” *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, pp. 25–29, 2017.

[6] Z. W. France, “Déchets plastiques : actualité et enjeux,” 2018.

[7] R. Chinthapalli *et al.*, “Bio-based Building Blocks and Polymers Global Capacities and Trends 2018–2023,” no. February, p. 16, 2019.

[8] J. R. Jambeck *et al.*, “Plastic waste inputs from land into the ocean,” *Sci. Mag*, vol. 347, no. February, pp. 1655–1734, 2015.

[9] W. C. Li, H. F. Tse, and L. Fok, “Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects,” *Sci. Total Environ.*, vol. 566–567, pp. 333–349, 2016.

[10] L. C. M. Lebreton, J. Van Der Zwet, J. W. Damsteeg, B. Slat, A. Andrady, and J. Reisser, “River plastic emissions to the world’s oceans,” *Nat. Commun.*, vol. 8, pp. 1–10, 2017.

[11] S. K. Kale, A. G. Deshmukh, M. S. Dudhare, and V. B. Patil, “Microbial degradation of plastics: a review,” *J. Biochem. Technol.*, vol. 6, no. 1, pp. 952–961, 2015.

[12] J. G. B. Derraik, “The pollution of the marine environment by plastic debris: a review,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 44, no. 9, pp. 842–52, 2002.

[13] M. Eriksen *et al.*, “Plastic Pollution in the World’s Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea,” *PLoS One*, vol. 9, no. 12, pp. 1–15, 2014.

[14] A. L. Andrady, “Microplastics in the marine environment,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 8, pp. 1596–1605, 2011.

[15] M. Bergmann, S. Mützel, S. Primpke, M. B. Tekman, J. Trachsel, and G. Gerdts, “White and wonderful? Microplastics prevail in snow from the Alps to the Arctic,” *Sci. Adv.*, vol. 5, no. 8, pp. 1–11, 2019.

[16] K. D. Cox, G. A. Covernton, H. L. Davies, J. F. Dower, F. Juanes, and S. E. Dudas, “Human Consumption of Microplastics,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 12, pp. 7068–7074, 2019.

[17] L. Lebreton, M. Egger, and B. Slat, “A global mass budget for positively buoyant macroplastic debris in the ocean,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–10, 2019.

[18] M. L. DeGruson, “Biobased Polymer Packaging,” *Ref. Modul. Food Sci.*, p. 100596, 2016.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l’Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[19] T. Iwata, “Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 11, pp. 3210–3215, 2015.

[20] U. Pagga, D. B. Beimborn, and M. Yamamoto, “Biodegradability and compostability of polymers—test methods and criteria for evaluation,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 4, no. 3, pp. 173–178, 1996.

[21] European bioplastics, “Fact sheet: What are bioplastics?,” 2018.

[22] R. Hatti-Kaul, L. J. Nilsson, B. Zhang, N. Rehnberg, and S. Lundmark, “Designing Biobased Recyclable Polymers for Plastics,” *Trends Biotechnol.*, vol. 38, no. 1, pp. 50–67, 2020.

[23] L. Avérous, “Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review,” *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.

[24] P. Chomon, “Emballages plastiques Polymères utilisés,” *Tech. l’ingénieur*, vol. AM 3 575, no. 0, p. 27, 2008.

[25] A.-C. Albertsson and S. Karlsson, “The three stages in degradation of polymers—polyethylene as a model substance,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 5, pp. 1289–1302, 1988.

[26] Y. Otake, T. Kobayashi, H. Ashabe, N. Murakami, and K. Ono, “Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinylchloride and urea- formaldehyde resin buried under soil for over 32 years,” *J Appl Polym. Sci*, vol. 56, pp. 1789–1796, 1995.

[27] B. Nowak, J. Pajak, M. Drozd-Bratkowicz, and G. Rymarz, “Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 65, no. 6, pp. 757–767, 2011.

[28] A. Barrett, “Bioplastic Feedstock 1st, 2nd and 3rd Generations,” 2018. [Online]. Available: https://bioplasticsnews.com/2018/09/12/bioplastic-feedstock-1st-2nd-and-3rd-generations/.

[29] European Bioplastics, “Biobased plastics – Fostering a resource efficient circular economy,” *Eur. Bioplastics*, pp. 2012–2015, 2020.

[30] R. A. Sheldon, “Green chemistry, catalysis and valorization of waste biomass,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 422, pp. 3–12, 2016.

[31] European Bioplastics, “Bioplastics market data 2019,” pp. 1–13, 2019.

[32] European Bioplastics, “Bioplastics : Facts and Figures,” 2020.

[33] F. E. McArthur, “The new plastics economy : rethinking the future of plastics,” *World Econ. Forum*, pp. 1–206, 2016.

[34] I. 472:2013, “ISO 472: 2013 - Plastiques - Vocabulaire.” 2013.

[35] I. 16929:2013, “ISO 16929:2013 - Plastiques — Détermination du degré de désintégration des matériaux plastiques dans des conditions de compostage définies lors d’un essai à échelle pilote.” 2013.

[36] F. von Burkersroda, L. Schedl, and A. Göpferich, “Why degradable polyers undergo surface erosion or bulk erosion,” *Biomaterials*, vol. 23, pp. 4221–4231, 2002.

[37] N. U52-001, “NF U52-001 - Matériaux biodégradables pour l’agriculture et l’horticulture - Produits

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

de paillage - Exigences et méthodes d'essai," 2015.

[38] U. Witt, R.-J. Müller, and W.-D. Deckwer, "Evaluation of the Biodegradability of Copolyesters Containing Aromatic Compounds by Investigations of Model Oligomers," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 4, no. 1, pp. 9–20, 1996.

[39] G. Castelan, "Polymères biodégradables," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2010.

[40] J. J. Kolstad, E. T. H. Vink, B. De Wilde, and L. Debeer, "Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 7, pp. 1131–1141, 2012.

[41] E. Bioplastics, "Fact sheet: Mechanical recycling," *Eur. Bioplastics*, p. 7, 2015.

[42] R. Bayard and R. Gourdon, "Traitement biologique des déchets," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 30, no. 1, p. 22, 2010.

[43] L. Ben Ayed, A. Hassen, N. Jedidi, N. Saidi, O. Bouzaiane, and F. Murano, "Caractérisation des paramètres physico-chimiques et microbiologiques au cours d'un cycle de compostage d'ordures ménagères," *Déchets, Sci. Tech.*, no. 40, pp. 4–11, 2005.

[44] A. Hassen, K. Belguith, N. Jedidi, A. Cherif, M. Cherif, and A. Boudabous, "Microbial characterization during composting of municipal solid waste," *Bioresour. Technol.*, vol. 80, no. 3, pp. 217–225, 2001.

[45] M. de Bertoldi, G. Vallini, and A. Pera, "The Biology of Composting: A Review," *Waste Manag. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 157–176, 1983.

[46] S. Houot, C. Francou, C. Vergé-leviel, and J. Michelin, "Valeur agronomique et impacts environnementaux de composts d'origine urbaine : variation avec la nature du compost," *Doss. l'environnement l'INRA n°25*, no. April, pp. 107–124, 2003.

[47] R. Barrena, X. Font, X. Gabarrell, and A. Sánchez, "Home composting versus industrial composting: Influence of composting system on compost quality with focus on compost stability," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 7, pp. 1109–1116, 2014.

[48] G. Bastide, "Fiche Technique Méthanisation," *Ademe*, pp. 56–63, 2015.

[49] C. Gamerith *et al.*, "Enzymatic recovery of polyester building blocks from polymer blends," *Process Biochem.*, vol. 59, pp. 58–64, 2017.

[50] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. E. Nava-Saucedo, "Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques - A review," *Chemosphere*, vol. 73, no. 4, pp. 429–442, 2008.

[51] M. Mierzwa-Hersztek, K. Gondek, and M. Kopeć, "Degradation of Polyethylene and Biocomponent-Derived Polymer Materials: An Overview," *J. Polym. Environ.*, vol. 27, no. 3, pp. 600–611, 2019.

[52] S. Grima, "Biodégradation de matériaux polymères à usage agricole : étude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental," Institut National Polytechnique de Toulouse, 2002.

[53] M. Bernhard, J. P. Eubeler, S. Zok, and T. P. Knepper, "Aerobic biodegradation of polyethylene glycols of different molecular weights in wastewater and seawater," *Water Res.*, vol. 42, no. 19, pp. 4791–4801, 2008.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[54] A. Starnecker and M. Menner, “Assessment of biodegradability of plastics under simulated composting conditions in a laboratory test system,” *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 37, no. 1, pp. 85–92, 1996.

[55] Y. B. Luo, X. L. Wang, and Y. Z. Wang, “Effect of TiO 2 nanoparticles on the long-term hydrolytic degradation behavior of PLA,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 5, pp. 721–728, 2012.

[56] W. Hawkins, “Polymer Degradation,” *Polym. Degrad. Stab.*, pp. 3–34, 1984.

[57] K. Cho, J. Lee, and K. Kwon, “Hydrolytic degradation behavior of poly(butylene succinate)s with different crystalline morphologies,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 79, no. 6, pp. 1025–1033, 2001.

[58] D. Feldman, “Polymer Weathering : Photo-Oxidation,” *J. Polym. Environ.*, vol. 10, no. 4, pp. 163–173, 2002.

[59] B. Rånby, “Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 15, no. C, pp. 237–247, 1989.

[60] A. L. Andrady, J. E. Pegram, and Y. Song, “Studies on enhanced degradable plastics. II. Weathering of enhanced photodegradable polyethylenes under marine and freshwater floating exposure,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 1, no. 2, pp. 117–126, 1993.

[61] G. Geuskens and C. David, “The photo-oxidation of polymers. a comparison with low molecular weight compounds,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 233–240, 1979.

[62] J. F. Rabek and J. F. Rabek, “Introduction to the Photo-oxidative Degradation Mechanisms of Polymers,” *Photostabilization Polym.*, pp. 1–41, 1990.

[63] T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, and R. T. Fernandez, “Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: Field study,” *Chemosphere*, vol. 71, no. 9, pp. 1607–1616, 2008.

[64] P. Stloukal *et al.*, “Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering,” *Chemosphere*, vol. 88, no. 10, pp. 1214–1219, 2012.

[65] H. Askanian, “Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l’environnement/biocomposites,” 2011.

[66] V. Siracusa, N. Lotti, A. Munari, and M. Dalla Rosa, “Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 119, pp. 35–45, 2015.

[67] R. W. Lenz, “Biodegradable Polymers,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 107, 1993.

[68] P. Merlin Christy, L. R. Gopinath, and D. Divya, “A review on anaerobic decomposition and enhancement of biogas production through enzymes and microorganisms,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 34, pp. 167–173, 2014.

[69] J. D. Gu, “Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: Recent research advances,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 52, no. 2, pp. 69–91, 2003.

[70] R.-J. Mueller, “Biological degradation of synthetic polyesters — Enzymes as potential catalysts for polyester recycling,” *Process Biochem.*, vol. 41, pp. 2124–2128, 2006.

[71] A. Papadopoulou, K. Hecht, and R. Buller, “Enzymatic PET degradation,” *Chimia (Aarau).*, vol. 73,

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

no. 9, pp. 743–749, 2019.

[72] R. Escudie and R. Cresson, “Méthanisation de la biomasse,” *Tech. l’Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2017.

[73] P. Shin, M. Kim, and J. Kim, “Biodegradability of degradable plastics exposed to anaerobic digested sludge and simulated landfill conditions,” *J. Polym. Environ.*, vol. 5, no. 1, pp. 33–39, 1997.

[74] H. S. Cho, H. S. Moon, M. Kim, K. Nam, and J. Y. Kim, “Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment,” *Waste Manag.*, vol. 31, no. 3, pp. 475–480, 2011.

[75] M. Dvorackova, P. Svoboda, L. Kostka, and S. Pekarova, “Influence of biodegradation in thermophilic anaerobic aqueous conditions on crystallization of poly(butylene succinate),” *Polym. Test.*, vol. 47, pp. 59–70, 2015.

[76] L. Husarova *et al.*, “Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid),” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 71, pp. 155–162, 2014.

[77] M. Deroiné, “Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin,” Université de Bretagne Sud, 2014.

[78] I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, and M. Vert, “Hydrolytic degradation of devices based on poly(dl-lactic acid) size-dependence,” *Biomaterials*, vol. 16, no. 4, pp. 305–311, 1995.

[79] E. Rudnik and D. Briassoulis, “Degradation behaviour of poly(lactic acid) films and fibres in soil under Mediterranean field conditions and laboratory simulations testing,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 33, no. 3, pp. 648–658, 2011.

[80] T. G. Volova *et al.*, “Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 12, pp. 2350–2359, 2010.

[81] H. S. Yang, J. S. Yoon, and M. N. Kim, “Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 1, pp. 131–135, 2005.

[82] T. G. Fox and P. J. Flory, “Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of molecular weight,” *J. Appl. Phys.*, vol. 21, no. 6, pp. 581–591, 1950.

[83] T. G. Park, “Degradation of poly(D,L-lactic acid) microspheres: effect of molecular weight,” *J. Control. Release*, vol. 30, pp. 161–173, 1994.

[84] G. Schliecker, C. Schmidt, S. Fuchs, and T. Kissel, “Characterization of a homologous series of D,L-lactic acid oligomers; a mechanistic study on the degradation kinetics in vitro,” *Biomaterials*, vol. 24, no. 21, pp. 3835–3844, 2003.

[85] R. W. Nunes, J. R. Martin, and J. F. Johnson, “Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 205–228, 1982.

[86] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, and J. Nava-saucedo, “Chemosphere Polymer biodegradation : Mechanisms and estimation techniques,” *Chemosphere*, vol. 73, pp. 429–442, 2008.

[87] A. Göpferich, “Mechanisms of polymer degradation and erosion,” *Biomaterials*, vol. 17, pp. 103–

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

114, 1996.

[88] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, and S. Aiba, “Biodegradability of plastics,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 3722–3742, 2009.

[89] R. J. Muller, I. Kleeberg, and W. D. Deckwer, “Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents,” *J. Biotechnol.*, vol. 86, no. 2, pp. 87–95, 2001.

[90] G. Totaro *et al.*, “Ageing of PCCD aliphatic polyesters: Effect of stereochemistry and ionic chain terminals,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 292, pp. 42–48, 2014.

[91] Q. Zhou and M. Xanthos, “Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 8, pp. 1450–1459, 2008.

[92] A. N. Boyandin, S. V. Prudnikova, M. L. Filipenko, E. A. Khrapov, A. D. Vasil’ev, and T. G. Volova, “Biodegradation of polyhydroxyalkanoates by soil microbial communities of different structures and detection of PHA degrading microorganisms,” *Appl. Biochem. Microbiol.*, vol. 48, no. 1, pp. 28–36, 2012.

[93] R. L. Shogren, W. M. Doane, D. Garlotta, J. W. Lawton, and J. L. Willett, “Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 79, no. 3, pp. 405–411, 2003.

[94] H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi, and M. Kunioka, “Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 3824–3835, 2009.

[95] J. Greene, “PLA and PHA Biodegradation in the Marine Environment,” 2012.

[96] K.-L. G. Ho, A. L. Pometto, and P. N. Hinz, “Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 7, no. 2, pp. 83–92, 1999.

[97] G. Kale, R. Auras, S. P. Singh, and R. Narayan, “Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions,” *Polym. Test.*, vol. 26, no. 8, pp. 1049–1061, 2007.

[98] K. Kasuya, K. Takagi, S. Ishiwatari, Y. Yoshidab, and Y. Doi, “Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, pp. 327–332, 1998.

[99] H. S. Yang, J. S. Yoon, and M. N. Kim, “Effects of storage of a mature compost on its potential for biodegradation of plastics,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 84, no. 3, pp. 411–417, 2004.

[100] M. Kunioka, F. Ninomiya, and M. Funabashi, “Biodegradation of poly(butylene succinate) powder in a controlled compost at 58??C evaluated by naturally-occurring carbon 14 amounts in evolved CO2 based on the ISO 14855-2 method,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 10, no. 10, pp. 4267–4283, 2009.

[101] J. Mergaert, A. Webb, C. Anderson, A. Wouters, and J. Swings, “Microbial degradation of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in soils,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 59, no. 10, pp. 3233–3238, 1993.

[102] E. Rudnik and D. Briassoulis, “Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources,” *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 1, pp. 18–39, 2011.

[103] J. Zhang, X. P. Lu, and T. L. Chu, “Properties Analysis of Biodegradable Material P(3HB-co-4HB),” *Adv. Mater. Res.*, vol. 380, pp. 168–172, 2011.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[104] Y. X. Weng, Y. Wang, X. L. Wang, and Y. Z. Wang, "Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 5, pp. 579–587, 2010.

[105] Y. X. Weng, X. L. Wang, and Y. Z. Wang, "Biodegradation behavior of PHAs with different chemical structures under controlled composting conditions," *Polym. Test.*, vol. 30, no. 4, pp. 372–380, 2011.

[106] D. M. Abou-Zeid, R. Muller, and W. D. Deckwer, "Degradation of natural and synthetic polyester under anaerobic conditions," *J. Biotechnol.*, vol. 86, pp. 113–126, 2001.

[107] T. W. Federle *et al.*, "Anaerobic biodegradation of aliphatic polyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyoctanoate) and poly(ε-caprolactone)," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 4, pp. 813–822, 2002.

[108] M. Deroiné, G. César, A. Le Duigou, P. Davies, and S. Bruzaud, "Natural Degradation and Biodegradation of Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) in Liquid and Solid Marine Environments," *J. Polym. Environ.*, vol. 23, no. 4, pp. 493–505, 2015.

[109] P. Rychter, M. Kawalec, M. Sobota, P. Kurcok, and M. Kowalczuk, "Study of aliphatic-aromatic copolyester degradation in sandy soil and its ecotoxicological impact," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 4, pp. 839–847, 2010.

[110] Y. X. Weng, Y. J. Jin, Q. Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, and Y. Z. Wang, "Biodegradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly(lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 5, pp. 918–926, 2013.

[111] H. Wang, D. Wei, A. Zheng, and H. Xiao, "Soil burial biodegradation of antimicrobial biodegradable PBAT films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 116, pp. 14–22, 2015.

[112] D. M. Abou-Zeid, R. J. Müller, and W. D. Deckwer, "Biodegradation of aliphatic homopolyesters and aliphatic-aromatic copolyesters by anaerobic microorganisms," *Biomacromolecules*, vol. 5, no. 5, pp. 1687–1697, 2004.

[113] A. Hoshino *et al.*, "Study of the determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 4, pp. 275–280, 2007.

[114] M. Day, K. Shaw, and D. Cooney, "Biodegradability: An assessment of commercial polymers according to the Canadian method for anaerobic conditions," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 2, no. 2, pp. 121–127, 1994.

[115] S. Gartiser, M. Wallrabenstein, and G. Stiene, "Assessment of Several Test Methods for the Determination of the Anaerobic Biodegradability of Polymers 1," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 6, no. 3, pp. 159–173, 1998.

[116] R. Solaro, A. Corti, and E. Chiellini, "A New Respirometric Test Simulating Soil Burial Conditions for The Evaluation of Polymer Biodegradation," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 6, no. 4, pp. 203–208, 1998.

[117] R. Pantani and A. Sorrentino, "Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 5, pp. 1089–1096, 2013.

[118] V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, and C. Panayiotou, "Biodegradable aliphatic

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

polyesters. Part I. Properties and biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 2, pp. 367–376, 2006.

[119] S. K. Saha and H. Tsuji, "Hydrolytic degradation of amorphous films of L-lactide copolymers with glycolide and D-lactide," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 4, pp. 357–368, 2006.

[120] A. Höglund, M. Hakkarainen, and A. C. Albertsson, "Migration and hydrolysis of hydrophobic polylactide plasticizer," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 1, pp. 277–283, 2010.

[121] S. Li, A. Girard, H. Garreau, and M. Vert, "Enzymatic degradation of polylactide stereocopolymers with predominant D-lactyl contents," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 71, no. 1, pp. 61–67, 2000.

[122] D. Jeyakumar, J. Chirsteen, and M. Doble, "Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes," *Bioresour. Technol.*, vol. 148, pp. 78–85, 2013.

[123] E. Marten, R. J. Müller, and W. D. Deckwer, "Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters - I. Low molecular mass model esters and aliphatic polyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 80, no. 3, pp. 485–501, 2003.

[124] J. D. Gu, S. Yang, R. Welton, D. Eberiel, S. P. McCarthy, and R. A. Gross, "Effect of environmental parameters on the degradability of polymer films in laboratory-scale composting reactors," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 2, no. 2, pp. 129–135, 1994.

[125] J. R. Rocca-Smith *et al.*, "Beyond Biodegradability of Poly(lactic acid): Physical and Chemical Stability in Humid Environments," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 3, pp. 2751–2762, 2017.

[126] A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, "Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films," *Chemosphere*, vol. 55, no. 5, pp. 763–773, 2004.

[127] K. Makino, H. Ohshima, and T. Kondo, "Mechanism of hydrolytic degradation of poly(l-lactide) microcapsules: Effects of ph, ionic strength and buffer concentration," *J. Microencapsul.*, vol. 3, no. 3, pp. 203–212, 1986.

[128] J. Xu and B. H. Guo, "Poly(butylene succinate) and its copolymers: Research, development and industrialization," *Biotechnol. J.*, vol. 5, no. 11, pp. 1149–1163, 2010.

[129] X. Gu, D. Raghavan, T. Nguyen, M. R. VanLandingham, and D. Yebassa, "Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: Exposure to alkaline solution at room temperature," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no. 1, pp. 139–149, 2001.

[130] H. P. Abeysinghe, W. Edwards, G. Pritchard, and G. J. Swampillai, "Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions," *Polymer (Guildf).*, vol. 23, no. 12, pp. 1785–1790, 1982.

[131] C. C. Chu, "The in-vitro degradation of poly(glycolic acid) sutures — effect of pH," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 15, no. 6, pp. 795–804, 1981.

[132] Z. Sahebnazar, A. S. Shojaosadati, M. Mohammadtaheri, and M. Nosrati, "Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) by isolated fungi in solid waste medium," *Waste Manag.*, vol. 30, no. 3, pp. 396–401, 2010.

[133] S. Weinberger *et al.*, "Enzymatic Degradation of Poly(ethylene 2,5-furanoate) Powders and Amorphous Films," *Catalysts*, vol. 7, no. 11, p. 318, 2017.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[134] G. L. Siparsky, K. J. Voorhees, J. R. Dorgan, and K. Schilling, "Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 5, no. 3, pp. 125–136, 1997.

[135] M. Agarwal, K. W. Koelling, and J. J. Chalmers, "Characterization of the degradation of polylactic acid polymer in a solid substrate environment," *Biotechnol. Prog.*, vol. 14, no. 3, pp. 517–526, 1998.

[136] M. Itävaara, S. Karjomaa, and J. F. Selin, "Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions," *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 879–885, 2002.

[137] M. Karamanlioglu and G. D. Robson, "The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 10, pp. 2063–2071, 2013.

[138] G. Zellner, F. Neudörfer, and H. Diekmann, "Degradation of lactate by an anaerobic mixed culture in a fluidized-bed reactor," *Water Res.*, vol. 28, no. 6, pp. 1337–1340, 1994.

[139] C. C. Chu, "An in-vitro study of the effect of buffer on the degradation of poly(glycolic acid) sutures," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 15, no. 1, pp. 19–27, 1981.

[140] M. P. Arrieta, J. Lopez, A. Hernandez, and E. Rayon, "Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications," *Eur. Polym. J.*, vol. 50, no. 1, pp. 255–270, 2014.

[141] M. Zhang and N. L. Thomas, "Blending Polylactic Acide with Polyhydroxybutyrate: The Effect on Thermal, Mechanical, and Biodegradation Properties," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 30, no. 2, pp. 67–79, 2011.

[142] Y. X. Weng, L. Wang, M. Zhang, X. L. Wang, and Y. Z. Wang, "Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil environments," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 1, pp. 60–70, 2013.

[143] S. Dharmalingam *et al.*, "Soil Degradation of Polylactic Acid/Polyhydroxyalkanoate-Based Nonwoven Mulches," *J. Polym. Environ.*, vol. 23, no. 3, pp. 302–315, 2015.

[144] D. Żuchowska, D. Hlavatá, R. Steller, W. Adamiak, and W. Meissner, "Physical structure of polyolefin−starch blends after ageing," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 64, no. 2, pp. 339–346, May 1999.

[145] S. M. Goheen and R. P. Wool, "Degradation of polyethylene–starch blends in soil," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 2691–2701, 1991.

[146] C. Bastioli, "Properties and applications of Mater-Bi starch-based materials," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, pp. 263–272, 1998.

[147] E. Petinakis *et al.*, "Biodegradation and thermal decomposition of poly(lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 9, pp. 1704–1707, 2010.

[148] J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, and R. Farrell, "Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system," *Polymer (Guildf).*, vol. 40, no. 24, pp. 6777–6788, 1999.

[149] T. Ohkita and S. H. Lee, "Thermal degradation and biodegradability of poly (lactic acid)/corn starch biocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 100, no. 4, pp. 3009–3017, 2006.

[150] R. P. Singh, J. K. Pandey, D. Rutot, P. Degée, and P. Dubois, "Biodegradation of poly(ε-caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: The effect

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer," *Carbohydr. Res.*, vol. 338, no. 17, pp. 1759–1769, 2003.

[151] M. P. Arrieta, J. Lopez, E. Rayon, and A. Jiménez, "Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA-PHB blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 307–318, 2014.

[152] Y. peng Wang *et al.*, "Greatly enhanced hydrolytic degradation ability of poly(L-lactide) achieved by adding poly(ethylene glycol)," *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.*, vol. 35, no. 3, pp. 386–399, 2017.

[153] O. Martin and L. Avérous, "Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems," *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 14, pp. 6209–6219, 2001.

[154] S. R. Andersson, M. Hakkarainen, and A. C. Albertsson, "Tuning the polylactide hydrolysis rate by plasticizer architecture and hydrophilicity without introducing new migrants," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 12, pp. 3617–3623, 2010.

[155] E. Nieddu *et al.*, "Preparation and biodegradation of clay composites of PLA," *React. Funct. Polym.*, vol. 69, no. 6, pp. 371–379, 2009.

[156] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, and K. Ueda, "New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology," *Polymer (Guildf).*, vol. 44, no. 3, pp. 857–866, 2002.

[157] M. A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, and P. Dubois, "Polylactide/montmorillonite nanocomposites: Study of the hydrolytic degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 87, no. 3, pp. 535–542, 2005.

[158] A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, "Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 97, no. 5, pp. 2014–2025, 2005.

[159] H. S. Kim, H. J. Kim, J. W. Lee, and I. G. Choi, "Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly(butylene succinate) bio-composites in natural and compost soil," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 5, pp. 1117–1127, 2006.

[160] M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón, J. López, and J. M. Kenny, "PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 107, pp. 139–149, 2014.

[161] P. Stloukal, A. Kalendova, H. Mattausch, S. Laske, C. Holzer, and M. Koutny, "The influence of a hydrolysis-inhibiting additive on the degradation and biodegradation of PLA and its nanocomposites," *Polym. Test.*, vol. 41, pp. 124–132, 2015.

[162] J. C. Lee *et al.*, "Biodegradability of poly(lactic acid) (PLA)/lactic acid (LA) blends using anaerobic digester sludge," *Macromol. Res.*, vol. 24, no. 8, pp. 741–747, 2016.

[163] M. Yousfi, S. Livi, and J. Duchet-Rumeau, "Ionic liquids: A new way for the compatibilization of thermoplastic blends," *Chem. Eng. J.*, vol. 255, pp. 513–524, 2014.

[164] K. I. Park and M. Xanthos, "A study on the degradation of polylactic acid in the presence of phosphonium ionic liquids," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 5, pp. 834–844, 2009.

[165] X. Yang, J. Clénet, H. Xu, K. Odelius, and M. Hakkarainen, "Two step extrusion process: From thermal recycling of PHB to plasticized PLA by reactive extrusion grafting of PHB degradation products onto

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

PLA chains," *Macromolecules*, vol. 48, no. 8, pp. 2509–2518, 2015.

[166] M. V. Moreno-Chulim, F. Barahona-Perez, and G. Canche-Escamilla, "Biodegradation of starch and acrylic-grafted starch by Aspergillus niger," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 89, no. 10, pp. 2764–2770, 2003.

[167] C. S. Wu, "Improving polylactide/starch biocomposites by grafting polylactide with acrylic acid - Characterization and biodegradability assessment," *Macromol. Biosci.*, vol. 5, no. 4, pp. 352–361, 2005.

[168] H.-K. Lao, E. Renard, V. Langlois, K. Vallée-Rehel, and I. Linossier, "Surface Functionalization of PHBV by HEMA Grafting via UV Treatment: Comparison with Thermal Free Radical Polymerization," *J. Appl. Polym.*, vol. 116, pp. 288–297, 2009.

[169] H. Mitomo, T. Enjoji, Y. Watanabe, F. Yoshii, K. Makuuchi, and T. Saito, "Radiation-Induced Graft Polymerization of Poly(3-Hydroxybutyrate) and its copolymer," pp. 429–442, 1995.

[170] K. V. Harish Prashanth, K. Lakshman, T. R. Shamala, and R. N. Tharanathan, "Biodegradation of chitosan-graft-polymethylmethacrylate films," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 56, no. 2, pp. 115–120, 2005.

[171] G. Gorrasi and R. Pantani, "Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 5, pp. 1006–1014, 2013.

[172] I. Taniguchi, S. Nakano, T. Nakamura, A. El-Salmawy, M. Miyamoto, and Y. Kimura, "Mechanism of enzymatic hydrolysis of poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-L-lactate) with a lipase from Pseudomonas cepacia," *Macromol. Biosci.*, vol. 2, no. 9, pp. 447–455, 2002.

[173] Y. Tokiwa and T. Suzuki, "Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 26, no. 2, pp. 441–448, 1981.

[174] K. Masaki, N. R. Kamini, and H. Iefuji, "Cutinase-Like Enzyme from the Yeast," *Society*, vol. 71, no. 11, pp. 7548–7550, 2005.

[175] X. Hu, Z. Gao, Z. Wang, T. Su, L. Yang, and P. Li, "Enzymatic degradation of poly(butylene succinate) by cutinase cloned from Fusarium solani," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 134, pp. 211–219, 2016.

[176] H. Bhardwaj, R. Gupta, and A. Tiwari, "Communities of Microbial Enzymes Associated with Biodegradation of Plastics," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 2, pp. 575–579, 2013.

[177] D. Ribitsch *et al.*, "Characterization of a new cutinase from *Thermobifida alba* for PET-surface hydrolysis," *Biocatal. Biotransformation*, vol. 30, no. 1, pp. 2–9, 2012.

[178] E. Herrero Acero, G. Guebitz, and D. Ribitsch, "Method for recycling plastic products," WO2015097104A1, 2015.

[179] S. Lammi, E. Gastaldi, F. Gaubiac, and H. Angellier-Coussy, "How olive pomace can be valorized as fillers to tune the biodegradation of PHBV based composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 166, pp. 325–333, 2019.

[180] A. Calmon, F. Silvestre, V. Bellon-maurel, and P. Feuilloley, "Modèle de prédiction de la dégradation des matériaux polymères en milieu réel," *Ingéniéries - EAT*, vol. 21, pp. 41–49, 2000.

[181] F. Touchaleaume *et al.*, "Performance and environmental impact of biodegradable polymers as

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

agricultural mulching films," *Chemosphere*, vol. 144, pp. 433–439, 2016.

[182] Z. Saadi, G. Cesar, H. Bewa, and L. Benguigui, "Fungal Degradation of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) in Soil and in Compost," *J. Polym. Environ.*, vol. 21, no. 4, pp. 893–901, 2013.

[183] G. César and E. Gastaldi, "Polymères rapidement biodégradables," *Tech. l'Ingénieur*, no. 0, 2018.

[184] M. V Arcos-hernandez *et al.*, "Biodegradation in a soil environment of activated sludge derived polyhydroxyalkanoate (PHBV)," vol. 97, pp. 2301–2312, 2012.

[185] K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari, and G. Camino, "Biodegradation of poly(lactic acid) and its nanocomposites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 10, pp. 1646–1655, 2009.

[186] M. Hakkarainen, S. Karlsson, and A. C. Albertsson, "Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms - Low molecular weight products and matrix changes," *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 7, pp. 2331–2338, 2000.

[187] F. Khabbaz, S. Karlsson, and A. C. Albertsson, "Py-GC/MS an effective technique to characterizing of degradation mechanism of poly (L-lactide) in the different environment," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 78, no. 13, pp. 2369–2378, 2000.

[188] M. Puchalski, G. Szparaga, T. Biela, A. Gutowska, S. Sztajnowski, and I. Krucińska, "Molecular and supramolecular changes in polybutylene succinate (PBS) and polybutylene succinate adipate (PBSA) copolymer during degradation in various environmental conditions," *Polymers (Basel).*, vol. 10, no. 3, pp. 1–12, 2018.

[189] M. Z. A. Thirmizir, Z. A. M. Ishak, R. M. Taib, S. Rahim, and S. M. Jani, "Natural Weathering of Kenaf Bast Fibre-Filled Poly(Butylene Succinate) Composites: Effect of Fibre Loading and Compatibiliser Addition," *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no. 1, pp. 263–273, 2011.

[190] M. Bautista, A. M. De Ilarduya, A. Alla, and S. Muñoz-Guerra, "Poly(butylene succinate) ionomers with enhanced hydrodegradability," *Polymers (Basel).*, vol. 7, no. 7, pp. 1232–1247, 2015.

[191] N. Fukuda and H. Tsuji, "Physical properties and enzymatic hydrolysis of poly(L-lactide)-TiO 2 composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 96, no. 1, pp. 190–199, 2005.

[192] A. Valavanidis and T. Vlachogianni, "Ecotoxicity Test Methods and Ecological Risk Assessment . Aquatic and Terrestrial Ecotoxicology Tests under the Guidelines of International Organizations," *Sci. Adv. Environ. Chem. Toxicol. Ecotoxicol. Issues*, no. September, p. 28, 2015.

[193] J. Tuominen, J. Kylma, A. Kapanen, O. Venelampi, M. Itävaara, and J. Seppälä, "Biodegradation of lactic acid based polymers under controlled composting conditions and evaluation of the ecotoxicological impact," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 3, pp. 445–455, 2002.

[194] M. Abbas *et al.*, "Vibrio fischeri bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 626, pp. 1295–1309, 2018.

[195] E. Commision, "The Available Scientific Approaches To Assess the Potential Effects and Risk of Chemicals on Terrestrial Ecosystems," 2000.

[196] J. Greene, "Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 4, pp. 269–273, 2007.

[197] U. Witt, T. Einig, M. Yamamoto, I. Kleeberg, W. D. Deckwer, and R. J. Müller, "Biodegradation of

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

aliphatic-aromatic copolyesters: Evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates," *Chemosphere*, vol. 44, no. 2, pp. 289–299, 2001.

[198] R. Jayasekara *et al.*, "Biodegradation and ecotoxicity evaluation of a bionolle and starch blend and its degradation products in compost," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 51, no. 1, pp. 77–81, 2003.

[199] C. Li, M. Zhang, K. Su, Y. Ou, J. Liu, and J. Qiu, "Evaluation to the effect of poly (butylenes succinate) biodegradation on plant growth," *ISWREP 2011 - Proc. 2011 Int. Symp. Water Resour. Environ. Prot.*, vol. 4, pp. 3066–3069, 2011.

[200] M. N. Kim, J. H. Shin, and S. S. Im, "Effect of Poly(L-Lactide) and Poly(Butylene Succinate) on the Growth of Red Pepper and Tomato," *J. Polym. Environ.*, vol. 11, no. 3, pp. 101–105, 2003.

[201] P. A. Palsikowski, M. M. Roberto, L. R. D. Sommaggio, P. M. S. Souza, A. R. Morales, and M. A. Marin-Morales, "Ecotoxicity Evaluation of the Biodegradable Polymers PLA, PBAT and its Blends Using Allium cepa as Test Organism," *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 3, pp. 938–945, 2018.

[202] V. Colard, "Plastiques biosourcés et plastiques recyclés dans l'emballage," *Tech. l'Ingénieur*, vol. AG 6 287, no. 0, p. 1, 2015.

[203] J. Xu and B.-H. Guo, "Microbial Succinid Acid, Its polymer Poly(butylene succinate), and Applications," in *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, vol. 14, Springer-Verlag, 2010, pp. 85–119.

[204] Y. Tachibana, T. Masuda, M. Funabashi, and M. Kunioka, "Chemical synthesis of fully biomass-based poly(butylene succinate) from inedible-biomass-based furfural and evaluation of its biomass carbon ratio," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 10, pp. 2760–2765, 2010.

[205] F. Freyermouth, "Etude et modification des propriétés du poly (butylène succinate), un polyester biosourcé et biodégradable," INSA de Lyon, 2014.

[206] C. Kanemura, S. Nakashima, and A. Hotta, "Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 6, pp. 972–980, 2012.

[207] I. N. Georgousopoulou, S. Vouyiouka, P. Dole, and C. D. Papaspyrides, "Thermo-mechanical degradation and stabilization of poly(butylene succinate)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, pp. 182–192, 2016.

[208] T. Fujimaki, "Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 59, no. 1–3, pp. 209–214, 1998.

[209] Y. Ichikawa, H. Kondo, Y. Igarashi, K. Noguchi, K. Okuyama, and J. Washiyama, "Crystal structures of α and β forms of poly(tetramethylene succinate)," *Polymer (Guildf).*, vol. 41, no. 12, pp. 4719–4727, 2000.

[210] X. Wang, J. Zhou, and L. Li, "Multiple melting behavior of poly(butylene succinate)," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 8, pp. 3163–3170, 2007.

[211] M. Abe, K. Kobayashi, N. Honma, and K. Nakasaki, "Microbial degradation of poly(butylene succinate) by Fusarium solani in soil environments," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 2, pp. 138–143, 2010.

[212] N. Ishii, Y. Inoue, T. Tagaya, H. Mitomo, D. Nagai, and K. ichi Kasuya, "Isolation and characterization

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

of poly(butylene succinate)-degrading fungi," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 5, pp. 883–888, 2008.

[213] H. Maeda *et al.*, "Purification and characterization of a biodegradable plastic-degrading enzyme from Aspergillus oryzae," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 67, no. 6, pp. 778–788, 2005.

[214] A. Jarerat and Y. Tokiwa, "Degradation of poly(tetramethylene succinate) by thermophilic actinomycetes," *Biotechnol. Lett.*, vol. 23, no. 8, pp. 647–651, 2001.

[215] C. W. Lee, Y. Kimura, and J.-D. Chung, "Mechanism of Enzymatic Degradation of Poly (butylene succinate)," *Macromol. Res.*, vol. 16, no. 7, pp. 651–658, 2008.

[216] M. A. Khan, K. M. Idriss Ali, F. Yoshii, and K. Makuuchi, "Enzymatic degradation of Bionolle and Bionolle-rubber blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 63, no. 2, pp. 261–264, 1999.

[217] E. Kitakuni *et al.*, "Biodegradation of Poly(Tetramethylene Succinate-Co-Tetramethylene Adipate) and Poly(Tetramethylene Succinate) Through Water-Soluble Products," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 20, no. 5, p. 941, 2001.

[218] S. Choi, C. W. Song, J. H. Shin, and S. Y. Lee, "Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives," *Metab. Eng.*, vol. 28, pp. 223–239, 2015.

[219] J. Becker, A. Lange, J. Fabarius, and C. Wittmann, "Top value platform chemicals: Bio-based production of organic acids," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 36, no. Figure 1, pp. 168–175, 2015.

[220] D. R. Vardon *et al.*, "Adipic acid production from lignin," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 2, pp. 617–628, 2015.

[221] B. D. Ahn, S. H. Kim, Y. H. Kim, and J. S. Yang, "Synthesis and characterization of the biodegradable copolymers from succinic acid and adipic acid with 1,4-butanediol," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 11, pp. 2808–2826, 2001.

[222] M. S. Nikolic and J. Djonlagic, "Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 74, no. 2, pp. 263–270, 2001.

[223] T. Debuissy, E. Pollet, and L. Avérous, "Synthesis and characterization of biobased poly(butylene succinate-ran-butylene adipate). Analysis of the composition-dependent physicochemical properties," *Eur. Polym. J.*, vol. 87, pp. 84–98, 2017.

[224] F. Jbilou *et al.*, "Biodegradation study of plasticised corn flour/poly(butylene succinate-co-butylene adipate) blends," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 8, pp. 1565–1575, 2013.

[225] J. H. Zhao, X. Q. Wang, J. Zeng, G. Yang, F. H. Shi, and Q. Yan, "Biodegradation of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) by Aspergillus versicolor," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 1, pp. 173–179, 2005.

[226] N. Hayase *et al.*, "Isolation and characterization of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)-degrading microorganism.," *J. Biosci. Bioeng.*, vol. 97, no. 2, pp. 131–133, 2004.

[227] S. H. Lee and M. N. Kim, "Isolation of bacteria degrading poly(butylene succinate-co-butylene adipate) and their lip A gene," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 64, no. 3, pp. 184–190, 2010.

[228] Y. Ando, K. Yoshikawa, T. Yoshikawa, M. Nishioka, R. Ishioka, and Y. Yakabe, "Biodegradability of poly(tetramethylene succinate-co-tetramethylene adipate): I. Enzymatic hydrolysis," *Polym.*

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Degrad. Stab., vol. 61, no. 1, pp. 129–137, 1998.

[229] C. Tsutsumi, N. Hayase, K. Nakagawa, S. Tanaka, and Y. Miyahara, "The enzymatic degradation of commercial biodegradable polymers by some lipases and chemical degradation of them," *Macromol. Symp.*, vol. 197, pp. 431–442, 2003.

[230] C. Penu and M. Helou, "Acide polylactique (PLA)," *Tech. l'Ingénieur*, vol. 33, no. 0, 2017.

[231] Bioplastic market, "Bioplastic market data," *Eur. bioplastics*, p. 4, 2016.

[232] T. H. Kwan, Y. Hu, and C. S. K. Lin, "Techno-economic analysis of a food waste valorisation process for lactic acid, lactide and poly(lactic acid) production," *J. Clean. Prod.*, vol. 181, pp. 72–87, 2018.

[233] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004.

[234] A. P. Gupta and V. Kumar, "New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 10, pp. 4053–4074, 2007.

[235] I. Vroman and L. Tighzert, "Biodegradable polymers," *Materials (Basel).*, vol. 2, no. 2, pp. 307–344, 2009.

[236] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 22, pp. 8493–8501, 2010.

[237] G. Gallet, R. Lempiainen, and S. Karlsson, "Characterisation by solid phase microextraction ± gas chromatography ± mass spectrometry of matrix changes of poly (l -lactide) exposed to outdoor soil environment," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 71, pp. 147–151, 2001.

[238] S. Li, M. Tenon, H. Garreau, C. Braud, and M. Vert, "Enzymatic degradation of stereocopolymers derived from L-, DL- and meso-lactides," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, no. 1, pp. 85–90, 2000.

[239] E. Castro-Aguirre, R. Auras, S. Selke, M. Rubino, and T. Marsh, "Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 137, pp. 251–271, 2017.

[240] T. Maharana, B. Mohanty, and Y. S. Negi, "Melt-solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, no. 1, pp. 99–124, 2009.

[241] M. S. Reeve, S. P. McCarthy, M. J. Downey, and R. A. Gross, "Polylactide Stereochemistry: Effect on Enzymatic Degradability," *Macromolecules*, vol. 27, no. 3, pp. 825–831, 1994.

[242] H. Pranamuda, Y. Tokiwa, and H. Tanaka, "Polylactide degradation by an Amycolatopsis sp.," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 63, no. 4, pp. 1637–1640, 1997.

[243] Y. Tokiwa and B. P. Calabia, "Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 4, pp. 259–267, 2006.

[244] K.-L. G. Ho *et al.*, "Degradation of polylactic acid (PLA) plastic in Costa Rican soil and Iowa State University compost rows," *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 7, no. 4, pp. 173–177, 1999.

[245] Y. Rudeekit, J. Numnoi, M. Tajan, P. Chaiwutthinan, and T. Leejarkpai, "Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments," *J. Met. Mater. Miner.*, vol. 18, no. 2, pp. 83–87, 2008.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[246] M. Karamanlioglu, A. Houlden, and G. D. Robson, “Isolation and characterisation of fungal communities associated with degradation and growth on the surface of poly(lactic) acid (PLA) in soil and compost,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 95, no. PB, pp. 301–310, 2014.

[247] H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura, “Properties and biodegradability of polymer blends of poly(L-lactide)s with different optical purity of the lactate units,” *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, no. 2, pp. 116–121, 2002.

[248] S. Lyu *et al.*, “Kinetics and Time - Temperature Equivalence of Polymer Degradation,” *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 2301–2310, 2007.

[249] Citeo, “Test de compostage électromécanique de bouteilles plastique en PLA : synthèse de l ’étude Citeo -Les Alchimistes 2019,” pp. 24–26, 2019.

[250] V. Massardier-Nageotte, C. Pestre, T. Cruard-Pradet, and R. Bayard, “Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 3, pp. 620–627, 2006.

[251] T. Teeraphatpornchai *et al.*, “Isolation and characterization of a bacterium that degrades PBSA,” *Biotechnol. Lett.*, vol. 25, pp. 23–28, 2003.

[252] Z. Saadi, “Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation - Etude de l’écotoxicité de ces polymères,” Université du Maine - U.F.R. Sciences et Techniques, 2008.

[253] T. Apinya, N. Sombatsompop, and B. Prapagdee, “Selection of a Pseudonocardia sp. RM423 that accelerates the biodegradation of poly(lactic) acid in submerged cultures and in soil microcosms,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 99, pp. 23–30, 2015.

[254] D. Ju *et al.*, “Enzymatic degradation and porous morphology of poly(<scp>l</scp> -lactide) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) blends,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 7, pp. 5474–5483, 2015.

[255] L. V Labrecque, R. a Kumar, V. Dave, R. a Gross, and S. P. McCarthy, “Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 8, pp. 1507–1513, 1997.

[256] H. Cai, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. Mccarthy, “Effects of Physical Aging, Crystallinity, and Orientation on the Enzymatic Degradation of Poly(Lactic acid),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 34, pp. 2701–2708, 1996.

[257] S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, and S. Kabasci, “Polylactide (PLA) and its blends with poly(butylene succinate) (PBS): A brief review,” *Polymers (Basel).*, vol. 11, no. 7, pp. 1–21, 2019.

[258] A. Bhatia, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, and H. J. Choi, “Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application,” *Korea Aust. Rheol. J.*, vol. 19, no. 3, pp. 125–131, 2007.

[259] R. Wang, S. Wang, Y. Zhang, C. Wan, and P. Ma, “Toughening Modification of PLLA/PBS Blends via In Situ COmpatibilization,” *Polym. Eng. Sci.*, 2009.

[260] D. Wu, L. Yuan, E. Laredo, M. Zhang, and W. Zhou, “Interfacial properties, viscoelasticity, and thermal behaviors of poly(butylene succinate)/polylactide blend,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 5, pp. 2290–2298, 2012.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[261] Y. Deng and N. L. Thomas, “Blending poly(butylene succinate) with poly(lactic acid): Ductility and phase inversion effects,” *Eur. Polym. J.*, vol. 71, pp. 534–546, 2015.

[262] T. Yokohara and M. Yamaguchi, “Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 3, pp. 677–685, 2008.

[263] Y. peng Wang, Y. jun Xiao, J. Duan, J. hui Yang, Y. Wang, and C. liang Zhang, “Accelerated hydrolytic degradation of poly(lactic acid) achieved by adding poly(butylene succinate),” *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 4, pp. 1067–1083, 2016.

[264] F. Luzi *et al.*, “Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 93, pp. 276–289, 2016.

[265] S. J. Zhang, Y. W. Tang, and L. H. Cheng, “Biodegradation behavior of PLA/PBS blends,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 821–822, pp. 937–940, 2013.

[266] D. R. Lu, C. M. Xiao, and S. J. Xu, “Starch-based completely biodegradable polymer materials,” *Express Polym. Lett.*, vol. 3, no. 6, pp. 366–375, 2009.

[267] C. L. Luchese, P. Benelli, J. C. Spada, and I. C. Tessaro, “Impact of the starch source on the physicochemical properties and biodegradability of different starch-based films,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, no. 33, pp. 1–11, 2018.

[268] M. Ramesh, J. R. Mitchell, K. Jumel, and S. E. Harding, “Amylose content of rice starch,” *Starch/Staerke*, vol. 51, no. 8–9, pp. 311–313, 1999.

[269] P. Tomasik and C. H. Schilling, “Chemical modification of starch,” *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, vol. 59, no. 04, pp. 175–403, 2004.

[270] S. Wang, C. Li, L. Copeland, Q. Niu, and S. Wang, “Starch Retrogradation: A Comprehensive Review,” *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 14, no. 5, pp. 568–585, 2015.

[271] E. Bioplastics, “Bioplastics packaging - combining performance with sustainability,” 2017.

[272] C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, G. C. Romano, and M. Tosin, “Physical state and biodegradation behavior of starch-polycaprolactone systems,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 3, no. 2, pp. 81–95, 1995.

[273] F. Touchaleaume, H. Angellier-Coussy, G. César, G. Raffard, N. Gontard, and E. Gastaldi, “How Performance and Fate of Biodegradable Mulch Films are Impacted by Field Ageing,” *J. Polym. Environ.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–13, 2017.

[274] C. R. Di Franco, V. P. Cyras, J. P. Busalmen, R. A. Ruseckaite, and A. Vázquez, “Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 1, pp. 95–103, 2004.

[275] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, and M. R. Kessler, “Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: A review,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 5, pp. 1072–1092, 2014.

[276] M. N. S. Kumar, A. K. Mohanty, L. Erickson, and M. Misra, “Lignin and its applications with polymers,” *J. Biobased Mater. Bioenergy*, vol. 3, no. 1, pp. 1–24, 2009.

[277] R. Gadioli, W. R. Waldman, and M. A. De Paoli, “Lignin as a green primary antioxidant for

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 45, pp. 1–7, 2016.

[278] R. Sun, J. M. Lawther, and W. B. Banks, "A tentative chemical structure of wheat straw lignin," *Ind. Crops Prod.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 1997.

[279] S. Laurichesse and L. Avérous, "Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1266–1290, 2014.

[280] I. Spiridon, K. Leluk, A. M. Resmerita, and R. N. Darie, "Evaluation of PLA-lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering," *Compos. Part B Eng.*, vol. 69, pp. 342–349, 2015.

[281] S. Livi *et al.*, "Ionic liquids-lignin combination: An innovative way to improve mechanical behaviour and water vapour permeability of eco-designed biodegradable polymer blends," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 3, pp. 1989–1998, 2015.

[282] Y. Peng, R. Liu, and J. Cao, "Characterization of surface chemistry and crystallization behavior of polypropylene composites reinforced with wood flour, cellulose, and lignin during accelerated weathering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 332, pp. 253–259, 2015.

[283] H. Ye, Y. Zhang, and Z. Yu, "Effect of desulfonation of lignosulfonate on the properties of poly(lactic acid)/lignin composites," *BioResources*, vol. 12, no. 3, pp. 4810–4829, 2017.

[284] B. Kosikova, A. Gregorova, A. Osvald, and J. Krajcovicova, "Role of Lignin Filler in Stabilization of Natural Rubber-based Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, pp. 1226–1231, 2006.

[285] X. Dong, M. Dong, Y. Lu, A. Turley, T. Jin, and C. Wu, "Antimicrobial and antioxidant activities of lignin from residue of corn stover to ethanol production," *Ind. Crops Prod.*, vol. 34, no. 3, pp. 1629–1634, 2011.

[286] C. Pouteau, P. Dole, B. Cathala, L. Averous, and N. Boquillon, "Antioxidant properties of lignin in polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 81, no. 1, pp. 9–18, 2003.

[287] O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés, and J. Labidi, "Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties," *Ind. Crops Prod.*, vol. 72, pp. 46–53, 2015.

[288] O. Gordobil, I. Egüés, R. Llano-Ponte, and J. Labidi, "Physicochemical properties of PLA lignin blends," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, 2014.

[289] L. Avérous and F. Le Digabel, "Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers," *Carbohydr. Polym.*, vol. 66, no. 4, pp. 480–493, 2006.

[290] F. Le Digabel and L. Avérous, "Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites," *Carbohydr. Polym.*, vol. 1, pp. 1–9, 2006.

[291] S. Sahoo, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using injection moulding process," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 42, no. 11, pp. 1710–1718, 2011.

[292] P. Wasserscheid and W. Keim, "Ionic liquids - new solutions for Transition Metal Catalysis."

[293] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, and R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 29, pp. 9142–9147, 2004.

[294] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,"

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Chem. Rev., vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014.

[295] M. Hayyan *et al.*, "Are deep eutectic solvents benign or toxic?," *Chemosphere*, vol. 90, no. 7, pp. 2193–2195, 2013.

[296] T. P. Thuy Pham, C. W. Cho, and Y. S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 2, pp. 352–372, 2010.

[297] D. Coleman and N. Gathergood, "Biodegradation studies of ionic liquids," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 2, pp. 600–637, 2010.

[298] X. D. Hou, Q. P. Liu, T. J. Smith, N. Li, and M. H. Zong, "Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids," *PLoS One*, vol. 8, no. 3, 2013.

[299] M. Petkovic *et al.*, "Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids - Toxicity and biodegradability," *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 643–649, 2010.

[300] S. P. M. Ventura, F. A. e Silva, A. M. M. Gonçalves, J. L. Pereira, F. Gonçalves, and J. A. P. Coutinho, "Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to Vibrio fischeri marine bacteria," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 102, no. 1, pp. 48–54, 2014.

[301] S. P. M. Ventura, C. S. Marques, A. A. Rosatella, C. A. M. Afonso, F. Gonçalves, and J. A. P. Coutinho, "Toxicity assessment of various ionic liquid families towards Vibrio fischeri marine bacteria," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 76, no. 1, pp. 162–168, 2012.

[302] M. Hayyan, M. A. Hashim, M. A. Al-Saadi, A. Hayyan, I. M. AlNashef, and M. E. S. Mirghani, "Assessment of cytotoxicity and toxicity for phosphonium-based deep eutectic solvents," *Chemosphere*, vol. 93, no. 2, pp. 455–459, 2013.

[303] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević, and R. I. Redovniković, "Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 112, pp. 46–53, 2015.

[304] M. Hayyan *et al.*, "Natural deep eutectic solvents: cytotoxic profile," *Springerplus*, vol. 5, no. 1, 2016.

[305] Y. P. Mbous, M. Hayyan, W. F. Wong, C. Y. Looi, and M. A. Hashim, "Unraveling the cytotoxicity and metabolic pathways of binary natural deep eutectic solvent systems," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. June 2016, pp. 1–14, 2017.

[306] L. C. Lins, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gérard, "Phosphonium ionic liquids as new compatibilizing agents of biopolymer blends composed of poly(butylene-adipate-co-terephtalate)/poly(lactic acid) (PBAT/PLA)," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 73, pp. 59082–59092, 2015.

[307] E. Leroy *et al.*, "Deep eutectic solvents as functional additives for starch based plastics," *Green Chem.*, vol. 14, no. 11, pp. 3063–3066, 2012.

[308] S. Livi, G. Sar, V. Bugatti, E. Espuche, and J. Duchet-Rumeau, "Synthesis and physical properties of new layered silicates based on ionic liquids: Improvement of thermal stability, mechanical behaviour and water permeability of PBAT nanocomposites," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 50, pp. 26452–26461, 2014.

[309] E. Leroy, P. Jacquet, G. Coativy, A. L. Reguerre, and D. Lourdin, "Compatibilization of starch-zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer," *Carbohydr. Polym.*, vol. 89, no. 3, pp.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

955–963, 2012.

[310] S. Livi, V. Bugatti, B. G. Soares, and J. Duchet-Rumeau, “Structuration of ionic liquids in a poly(butylene-adipate-co-terephthalate) matrix: Its influence on the water vapour permeability and mechanical properties,” *Green Chem.*, vol. 16, no. 8, pp. 3758–3762, 2014.

[311] S. Bazhenov, M. Ramdin, A. Volkov, V. Volkov, T. J. H. Vlugt, and T. W. De Loos, “CO2 solubility in biodegradable hydroxylammonium-based ionic liquids,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 3, pp. 702–708, 2014.

[312] H. Rodríguez, M. Williams, J. S. Wilkes, and R. D. Rogers, “Ionic liquids for liquid-in-glass thermometers,” *Green Chem.*, vol. 10, no. 5, pp. 501–50, 2008.

[313] A. Arce, A. Soto, J. Ortega, and G. Sabater, “Viscosities and volumetric properties of binary and ternary mixtures of tris(2-hydroxyethyl) methylammonium methylsulfate + water + ethanol at 298.15 K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, no. 3, pp. 770–775, 2008.

[314] A. Yadav, S. Trivedi, R. Rai, and S. Pandey, “Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15-363.15)K,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 367, pp. 135–142, 2014.

[315] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes, and I. M. Marrucho, “Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 10, pp. 2416–2425, 2014.

[316] D. Cam, S. hyu Hyon, and Y. Ikada, “Degradation of high molecular weight poly(l-lactide) in alkaline medium,” *Biomaterials*, vol. 16, no. 11, pp. 833–843, 1995.

[317] F. Luzi *et al.*, “Production and characterization of PLA_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 93, pp. 276–289, 2016.

[318] Y. J. Phua, N. S. Lau, K. Sudesh, W. S. Chow, and Z. A. Mohd Ishak, “Biodegradability studies of poly(butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites under controlled compost soil conditions: Effects of clay loading and compatibiliser,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 8, pp. 1345–1354, 2012.

[319] P. Holcapkova, P. Stloukal, P. Kucharczyk, M. Omastova, and A. Kovalcik, “Anti-hydrolysis effect of aromatic carbodiimide in poly(lactic acid)/wood flour composites,” *Compos. Part A*, 2017.

[320] C. Labruyère, O. Talon, N. Berezina, E. Khousakoun, and C. Jérôme, “Synthesis of poly(butylene succinate) through oligomerization - cyclization - ROP route,” *RSc Adv.*, no. i, pp. 8–10, 2014.

[321] A. Bhatia, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, and H. J. Choi, “Compatibility of Biodegradable Poly (lactic acid) (PLA) and Poly (butylene succinate) (PBS) Blends for Packaging Application,” *Korea-Australia Rheol. J.*, vol. 19, no. 3, pp. 125–131, 2007.

[322] Y. Chen, D. Yu, W. Chen, L. Fu, and T. Mu, “Water absorption by deep eutectic solvents,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 5, pp. 2601–2610, 2019.

[323] V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, and J. Verdu, “Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 49, no. 1, pp. 91–97, 1995.

[324] J. G. Fatou and L. Mandelkern, “The Effect of Molecular Weight on the Melting Temperature and Fusion of Polyethylene 1,” *J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 417–428, 1965.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[325] P. J. Sánchez-Soto, J. M. Ginés, M. J. Arias, C. Novák, and A. Ruiz-Conde, "Effect of molecular mass on the melting temperature, enthalpy and entropy of hydroxy-terminated PEO," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 67, no. 1, pp. 189–197, 2002.

[326] L. T. Lee and C. T. Yang, "Investigations on green blends comprising biodegradable polymer and ionic liquid," *Polymers (Basel).*, vol. 8, no. 12, 2016.

[327] J. L. Espartero, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, and M. Vert, "NMR Analysis of Low Molecular Weight Poly (lactic acid) s," vol. 9297, no. 95, pp. 3535–3539, 1996.

[328] P. Engel, R. Mladenov, H. Wulfhorst, G. Jäger, and A. C. Spiess, "Point by point analysis: How ionic liquid affects the enzymatic hydrolysis of native and modified cellulose," *Green Chem.*, vol. 12, no. 11, pp. 1959–1966, 2010.

[329] S. H. Lee, S. H. Ha, S. B. Lee, and Y. M. Koo, "Adverse effect of chloride impurities on lipase-catalyzed transesterifications in ionic liquids," *Biotechnol. Lett.*, vol. 28, no. 17, pp. 1335–1339, 2006.

[330] R. M. Wahlström and A. Suurnäkki, "Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic polysaccharides in the presence of ionic liquids," *Green Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 694–714, 2015.

[331] E. Durand, J. Lecomte, B. Baréa, E. Dubreucq, R. Lortie, and P. Villeneuve, "Evaluation of deep eutectic solvent-water binary mixtures for lipase-catalyzed lipophilization of phenolic acids," *Green Chem.*, vol. 15, no. 8, pp. 2275–2282, 2013.

[332] T. Gaillard, M. George, E. Gastaldi, F. Nallet, and P. Fabre, "An experimental and theoretical study of the erosion of semi-crystalline polymers and the subsequent generation of microparticles," *Soft Matter*, vol. 15, no. 41, pp. 8302–8312, 2019.

[333] E. Melro, L. Alves, F. E. Antunes, and B. Medronho, "A brief overview on lignin dissolution," *J. Mol. Liq.*, vol. 265, pp. 578–584, 2018.

[334] C. Fernández-Costas, S. Gouveia, M. A. Sanromán, and D. Moldes, "Structural characterization of Kraft lignins from different spent cooking liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy," *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, pp. 156–166, 2014.

[335] C. Y. Tham, Z. A. Abdul Hamid, Z. Ahmad, and H. Ismail, "Surface modification of poly (lactic acid) (PLA) via alkaline hydrolysis degradation," *Adv. Mater. Res.*, vol. 970, pp. 324–327, 2014.

[336] E. J. Rodriguez, B. Marcos, and M. A. Huneault, "Hydrolysis of polylactide in aqueous media," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, no. 44, pp. 1–11, 2016.

[337] S. J. De Jong, E. R. Arias, D. T. S. Rijkers, C. F. Van Nostrum, J. J. Kettenes-Van Den Bosch, and W. E. Hennink, "New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): Participation of the alcohol terminus," *Polymer (Guildf).*, vol. 42, no. 7, pp. 2795–2802, 2001.

[338] H. Abe, I. Matsubara, Y. Doi, and I. Matsubara, "Physical Properties and Enzymatic Degradability of Polymer Blends of Bacterial Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] and Poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] Stereoisomers," *Macromolecules*, vol. 28, no. 4, pp. 844–853, 1995.

[339] M. Salomez *et al.*, "A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 167, pp. 102–113, 2019.

[340] C. W. Lee, Y. Kimura, and J.-D. Chung, "Mechanism of Enzymatic Degradation of Poly (butylene succinate)," *Macromol. Res.*, vol. 16, no. 7, pp. 651–658, 2008.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

[341] E. Marten, R. J. Müller, and W. D. Deckwer, “Studies on the enzymatic hydrolysis of polyesters. II. Aliphatic-aromatic copolyesters,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 88, no. 3, pp. 371–381, 2005.

[342] K. -E Jaeger, S. Ransac, B. W. Dijkstra, C. Colson, M. van Heuvel, and O. et, “Bacterial lipases,” *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 29–63, 1994.

[343] P. C. Weber and F. R. Salemme, “Applications of calorimetric methods to drug discovery and the study of protein interactions,” *Curr. Opin. Struct. Biol.*, vol. 13, no. 1, pp. 115–121, 2003.

[344] P. Draczkowski, A. Tomaszuk, P. Halczuk, M. Strzemski, D. Matosiuk, and K. Jozwiak, “Determination of affinity and efficacy of acetylcholinesterase inhibitors using isothermal titration calorimetry,” *Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj.*, vol. 1860, no. 5, pp. 967–974, 2016.

[345] D. Liu, Z. Qi, Y. Zhang, J. Xu, and B. Guo, “Poly(butylene succinate) (PBS)/ionic liquid plasticized starch blends: Preparation, characterization, and properties,” *Starch/Staerke*, vol. 67, no. 9–10, pp. 802–809, 2015.

[346] AFNOR, “NF T 51-800 - Plastiques - Spécifications pour les plastiques aptes au compostage domesique.” 2015.

[347] F. Khalil, S. Galland, A. Cottaz, C. Joly, and P. Degraeve, “Polybutylene succinate adipate / starch blends : A morphological study for the design of controlled release films,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 108, pp. 272–280, 2014.

[348] G. H. Yew, A. M. Mohd Yusof, Z. A. Mohd Ishak, and U. S. Ishiaku, “Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 90, no. 3, pp. 488–500, 2005.

[349] T. Iwata, Y. Doi, K. Kasuya, and Y. Inoue, “Visualization of Enzymatic Degradation of Poly[(R)-3-hydroxybutyrate] Single Crystals by an Extracellular PHB Depolymerase †,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 4, pp. 833–839, 1997.

[350] K. Yamashita, Y. Kikkawa, K. Kurokawa, and Y. Doi, “Enzymatic degradation of poly(L-lactide) film by proteinase K: Quartz crystal microbalance and atomic force microscopy study,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 2, pp. 850–857, 2005.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

Annexes

1 ANNEXE A : MISE EN PLACE DES ESSAIS D'HYDROLYSE ENZYMATIQUE

Lors de la mise en place des protocoles de dégradation enzymatiques, des essais d'optimisation ont été réalisés afin de comprendre les facteurs (liés au milieu ou liés aux caractéristiques du matériau) influant sur la dégradabilité enzymatique des polymères étudiés.

1.1 LIPASE DE PSEUDOMONAS CEPACIA

1.1.1 Spécificité et température d'essai

Les résultats de dégradation enzymatique du PBS et PLA seuls, par la lipase de *Ps. cepacia*, à 50°C et 60°C sont présentés en Figure 173. A 50°C, la lipase dégrade le PBS (environ 70% de perte de masse), mais pas le PLA. Etant donné qu'à cette température, le PLA est à l'état vitreux alors que le PBS est à l'état caoutchoutique. L'expérience est réalisée à nouveau à 60°C, afin de se rapprocher de la Tg du PLA et ainsi améliorer l'accessibilité du PLA aux enzymes. A nouveau, aucune dégradation n'est constatée sur le PLA, confirmant ainsi la **spécificité de la lipase de *Pseudomonas cepacia* au PBS**. Après 4 jours d'incubation à 60°C, les échantillons de PBS n'ont pas pu être récupérés. Les données COT indiquent qu'environ 90% de la masse initiale de PBS a été solubilisée au cours de l'essai, ce qui représente 20% de plus qu'à 50°C. Ainsi, la **dégradation enzymatique du PBS par la lipase de *Ps. cepacia* est plus efficace à 60°C qu'à 50°C**. La température de 50°C est toutefois sélectionnée car elle permet une récupération des échantillons de PBS en fin d'expérience, qui peuvent être ensuite caractérisés. Les valeurs de pertes de masse et de carbone total en solution sont cohérentes.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

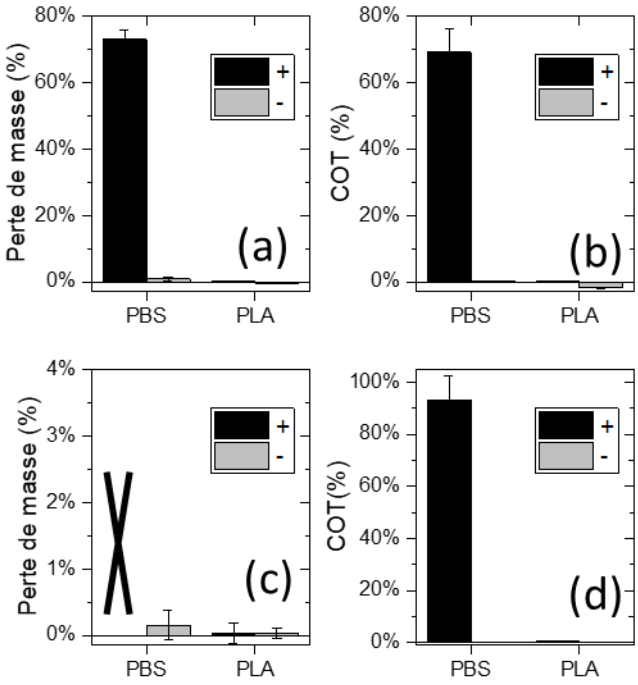


Figure 173 : Perte de masse et carbone organique total (COT) en solution de PBS et PLA après 4 jours dans une solution tampon phosphate à pH 6, 50°C (a, b), et 60 °C (c, d), en présence (+) ou non (-) de lipase de Pseudomonas cepacia (0,9 mg/mL).

1.1.2 Influence de la masse molaire moyenne initiale

Afin d'étudier l'influence de la masse molaire initiale, des films de PBS sont pressés à 200°C durant 30 secondes, 3 minutes et 5 minutes, dans le but d'obtenir des échantillons ayant des masses molaires moyennes différentes. Les mesures effectuées en SEC (Figure 174) montrent que la masse molaire augmente avec le temps de pressage, ce qui met à nouveau en évidence un phénomène de polymérisation et/ou ramification du PBS à l'état fondu.

Les résultats présentés en Figure 175 montrent que la **masse molaire initiale du PBS a peu d'influence sur l'efficacité de l'hydrolyse enzymatique.** Dans la littérature, il a été observé de la même manière pour la dégradation de P(3HB) par une dépolymérase extraite de *Pseudomonas stutzeri,* que la vitesse d'hydrolyse enzymatique ne dépend pas de la masse molaire des échantillons [349].

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

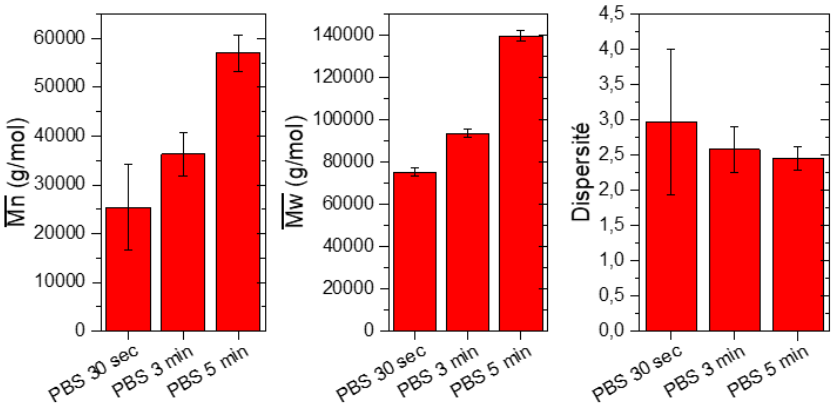


Figure 174 : Masses molaires moyennes en nombre $\overline{M_n}$, en masse $\overline{M_w}$ et dispersité d'échantillons de PBS, déterminées en SEC ($CHCl_3$).

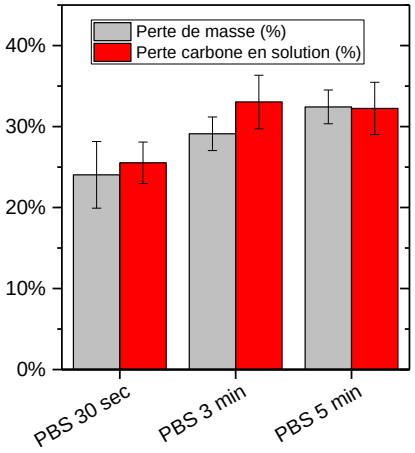


Figure 175 : Perte de masse et carbone organique total (COT) en solution de PBS pressés pendant 30sec, 3 min et 5 min, après 4 jours dans une solution tampon phosphate à pH 6, 50°C, en présence de lipase de Ps. cepacia.

1.1.3 Influence de la cristallinité

Afin d'obtenir des échantillons ayant des taux de cristallinité différents, des films de PBS ont subi un traitement de recuit à 70°C, durant 24h et 48h. Les taux de cristallinité initiaux sont indiqués en Tableau 52.

Echantillon	Degré de cristallinité (%)
PBS	65,4
PBS 24h	75,9
PBS 48h	81,8

Tableau 52 : Taux de cristallinité du PBS avec et sans traitement thermique, déterminés en DSC (rampe de 10°C/min, atmosphère inerte), et masses molaires moyennes en nombre initiales déterminées en RMN du proton.

Après dégradation enzymatique par la lipase de *Ps. cepacia* durant 4 jours à 50°C (voir résultats illustrés par la Figure 176), les échantillons ayant le degré de cristallinité le plus faible au départ ont des pertes de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

masse d'environ 27%, alors que les échantillons recuits 24h et 48h, plus cristallins, se dégradent moins (17% et 16% de perte de masse respectivement).

Les clichés MEB acquis après essais (Figure 177) montrent que le PBS après 4 jours dans une solution tampon, sans enzyme, présente une surface lisse (Figure 177a), malgré la présence de résidus minéraux issus de la solution tampon. La surface du PBS non traité, après dégradation enzymatique, est creusée et les cristallites sont observables (Figure 177b). Le PBS recuit (Figure 177c) présente une surface moins creusée après dégradation enzymatique, ce qui est cohérent avec la perte de masse moins importante mesurée précédemment.

Les taux de cristallinité avant et après expérience ont été mesurés en DSC (Figure 179), et montre que le PBS cristallise à 50°C au bout de 4 jours, même sans présence d'enzyme, jusqu'à atteindre environ 80% de taux de cristallinité. En présence d'enzyme, les degrés de cristallinité du PBS atteints sont légèrement supérieurs, ce qui pourrait suggérer une dégradation plus efficace des parties amorphes, mais cette différence n'est pas assez significative pour conclure. De plus, les mécanismes de dégradation enzymatique se déroulant à la surface des échantillons, il est possible que le taux de cristallinité soit peu affecté au cœur des échantillons.

Les mesures de masses molaires après dégradation enzymatique du PBS (Figure 178) montrent que la dégradation enzymatique implique une faible diminution de masse molaire moyenne, causée par des coupures de chaînes. L'hydrolyse enzymatique se déroulant à a surface des échantillons, les masses molaires moyennes des polymères évoluent peu habituellement, sauf en cas de perte de masse très importante [172], [215], [338].

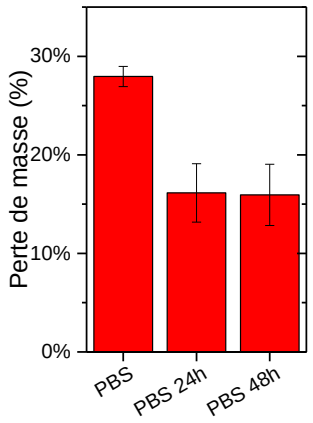


Figure 176 : Perte de masse du PBS ayant subi des traitements de recuit, après 4 jours dans une solution enzymatique de lipase de Ps. cepacia à pH 6, 50°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

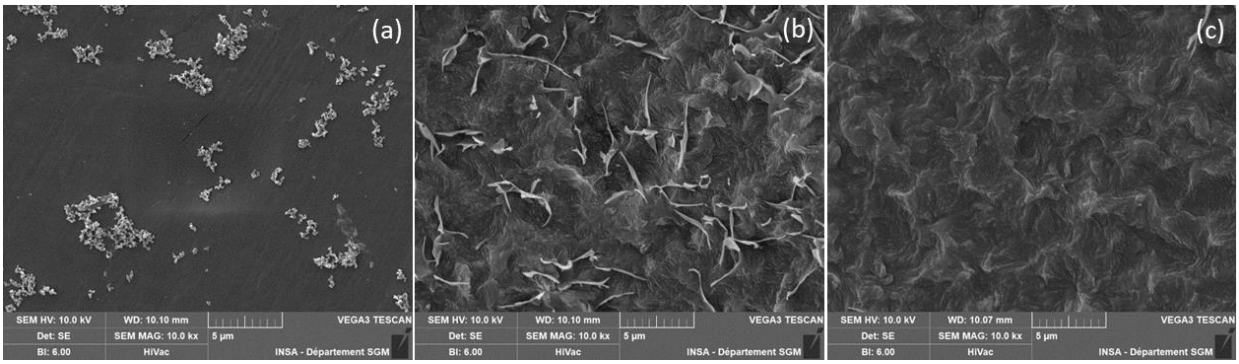


Figure 177 : Clichés MEB de PBS sans traitement thermique, après 4 jours dans une solution à pH 6, 50°C sans enzyme (a), avec lipase de Ps. cepacia (b). Echantillons recuit 24h après dégradation enzymatique dans les mêmes conditions (c).

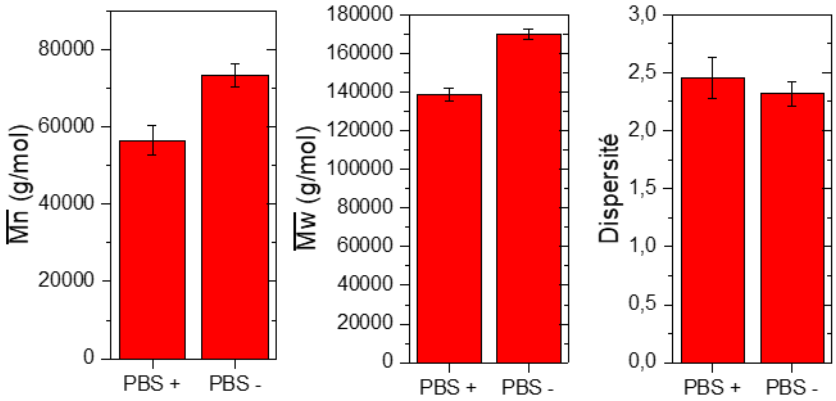


Figure 178 : Masses molaires moyennes en nombre $\overline{M_n}$, en masse $\overline{M_w}$ et dispersité d'échantillons de PBS sans traitement thermique, déterminées en SEC, après 4 jours dans une solution à pH 6, 50°C, avec lipase de Ps. cepacia (+) et sans (-).

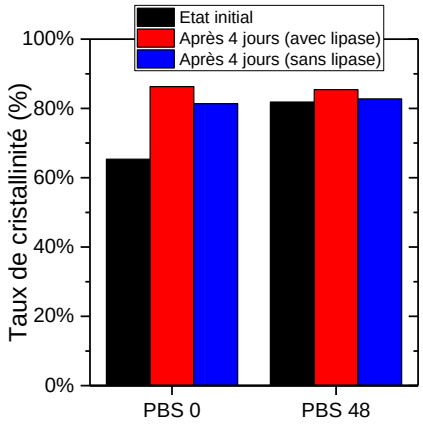


Figure 179 : Taux de cristallinité du PBS (sans traitement et après 48h à 70°C), à l'état initial, après 4 jours dans une solution à 50°C, pH 6 avec et sans lipase de Ps. cepacia.

1.1.4 Conclusions

Les conclusions de l'étude préliminaire sur la lipase de *Ps. cepacia* sont les suivantes :

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

- La lipase de *Ps. cepacia* dégrade le PBS mais pas le PLA.
- La dégradation est favorisée par une température plus élevée.
- La **masse molaire initiale du PBS a peu d'influence** sur les résultats de dégradation enzymatique.
- Le **PBS est d'autant plus dégradé que son degré de cristallinité initial est faible**.
- Pour autant, la dégradation enzymatique n'induit **pas d'augmentation du degré de cristallinité** significative (dans le volume de l'échantillon).
- La dégradation enzymatique cause une faible diminution de masse molaire moyenne.

1.2 PROTÉINASE K DE TRITIRACHIUM ALBUM

1.2.1 Spécificité

L'hydrolyse enzymatique de films de PBS et de PLA par la protéinase K a été étudiée dans une solution tampon phosphate (pH 8), à 37°C, durant 4 jours. Les mesures de perte de masse et de la concentration de carbone en solution sont présentées en Figure 180. La PLA subit une perte de masse de 10% en présence de l'enzyme. Le PBS subit peu de dégradation. La **protéinase K dégrade spécifiquement le PLA**.

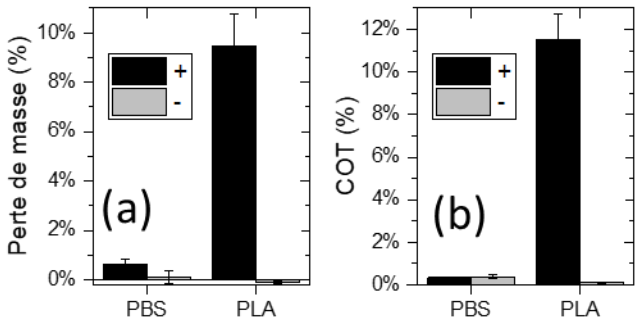


Figure 180 : Perte de masse (a) et pourcentage de carbone total en solution (TOC) (b) d'échantillons de PBS et de PLA, avec (+) et sans (-) présence de protéinase K, à pH 8, durant 4 jours, à 37°C.

1.2.2 Influence du degré de cristallinité

Afin d'étudier l'influence de la cristallinité, des films PLA présentant un très faible degré de cristallinité à l'état initial subissent une étape de recuit à 70°C durant 24h et 48h. Le degré de cristallinité, mesuré en DSC, atteint 54% pour les deux temps de recuit (Tableau 53). Les masses molaires moyennes en nombre (mesurées en RMN du proton), de ces échantillons sont proches. Le PLA sans traitement thermique et le PLA traité 24h ont été sujets à des essais de dégradation enzymatique par la protéinase K à 37°C. Au vu des résultats précédents avec la protéinase K, montrant des pertes de masse peu élevées, il a été choisi d'augmenter le temps de l'expérience (17 jours), afin de mieux observer les différences de comportement entre les échantillons. Les pertes de masse (Figure 181) montrent que le PLA principalement amorphe est plus facilement dégradé par l'enzyme (38% de perte de masse) que le PLA semi-cristallin (environ 10% de de perte de masse).

Les clichés MEB de la surface des échantillons (Figure 182) montrent un profil de dégradation à deux échelles : à faible grossissement, des cratères d'environ 20 µm de diamètre sont observables. A plus petite échelle, de nombreux creux (~1 µm) sont observés et semblent indiquer une structure creuse sous la surface de l'échantillon. Les travaux de Yamashita et al. ont permis de montrer que l'adsorption de

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

protéinase K est le résultat d'interactions hydrophobes irréversibles, malgré l'absence de domaine de fixation et que les enzymes, une fois adsorbées, se déplacent en surface, catalysant l'hydrolyse et formant des creux [350], ce qui est cohérent avec les morphologies de surface observées sur nos échantillons. La formation d'une structure poreuse en surface, avec une augmentation de la rugosité, est également constatée par Gaillard et al. Ces derniers suggèrent que lors de l'hydrolyse enzymatique du PLA, les parties amorphes situées en surface sont préférentiellement dégradées, puis que les sphérolites, qui ne sont plus « liés » par les parties amorphes, se désolidarisent de la surface des échantillons [332].

Les mesures de masses molaires moyennes en SEC après dégradation enzymatique montrent que les échantillons en contact avec la protéinase K ont des masses molaires plus faibles que les témoins sans enzymes (Figure 183). Ce résultat est inattendu car la dégradation enzymatique par la protéinase K se déroulant en surface, elle devrait avoir peu d'effet sur la masse molaire globale du PLA [241]. Cependant, les échantillons étant de faible épaisseur (environ 0,2 mm), il est possible que le chœur des échantillons ait été « atteint » également, ce qui semble être corroboré par la structure « creuse » de la surface observée au MEB.

Tableau 53 : Taux de cristallinité du PLA avec et sans traitement thermique, déterminés en DSC (rampe de 10°C/min, atmosphère inerte), et masses molaires moyennes en nombre initiales déterminées en RMN du proton.

Echantillons	Pourcentage de cristallinité (%)	$\overline{M_n}$ (kg/mol)
PLA	4,0	33,5 ± 3,1
PLA 24h	53,9	25,4 ± 2,6

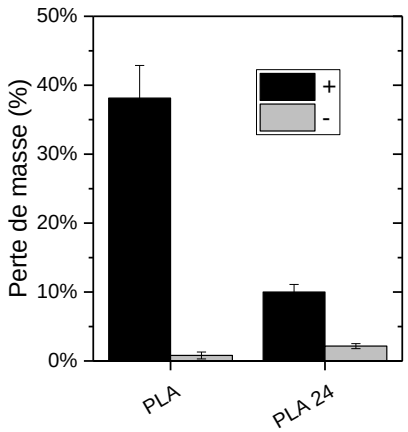


Figure 181 : Perte de masse d'échantillons de PLA après 17 jours dans une solution à pH 8, 37°C, avec (+) et sans (-) protéinase K.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

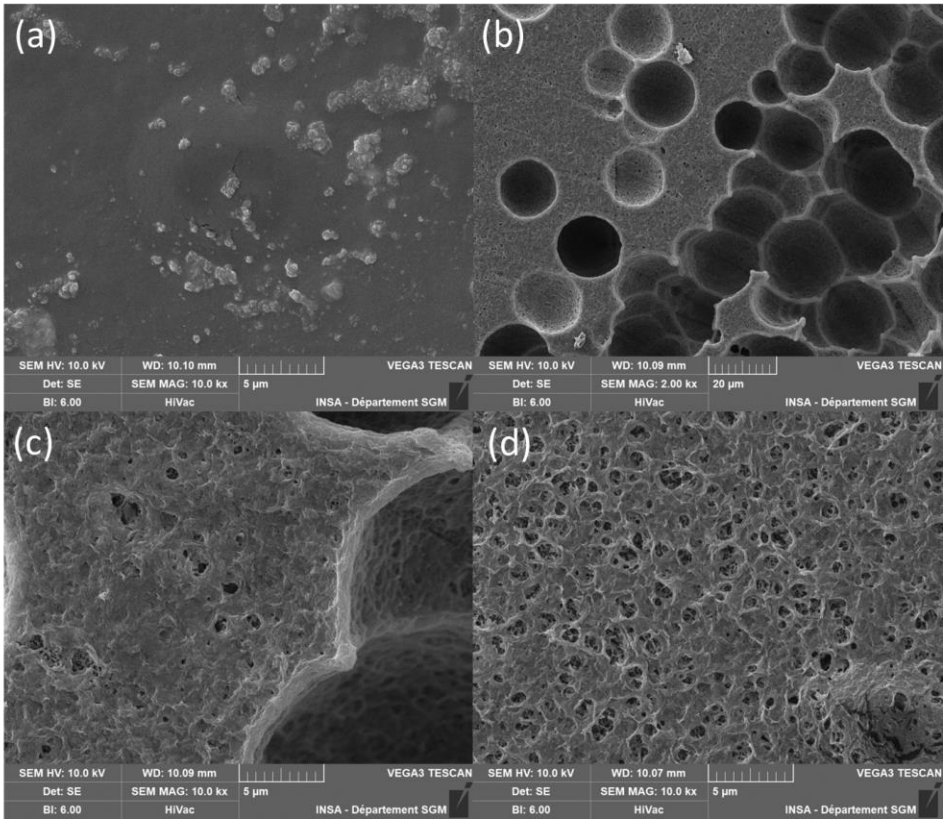


Figure 182 : Clichés MEB d'échantillons de PLA n'ayant pas subi de traitement thermique, après 17 jours à 37°C, pH 8 dans une solution sans (a), et avec protéinase K, 0,2 mg/mL (b, c et d).

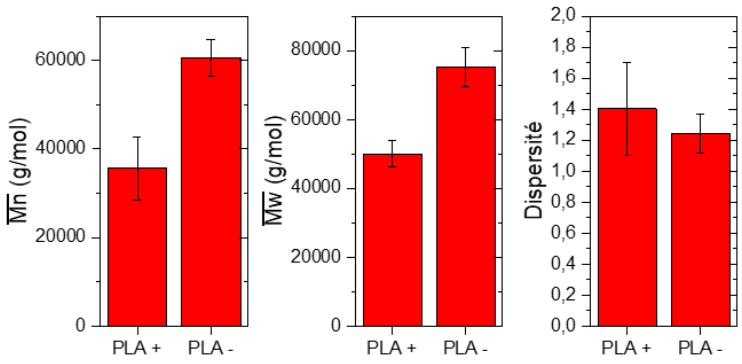


Figure 183 : Masses molaires moyennes en nombre $\overline{M_n}$, en masse $\overline{M_w}$ et dispersité d'échantillons de PLA sans traitement thermique, déterminées en SEC ($CHCl_3$) après 17 jours dans une solution à pH 8, 37°C, avec protéinase K (+) ou sans (-).

1.2.3 Concentration en enzyme

En raison des faibles pertes de masse obtenues, en comparaison des résultats pouvant être trouvés dans la littérature [100], [149], [174], [238], [254]–[256], l'influence de la concentration de l'enzyme est étudiée. Le but est de savoir si la concentration de travail est trop faible, ou bien si au contraire le seuil de concentration maximal où la vitesse d'hydrolyse ne varie pas est atteint, soit 100 µg/mL dans les conditions de Yamashita et al. (2005) [350]. Les pertes de masse sont plus importantes lorsque la concentration en enzyme augmente, ce qui indique que le seuil n'est pas atteint dans notre cas (voir Figure 184).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

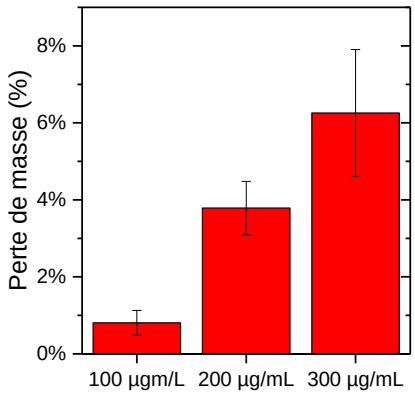


Figure 184 : Pertes de masse d'échantillons de PLA, après dégradation enzymatique de 4 jours à 37°C, pH 8, par la protéinase K à différentes concentrations.

1.2.4 Conclusions

Les conclusions de l'étude préliminaire sur la protéinase K de *Tritirachium album* sont les suivantes :

- La protéinase K dégrade spécifiquement le PLA ;
- Son efficacité n'est pas diminuée lorsque la solution tampon Tris/HCl, communément utilisée dans la littérature, est remplacée par une solution tampon phosphate ;
- Son efficacité est meilleure lorsque la concentration en enzyme est plus élevée (dans la fourchette de concentrations étudiée) ;
- Le PLA principalement amorphe subit une dégradation plus importante que le PLA semi-cristallin ;
- L'hydrolyse enzymatique induit une diminution de la masse molaire sur des films, ce qui est inattendu, car l'hydrolyse enzymatique étant un phénomène de surface, la masse malaire moyenne est habituellement peu impactée [241].

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2 ANNEXE B : CLICHÉS MEB

2.1 SÉRIES PBS (CHAPITRE 3)

2.1.1 Surface d'échantillons de formulations modèles après hydrolyse basique

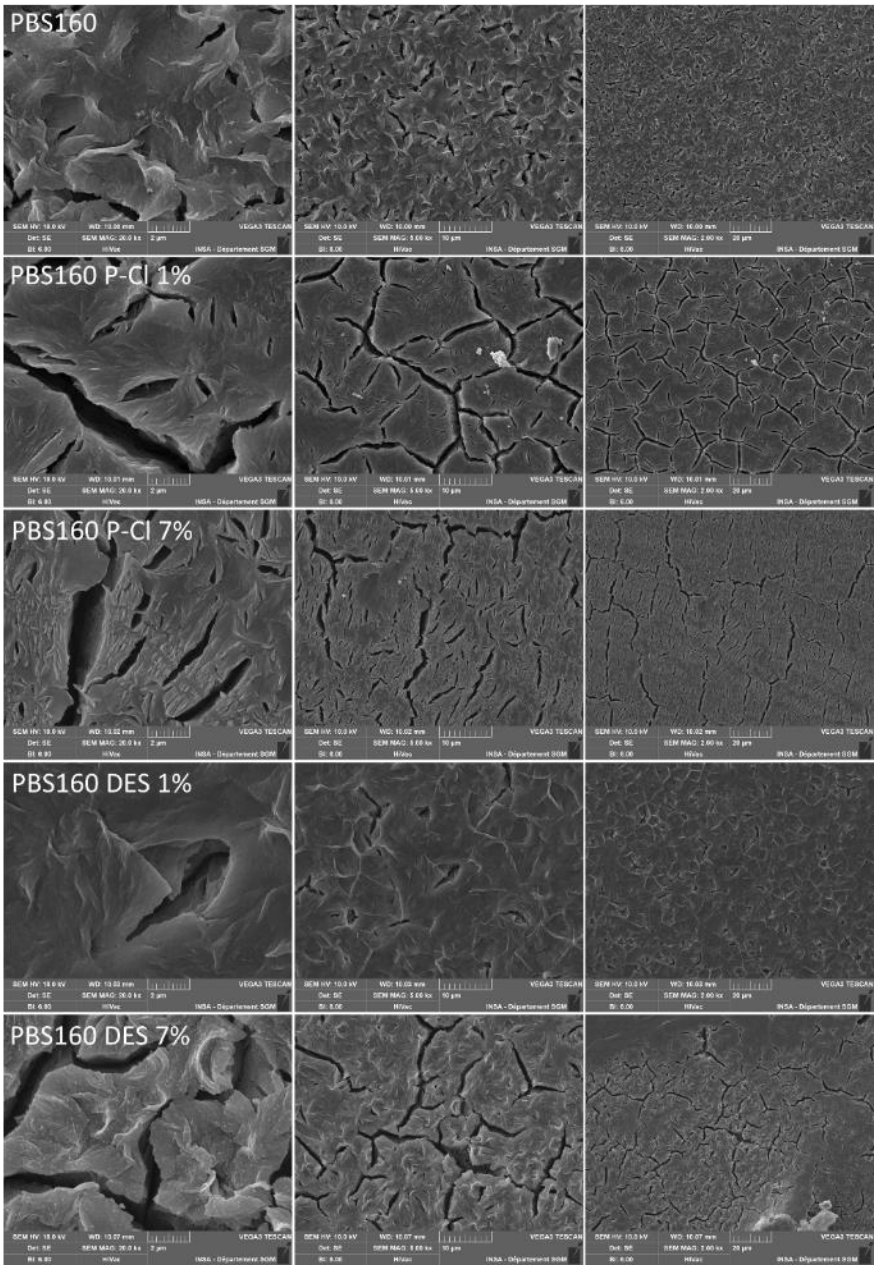


Figure 185 : Surfaces de films de PBS160 avec P-Cl et DES, observées au MEB, après 1 semaine d'hydrolyse abiotique en milieu basique, 58°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

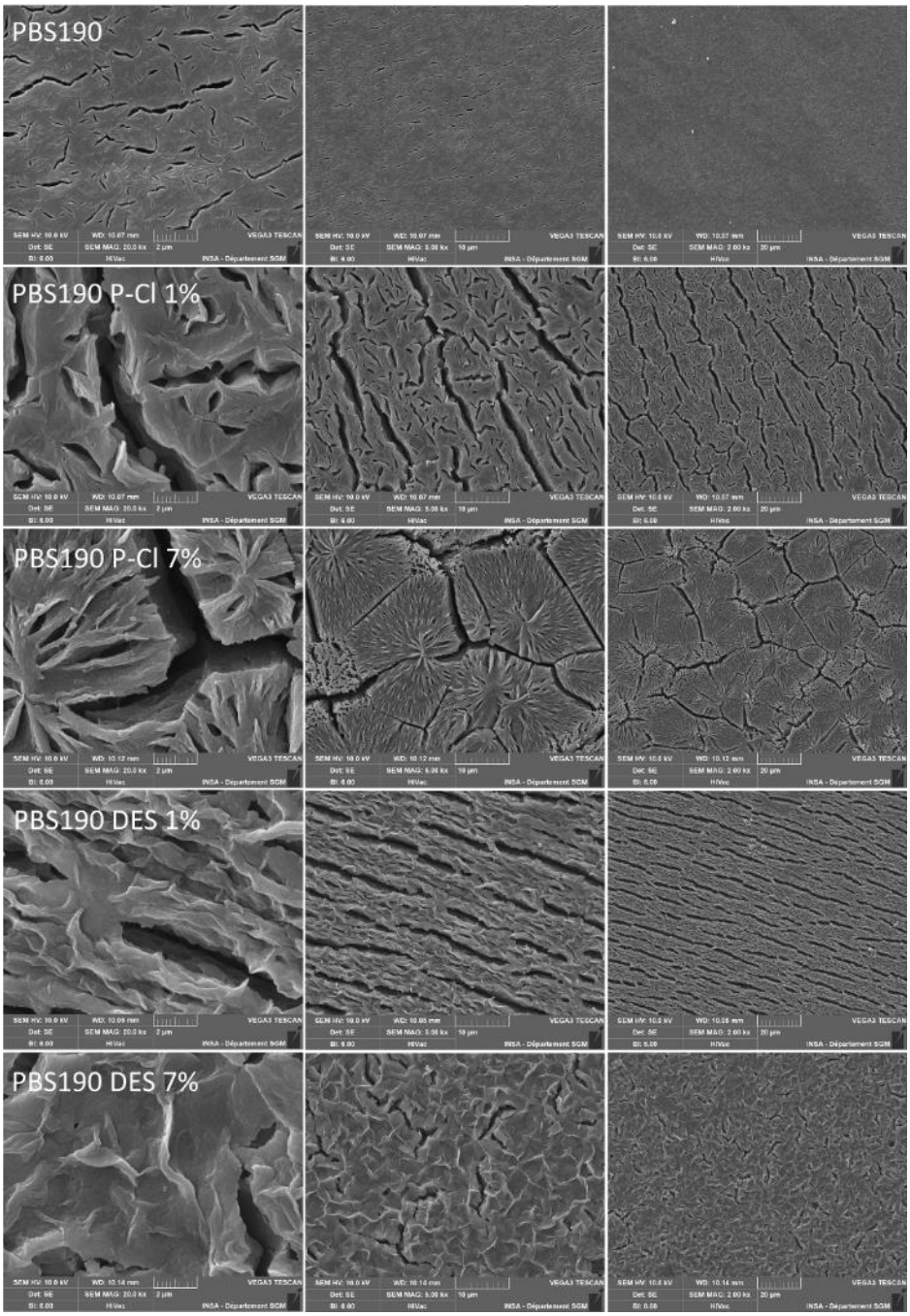


Figure 186 : Surfaces de films de PBS190 avec P-Cl et DES, observées au MEB, après 1 semaine d'hydrolyse abiotique en milieu basique, 58°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

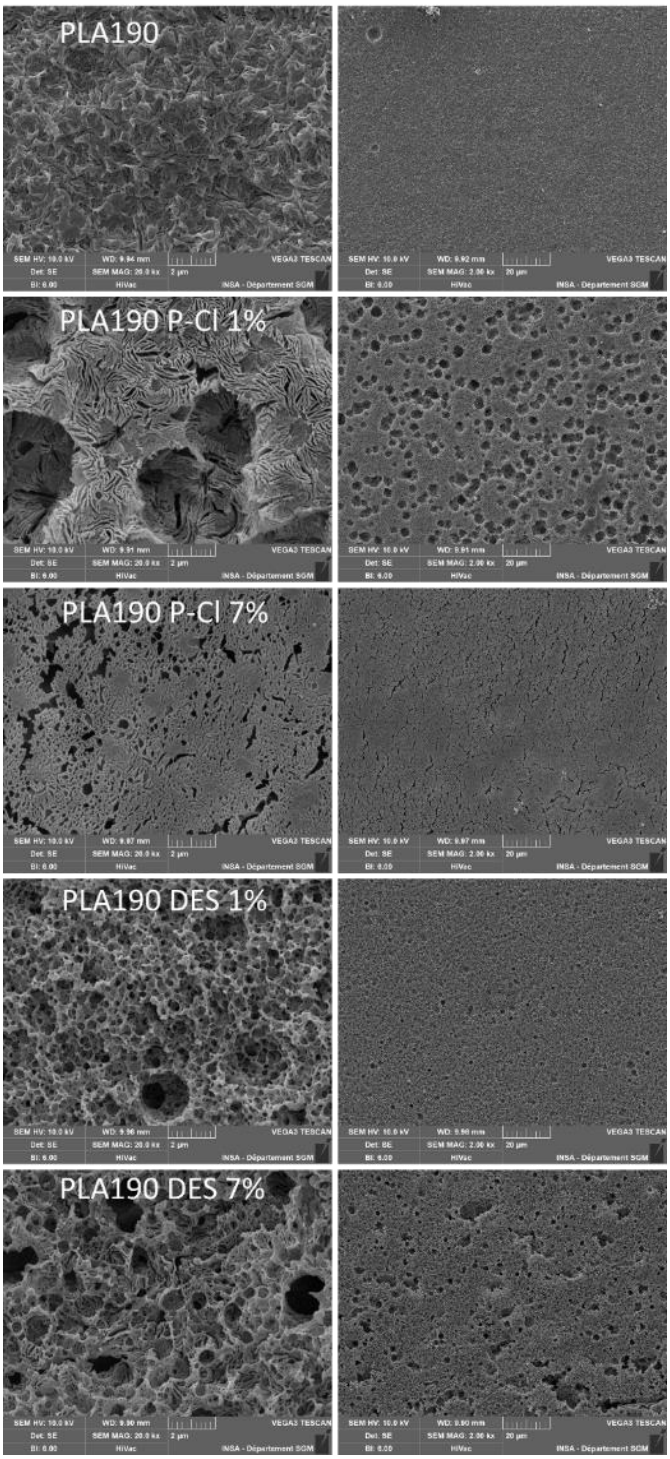


Figure 187 : Surfaces de films de PLA190 avec P-Cl et DES, observées au MEB, après 1 semaine d'hydrolyse abiotique en milieu basique, 58°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.2 Surface de films après enfouissement, série PBS/lign

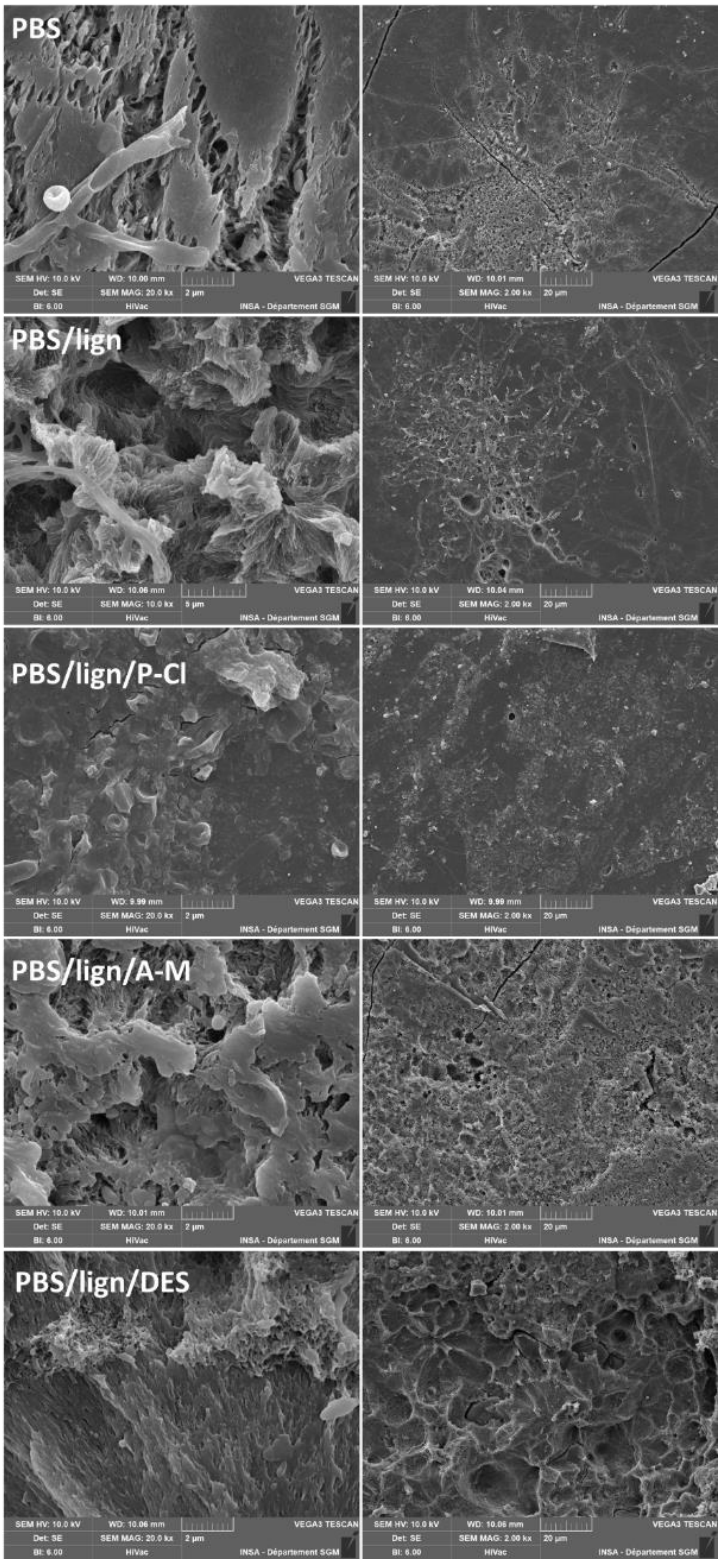


Figure 188 : Surface de films de PBS/lign après 3 mois d'enfouissement dans un compost à température ambiante, après nettoyage.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

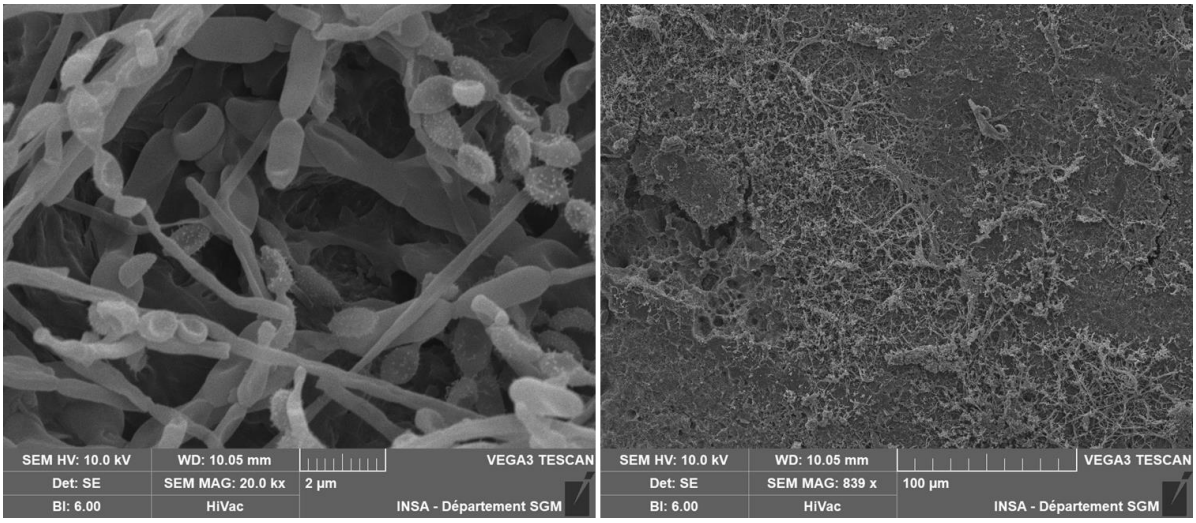


Figure 189 : Biofilm « local » en surface de PBS/lign/DES après 3 mois d'enfouissement dans un compost à température ambiante, après nettoyage.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

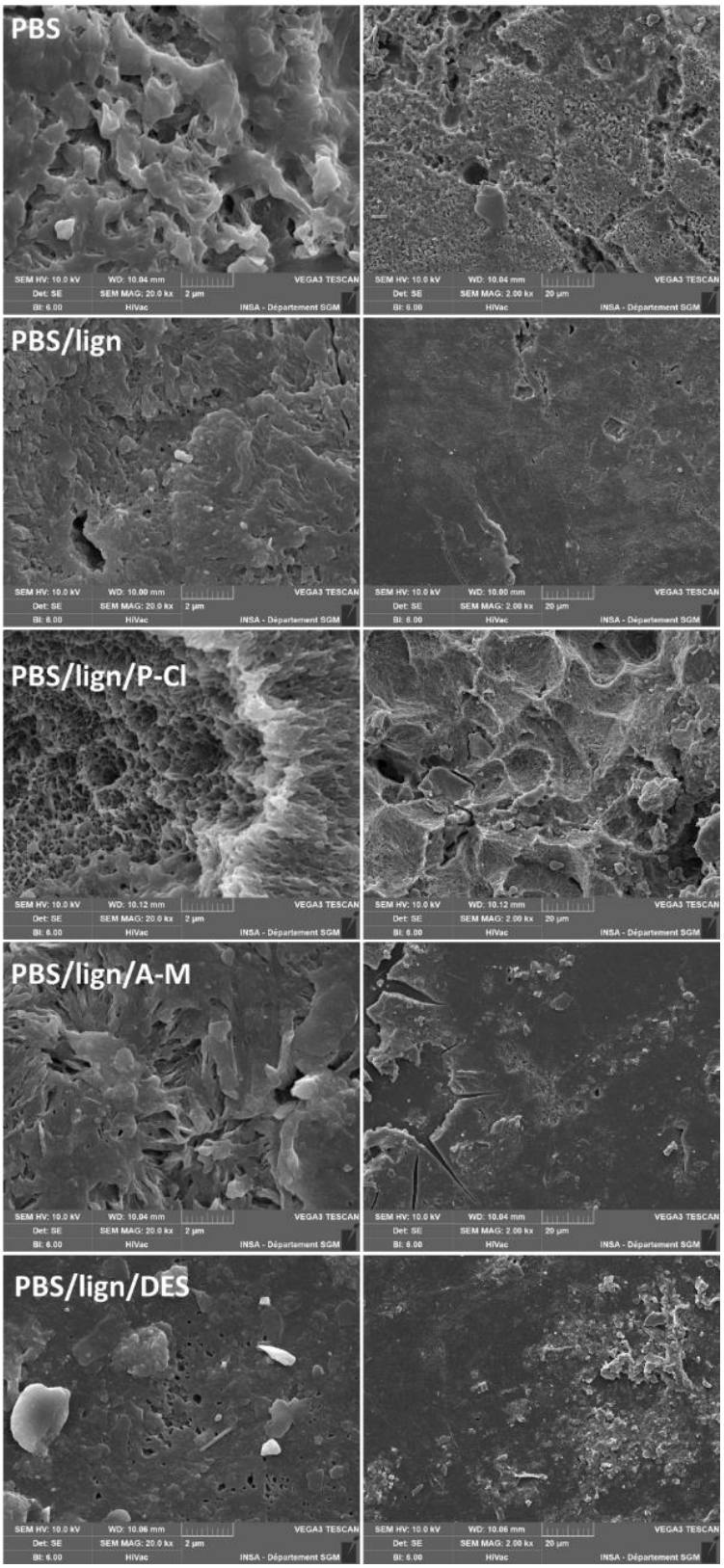
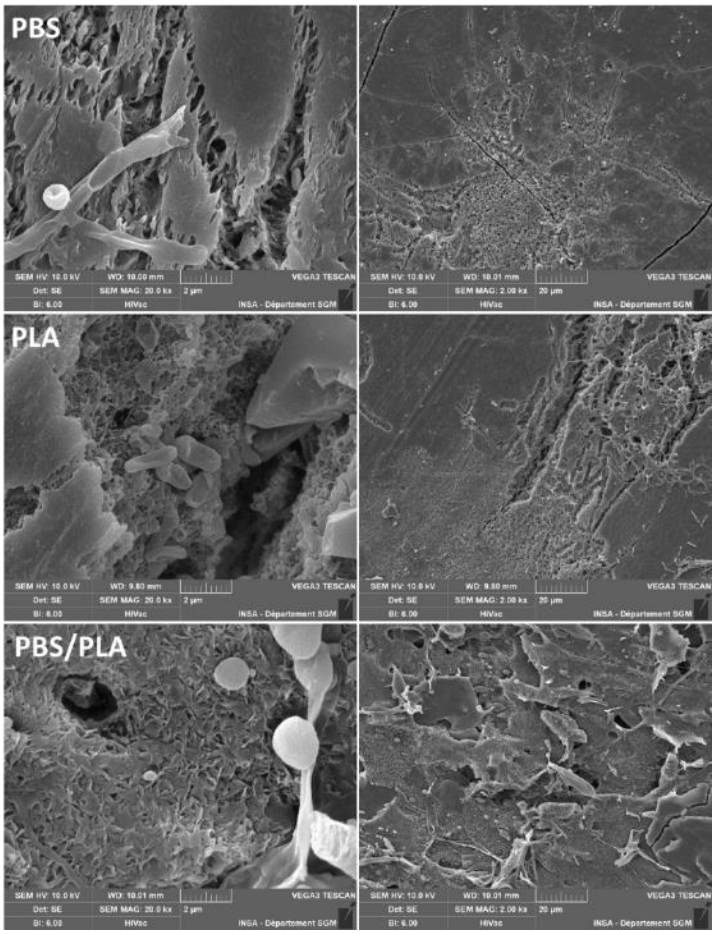


Figure 190 : Surface de films de PBS/lign après 3 mois d'enfouissement dans un sol à température ambiante, après nettoyage.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.3 Surface de films après enfouissement, série PBS/PLA



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

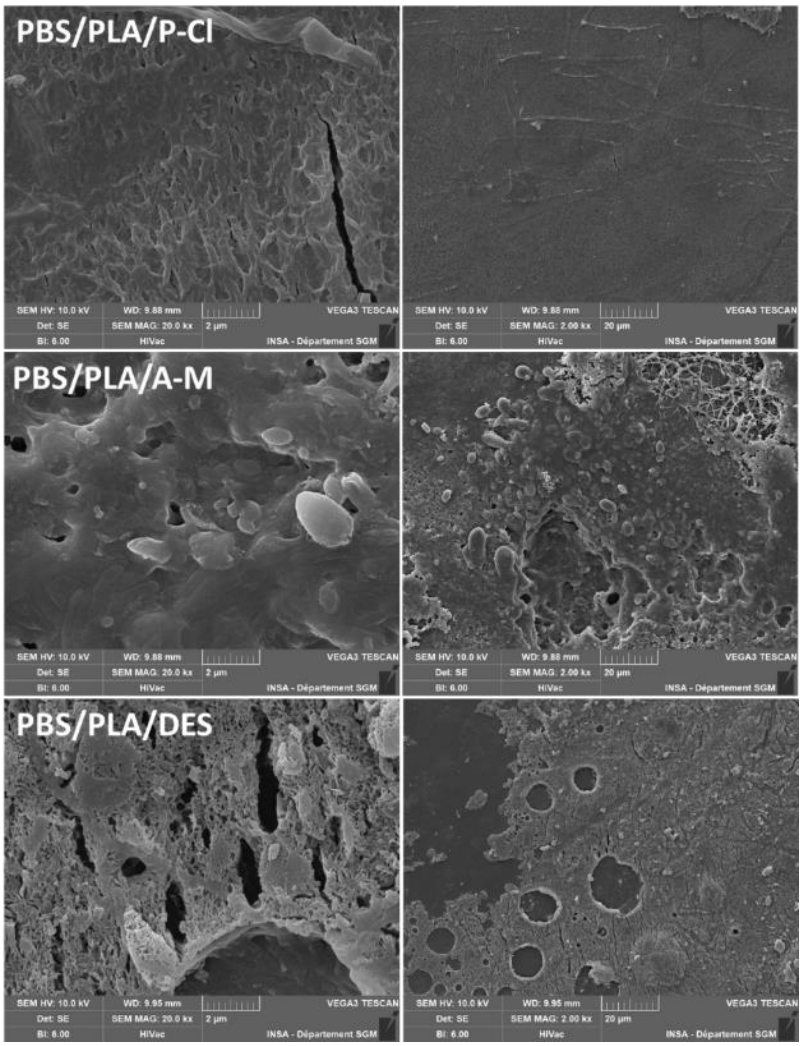
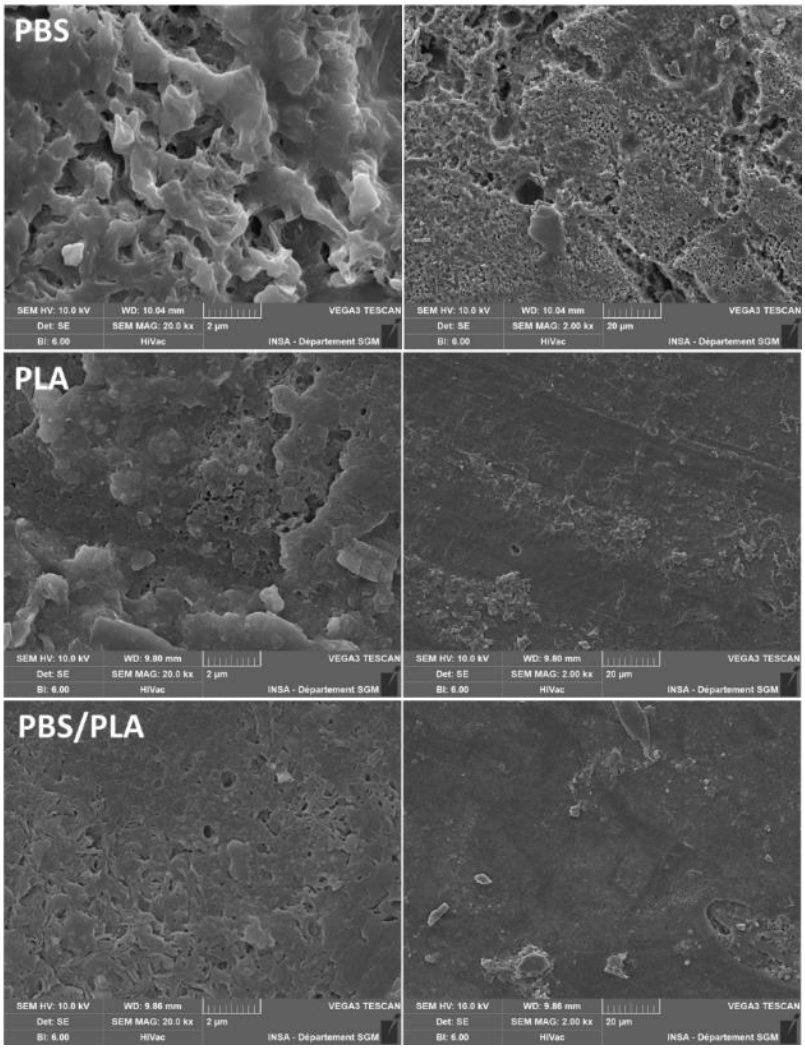


Figure 191 : Surface de films de PBS/PLA après 3 mois d'enfouissement dans un compost à température ambiante, après nettoyage.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

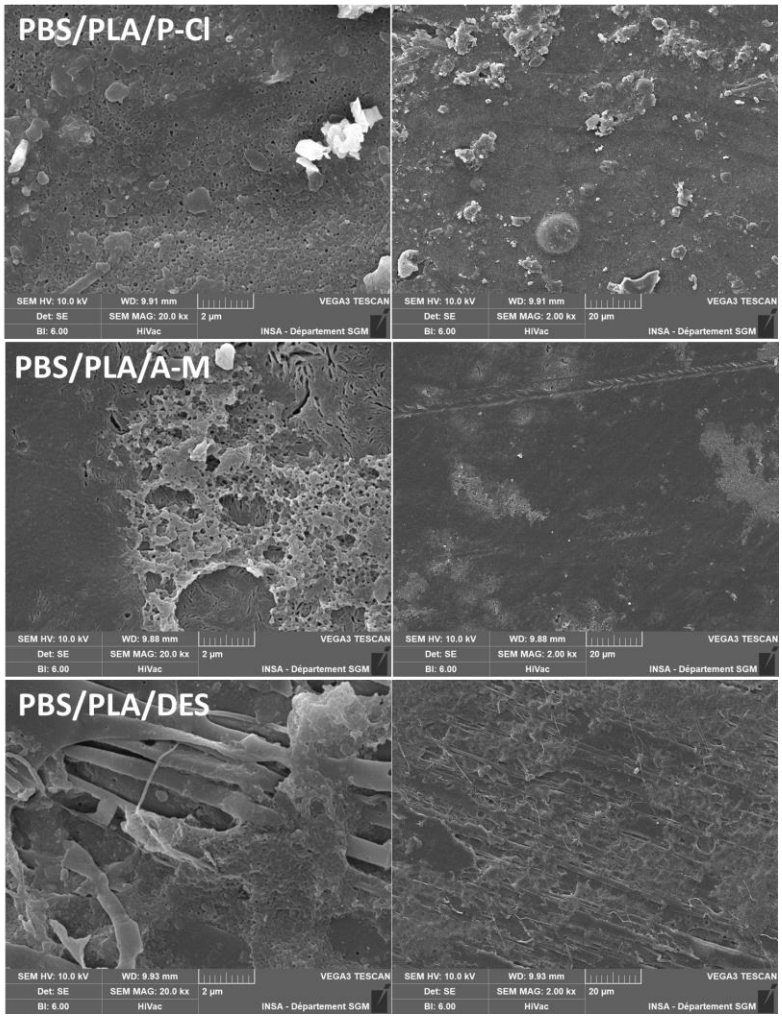


Figure 192 : Surface de films de PBS/PLA après 3 mois d'enfouissement dans un sol à température ambiante, après nettoyage.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

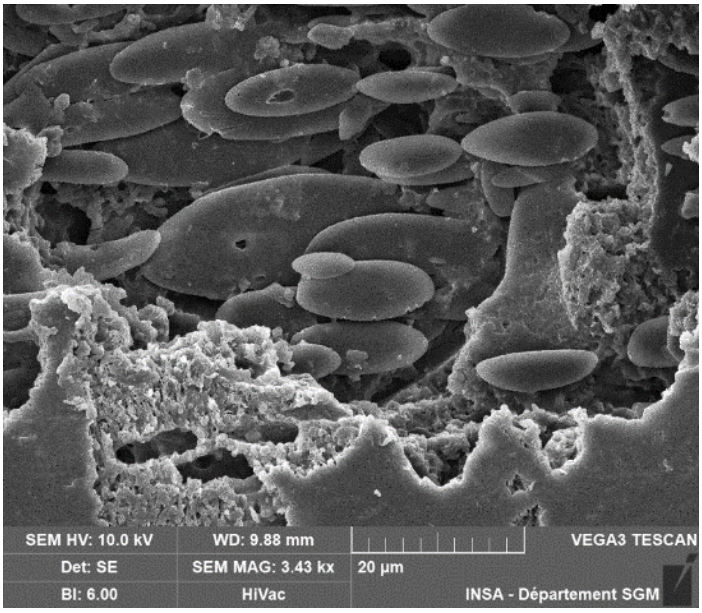


Figure 193 : Surface de PBS/PLA/A-M après 3 mois d'enfouissement dans un sol à température ambiante.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.1.4 Surface de mélanges PBS/PLA après hydrolyse basique

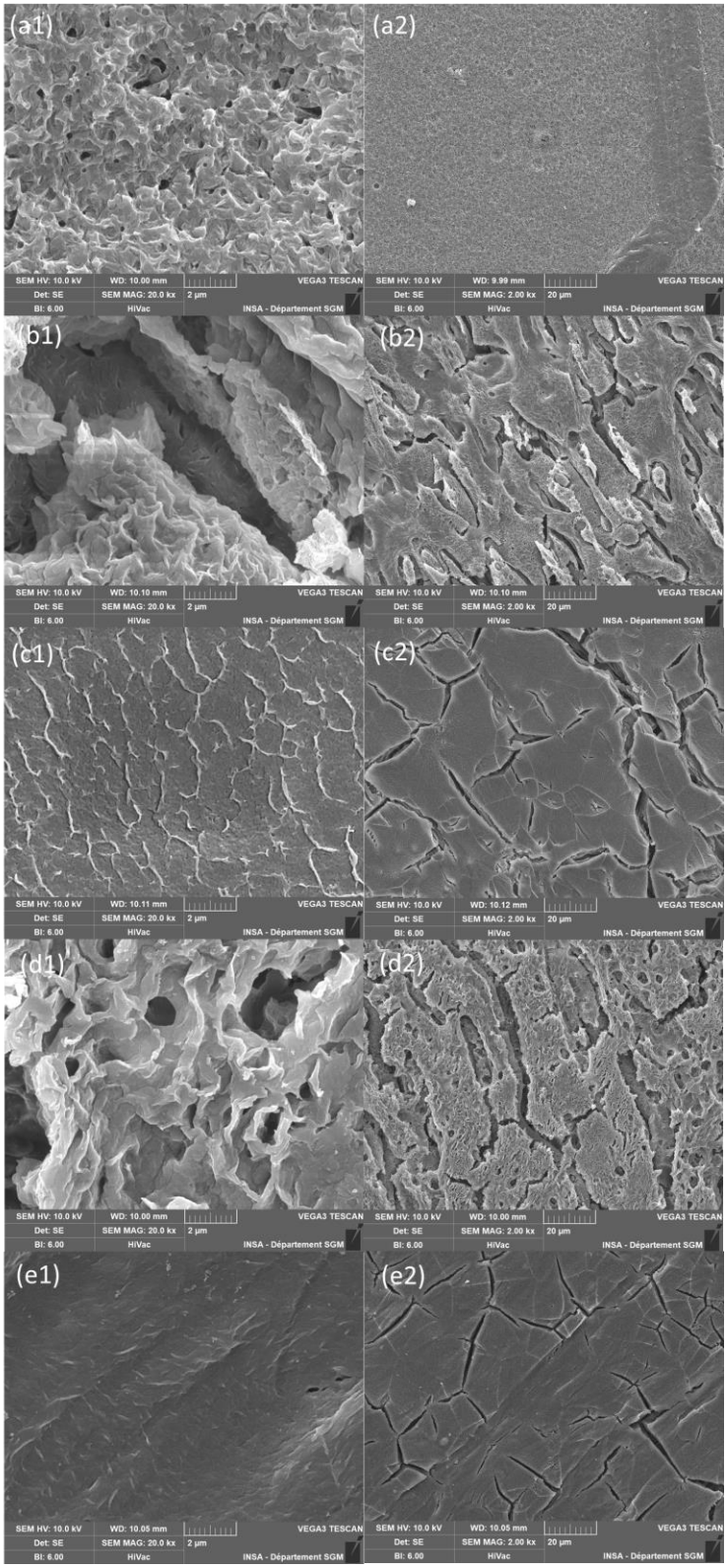


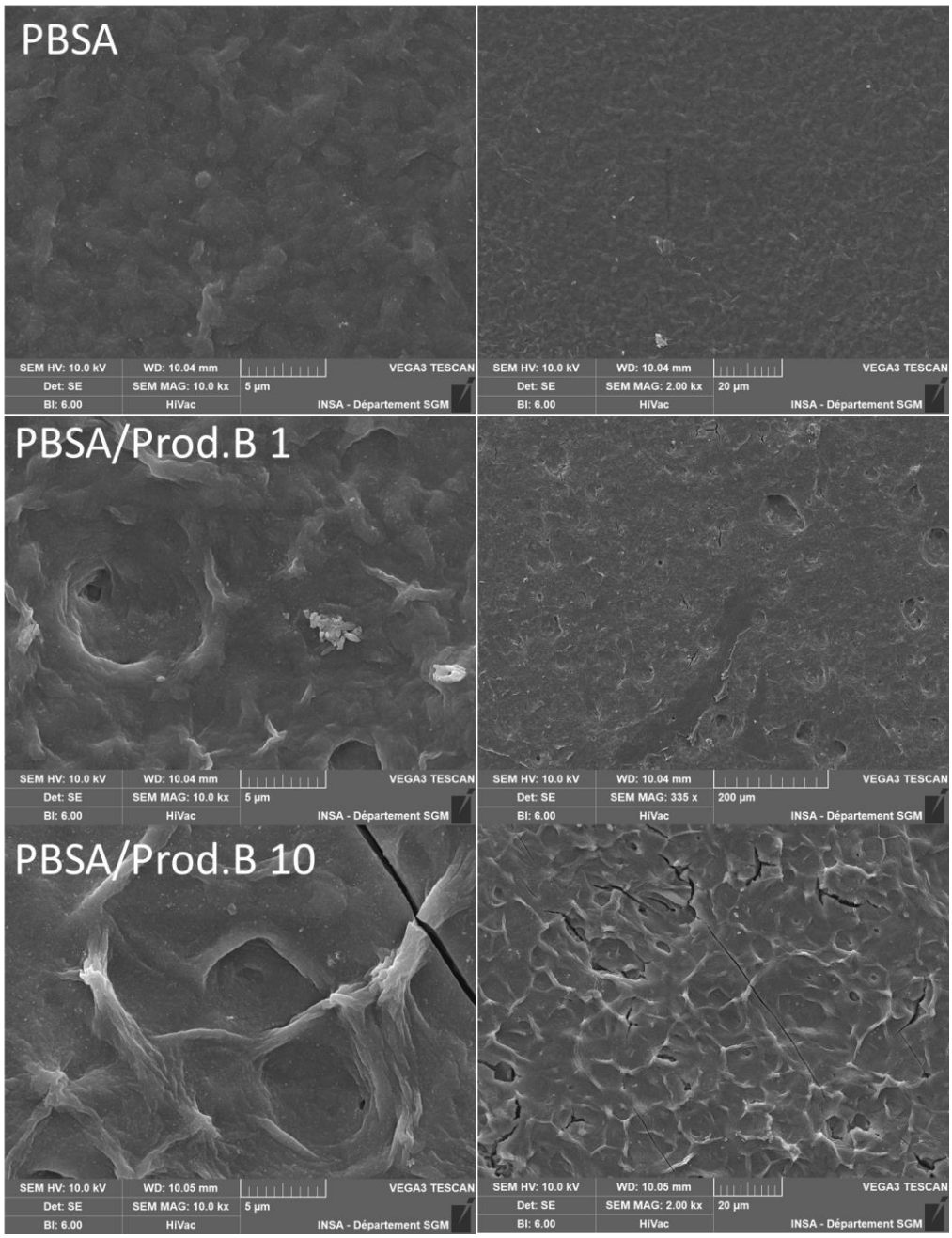
Figure 194 : Observation au MEB de la surface de (a) PLA (b) PBS/PLA (c) PBS/PLA/P-Cl (d) PBS/PLA/A-M (e) PBS/PLA/DES, après 3 mois de dégradation dans une solution de NaOH à 58°C.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2 SÉRIES PBSA (CHAPITRE 4)

2.2.1 Surface formulations modèles après hydrolyse basique



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

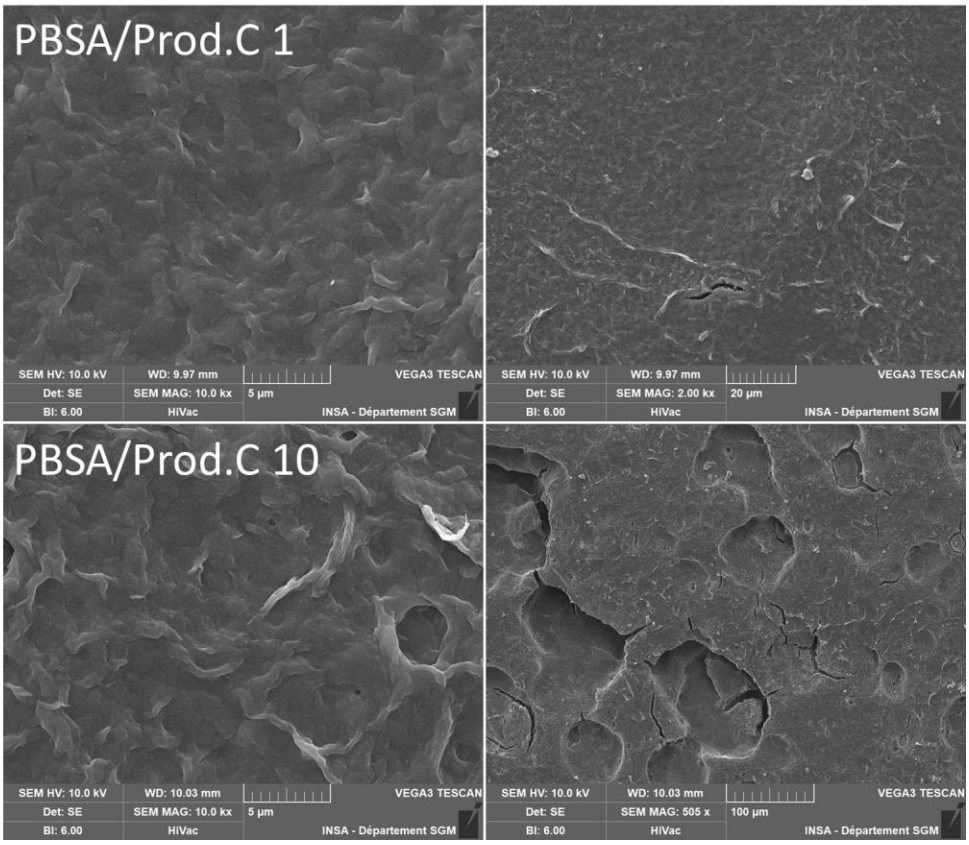
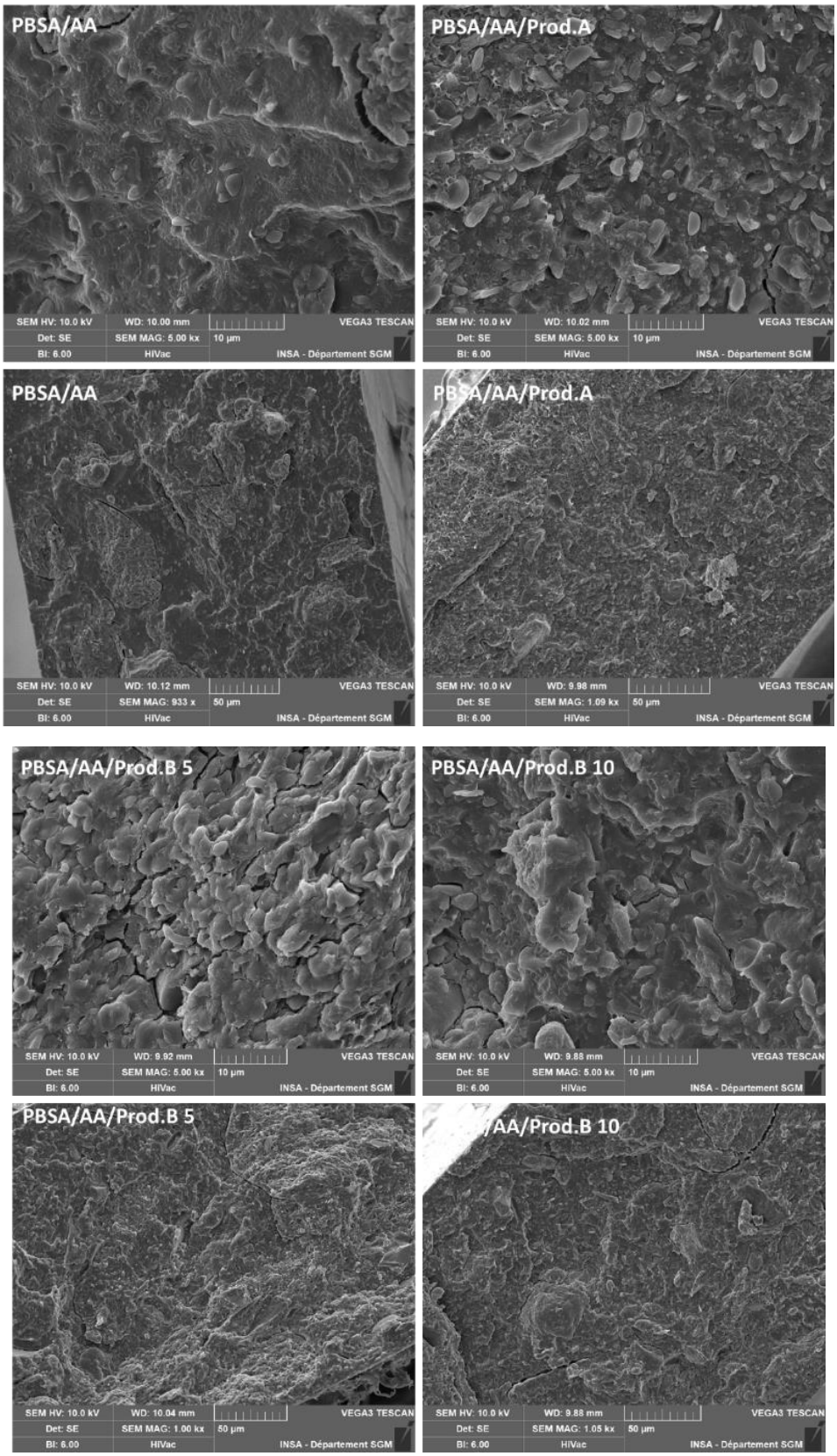


Figure 195 : Clichés MEB de la surface des échantillons modèles à base de PBSA après hydrolyse basique à 58°C, pH 12, 1 semaine.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.2 Tranches échantillons PBSA/amidon à l'état initial



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

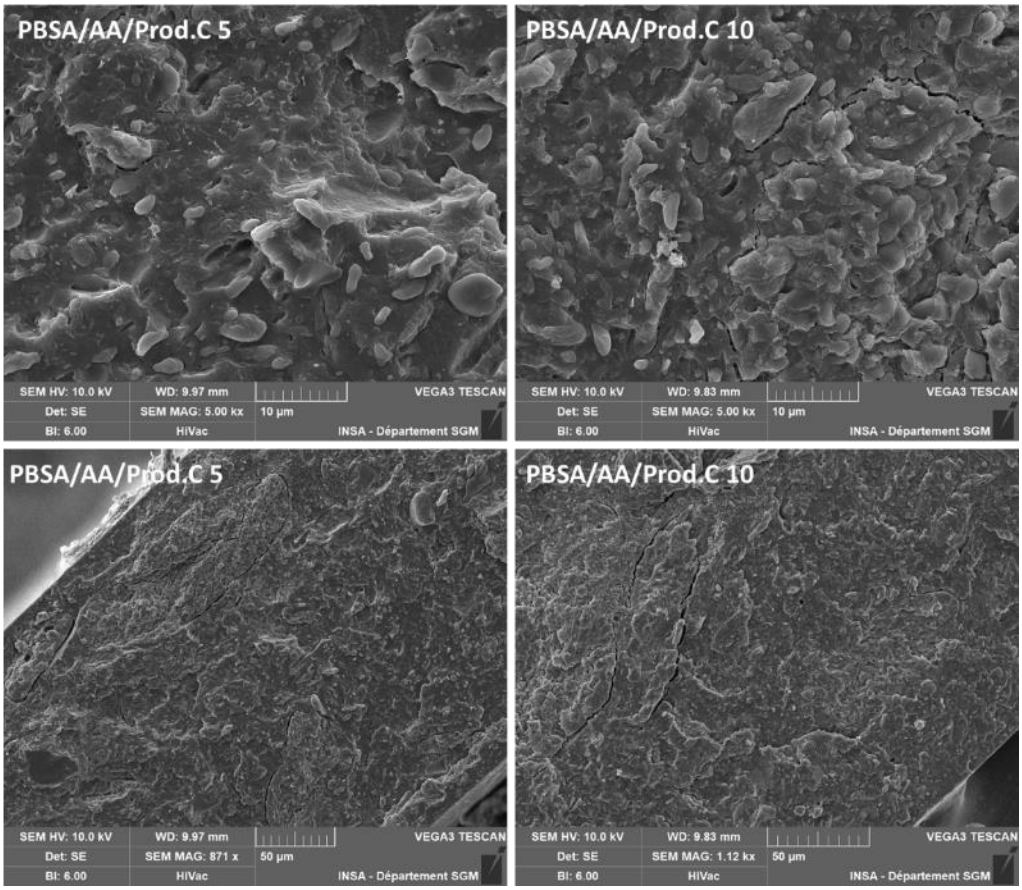


Figure 196 : Tranches d'échantillons à base de mélanges PBSA/amidon, observées au MEB après fracture dans de l'azote liquide.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.3 Surface de films après essais d'hydrolyse enzymatique

2.2.3.1 Témoins

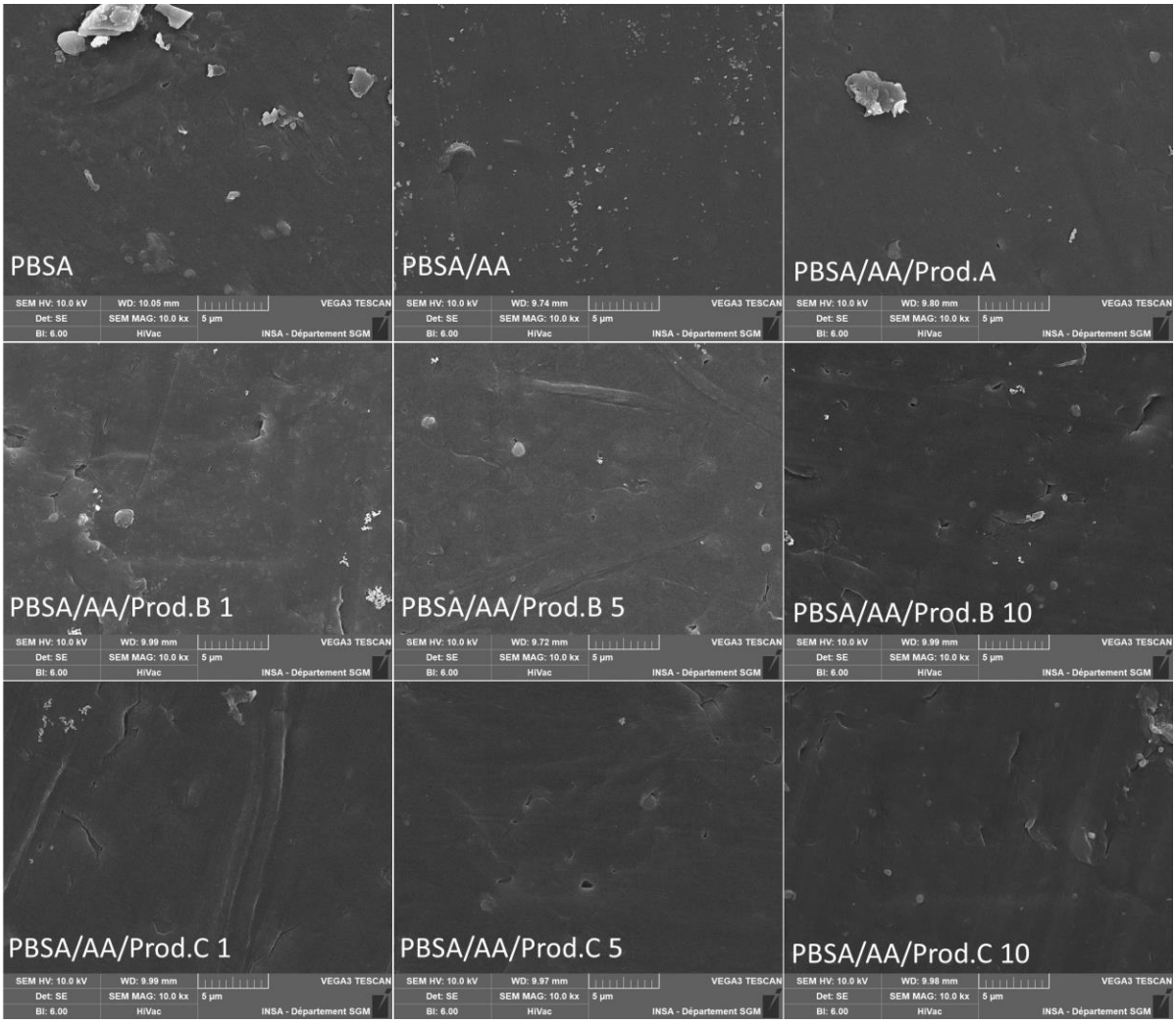
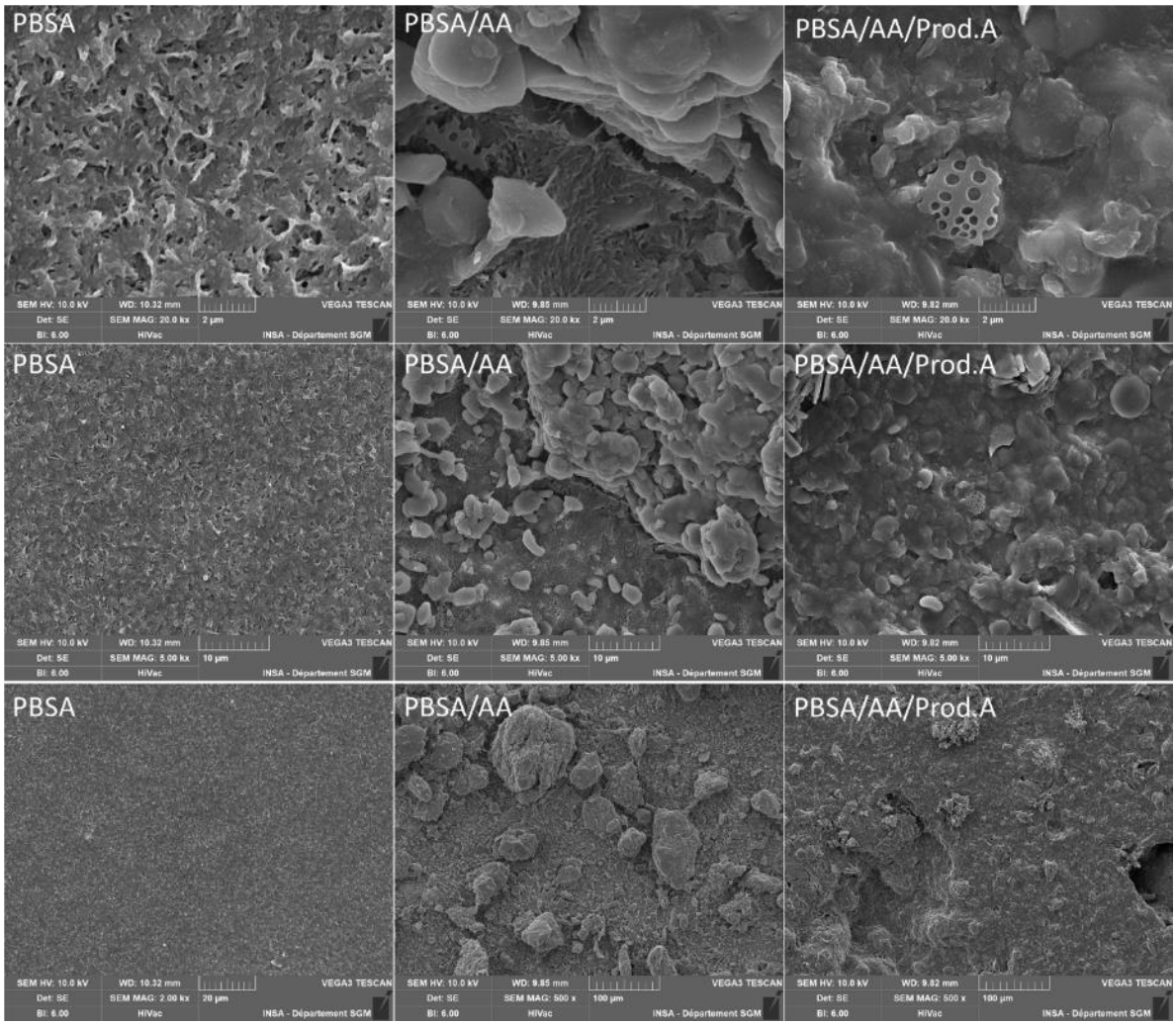


Figure 197 : Surfaces de films de mélanges à base de PBSA/amidon, après essais d'hydrolyse enzymatique par la lipase de ps. cepacia,, 4 jours, pH 6 – échantillons témoins immergés sans lipase.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

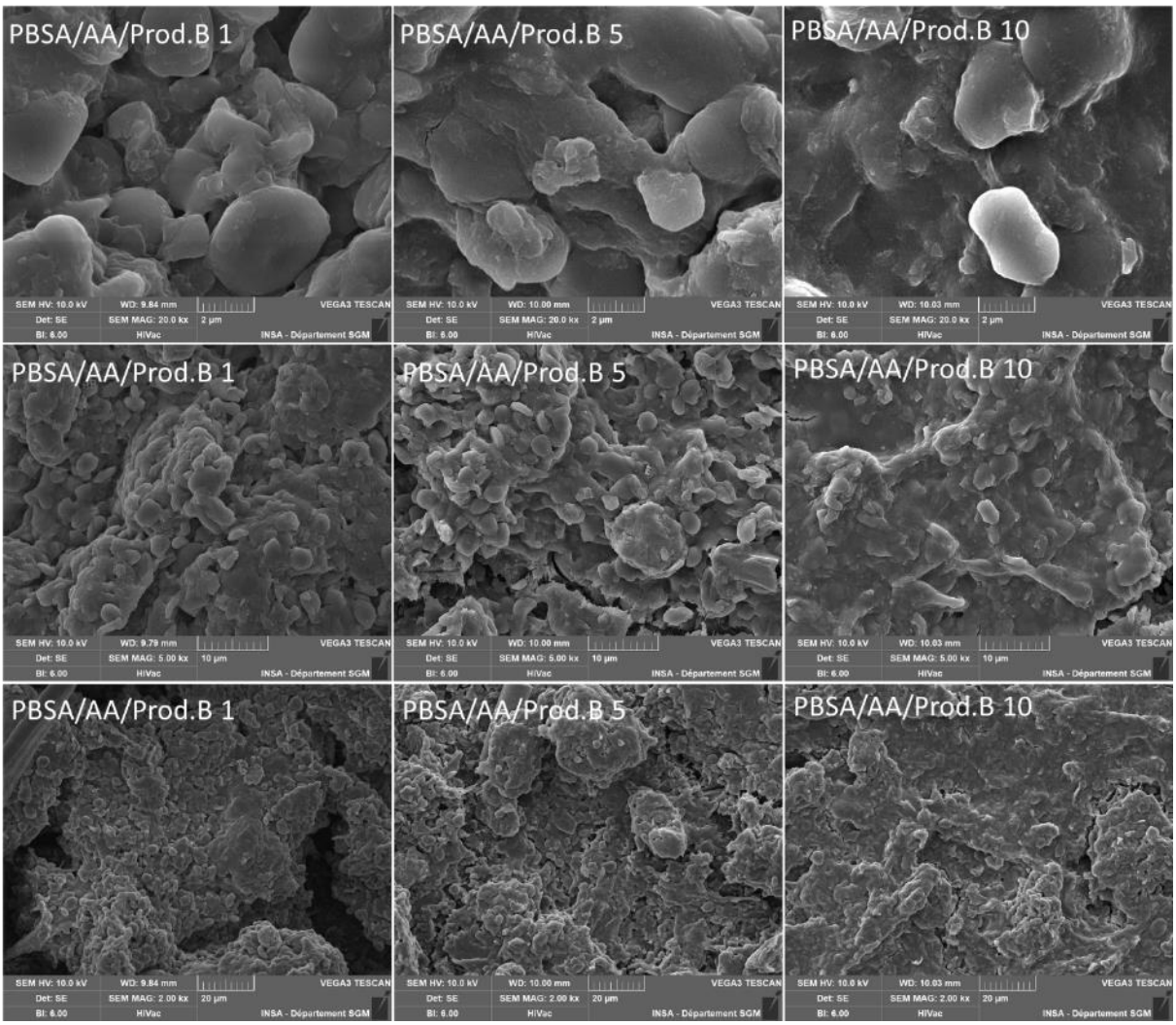
Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

2.2.3.2 Films immergés en présence de lipase



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés



E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

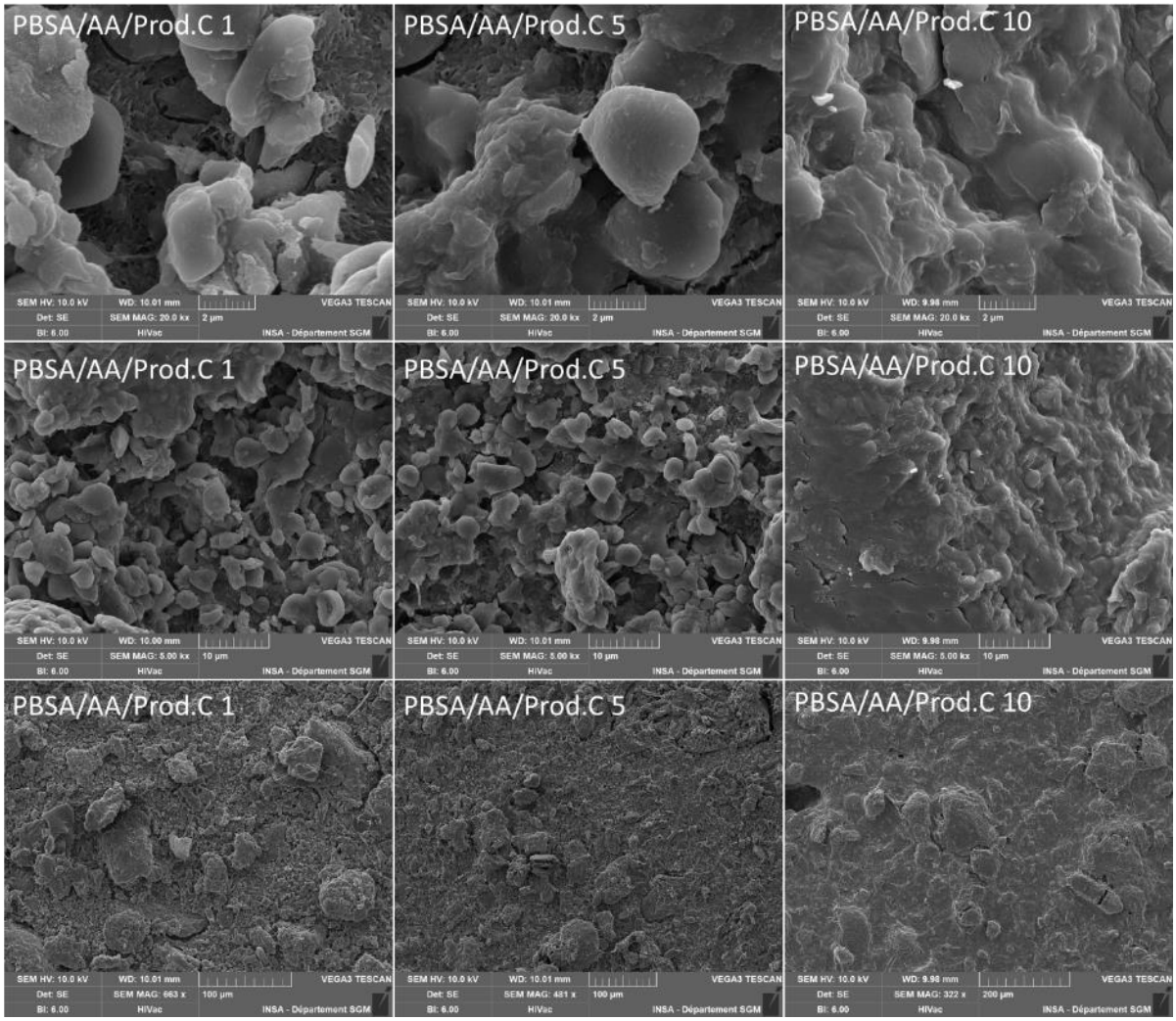


Figure 198 : Surfaces de films de mélanges à base de PBSA/amidon, après essais d'hydrolyse enzymatique par la lipase de ps. cepacia,, 4 jours, pH 6 – échantillons au contact de la lipase.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3 ANNEXE C : SPECTRES RMN

3.1 PRODUITS DE DÉGRADATION (CHAPITRE 3)

Les spectres du P-Cl, A-M et DES dans le chloroforme deutéré sont observables en Figure 199. Les pics du glycérol, composé du DES, apparaissent de façon multiple. Le P-Cl présente des pics peu visibles car celui-ci n'est pas miscible avec l'eau.

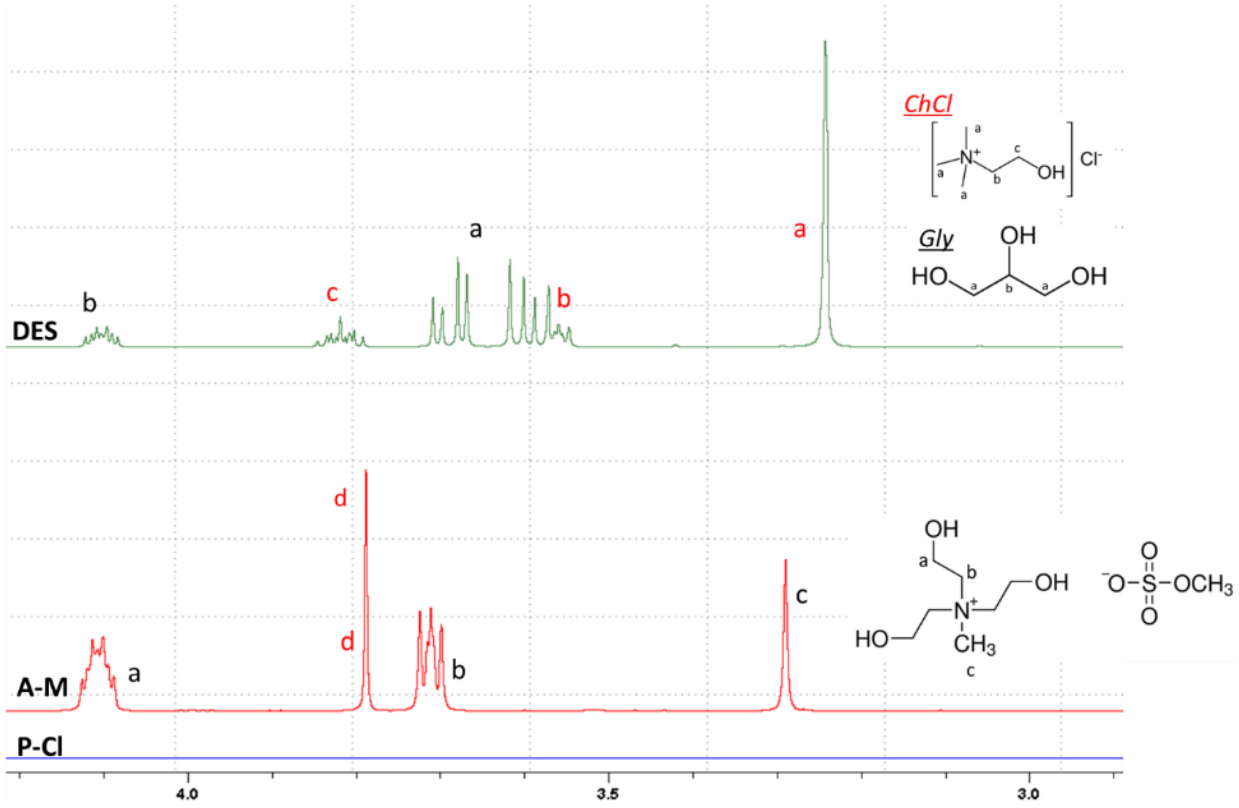


Figure 199 : Spectres RMN du proton du P-Cl, A-M, et DES dans le D_2O.

Le spectre des produits de dégradation du PBS/PLA apparaît comme étant une superposition des spectres des produits de dégradation du PBS et du PLA (Figure 200). Il faut noter toutefois, que bien que les oligomères de PLA soient solubles dans l'eau [84], le quadruplet située en théorie (simulation numérique) à 4,8 ppm n'est pas visible, or ce pic est caractéristique des protons CH au sein d'un motif de répétition. Ainsi, seul de l'acide lactique est observable comme produit de dégradation, contrairement au PBS où des monomères et oligomères peuvent être observés. Toutefois il est possible, si ce pic est de faible intensité, qu'il soit masqué par celui de l'eau apparaissant à des déplacements proches.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

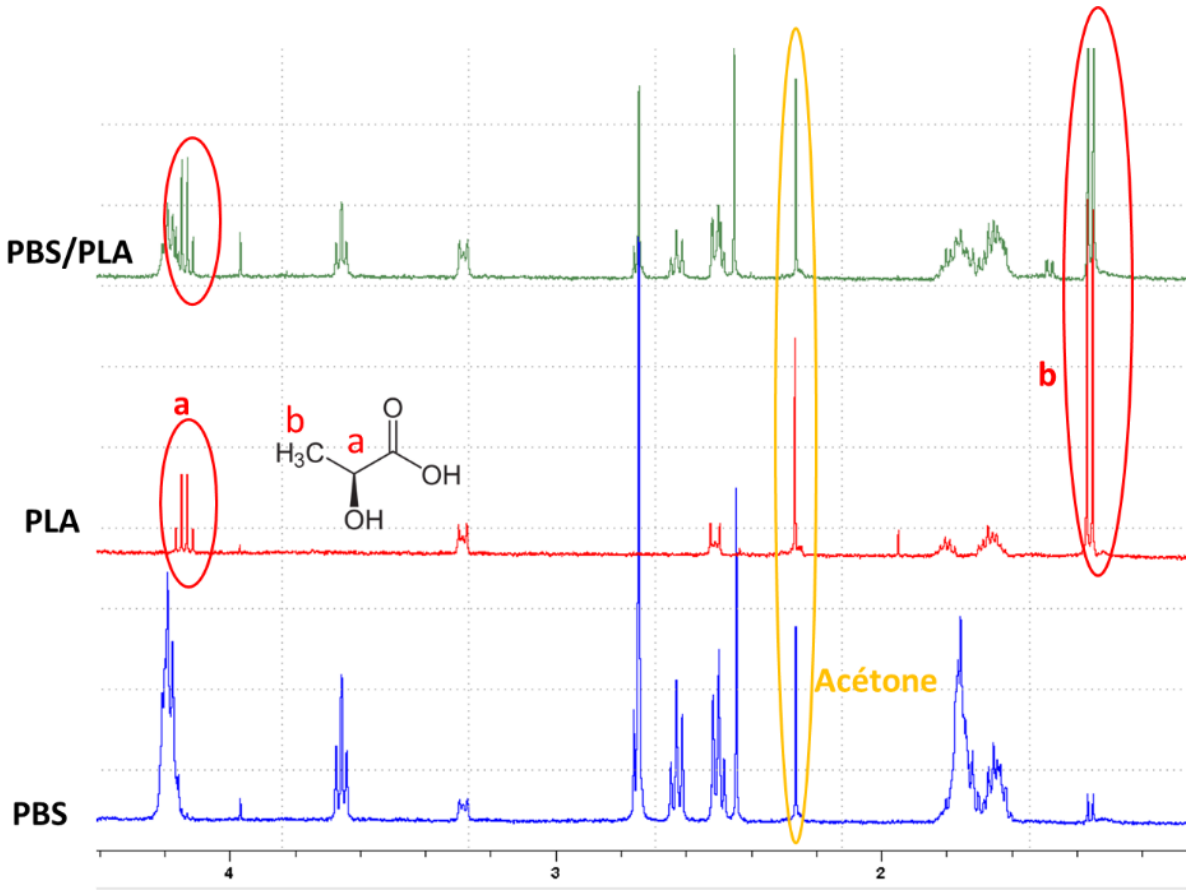


Figure 200 : Spectres RMN du proton de produits de dégradations solubles dans le D_2O du PBS, PLA et PBS/PLA.

En présence d'additifs P-Cl et DES, un quadruplet est visible à 5 ppm, et les doublets observables à 1,37 ppm pour le PLA et le mélange PBS/PLA ($C\underline{H}_3$ de l'acide lactique) est décalé et multiplié vers 1,45 ppm. Ces deux pics peuvent être attribués à des oligomères de PLA, comme expliqué précédemment. Le mélange avec A-M ne laisse pas apparaître ce nouveau quadruplet et le décalage du doublet à 1,37 ppm, suggérant la présence d'acide lactique seul plutôt que d'oligomères. De plus, des pics attribués aux unités succinique ont disparu.

En présence d'A-M, des pics supplémentaires, pouvant être attribués au liquide ionique, peuvent-être observés, cependant ceux-ci ne correspondent pas tout à fait au spectre du liquide ionique seul : le singulet correspondant à l'anion (méthylsulfate) n'est pas identifiable, et deux nouveaux pics apparaissent, à 4,5 ppm et 1,6 ppm. En présence de DES, des pics supplémentaires, pouvant être attribués au solvant eutectique, peuvent-être observés, cependant ceux-ci ne correspondent pas tout à fait au spectre du DES seul.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

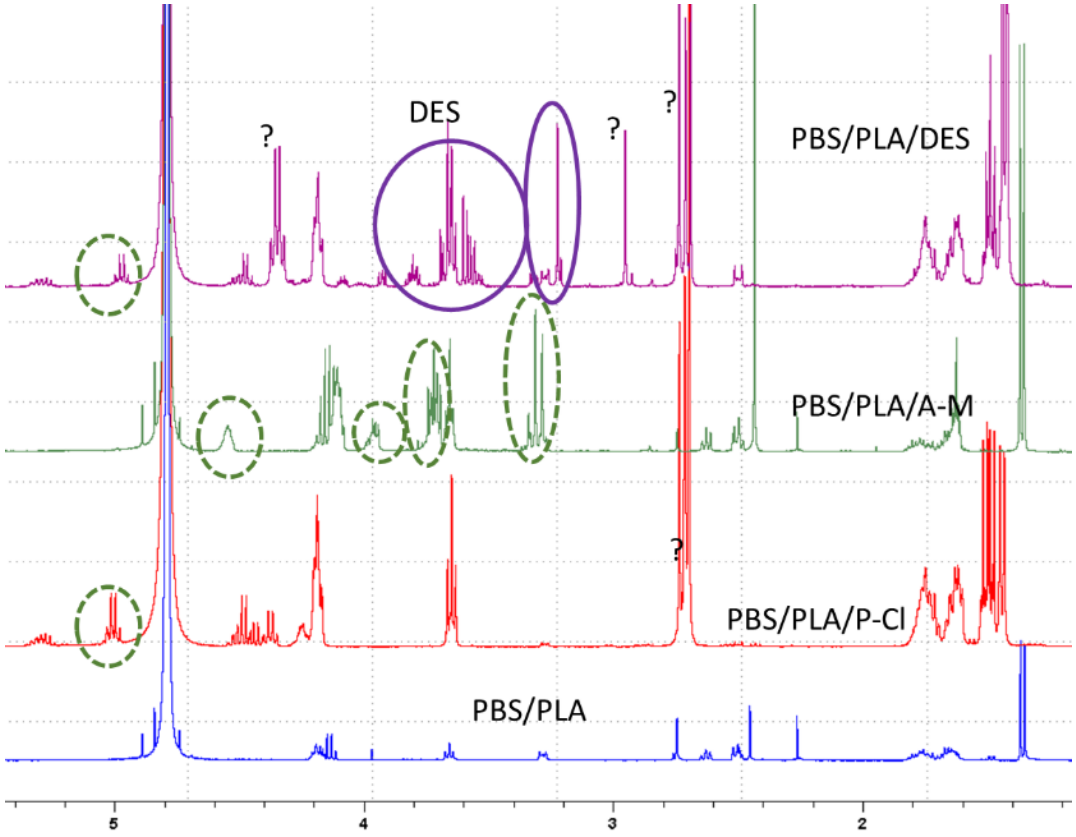


Figure 201 : Produits de dégradation dans l'eau des mélanges PBS/PLA, après lyophilisation, RMN du proton dans le D_2O. ? : pics non identifiés.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

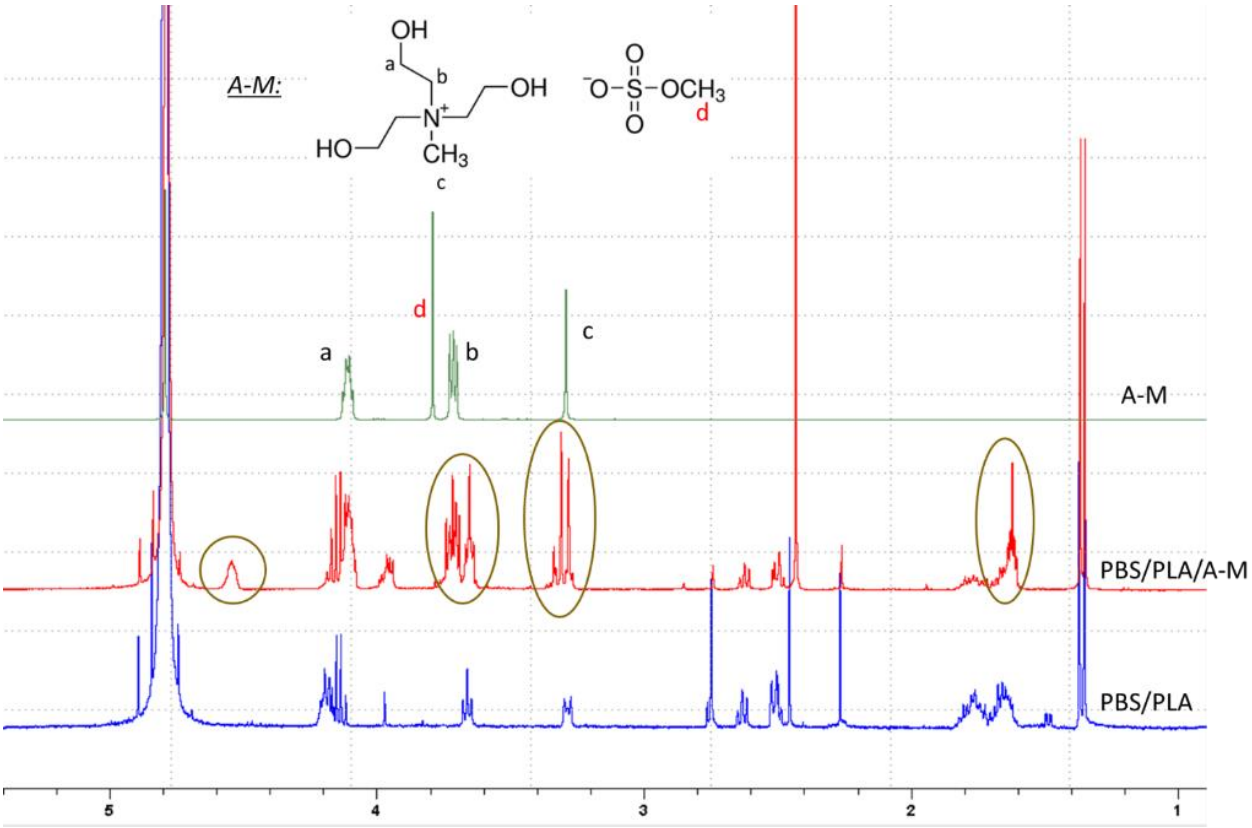


Figure 202 : Spectres RMN du proton de produits de dégradations solubles dans le D_2O des mélanges PBS/PLA/A-M.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

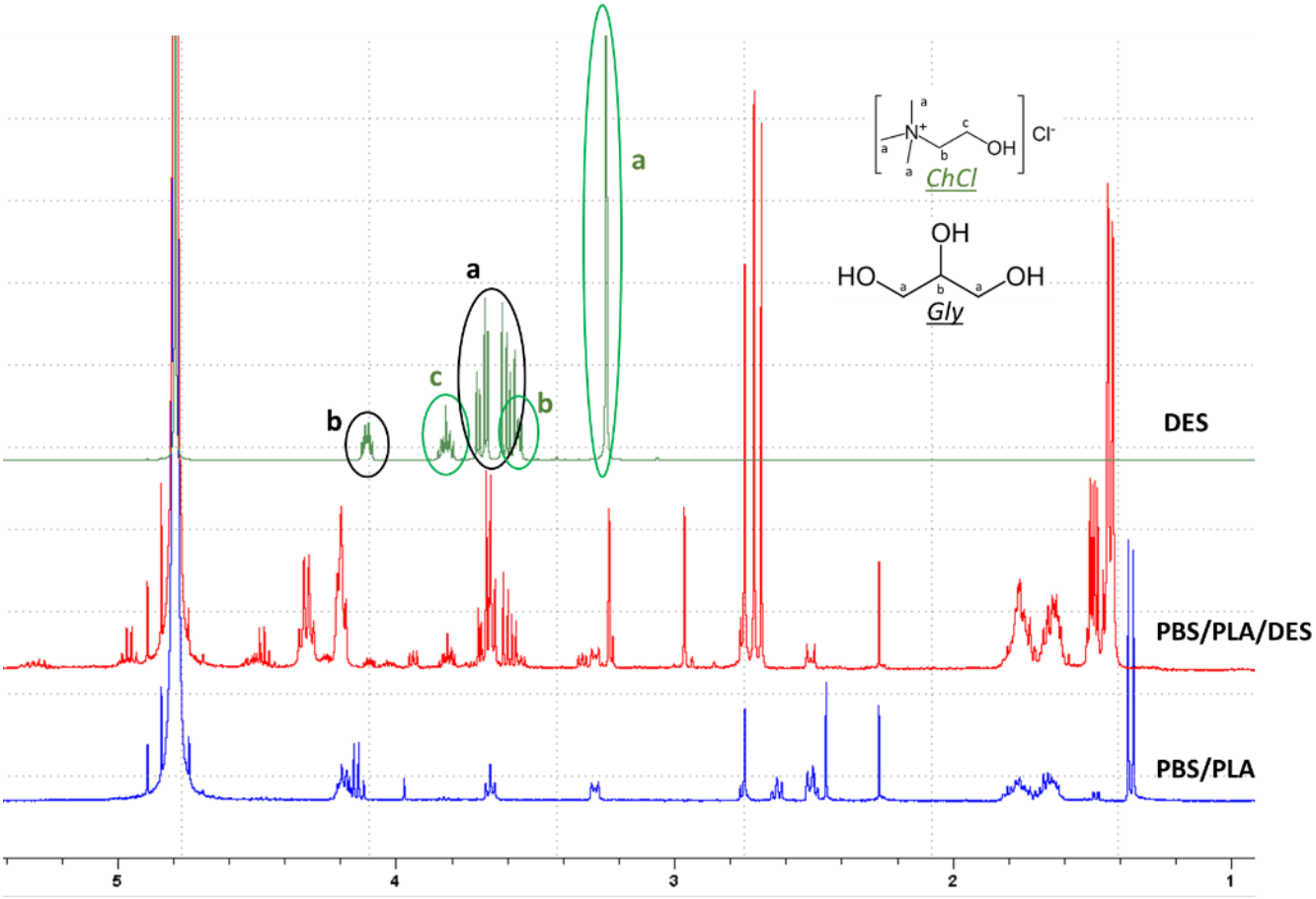


Figure 203 : Spectres RMN du proton de produits de dégradations solubles dans le D_2O des mélanges PBS/PLA/DES.

3.2 PRODUITS DE DEGRADATION SERIES PBSA (CHAPITRE 4)

3.2.1 PBSA seul

Le spectre des produits de dégradation, après 10 semaines de vieillissement dans l'eau, du PBSA solubles dans le D_2O, avec une proposition de produits, est le suivant.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

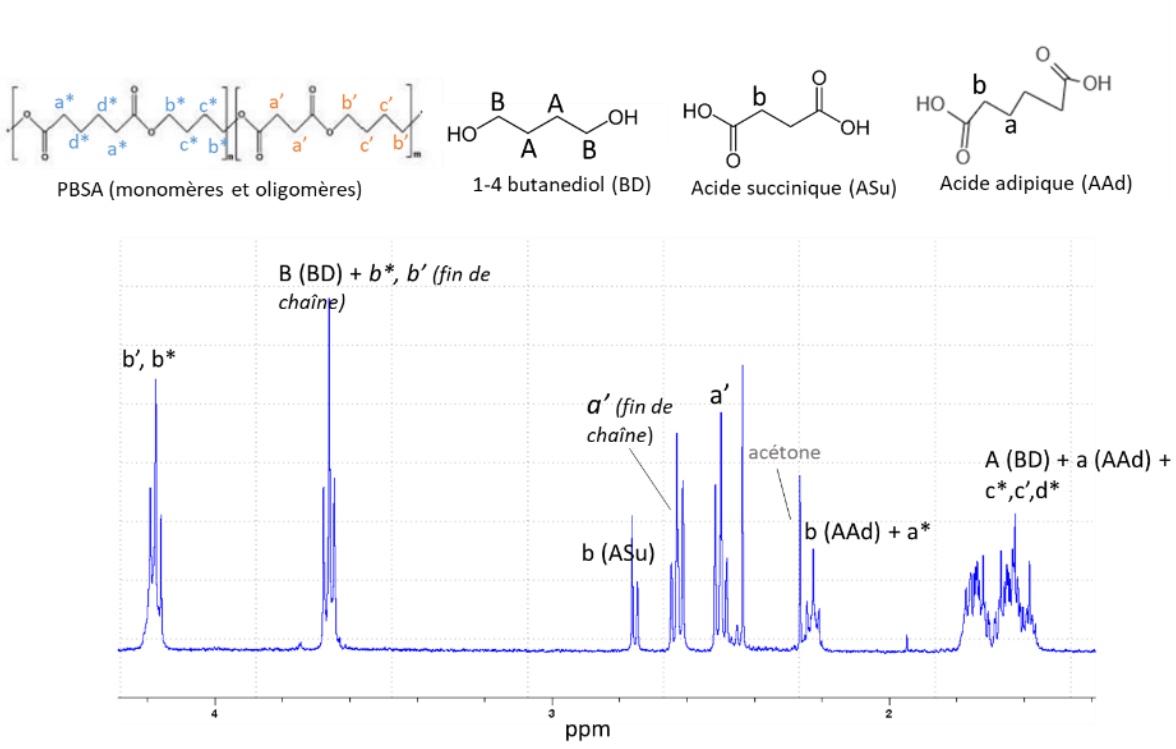


Figure 204 : Spectre RMN du proton dans le D_2O des produits de dégradation du PBSA seul après 10 semaines dans de l'eau permutée à 25°C, proposition d'identification des pics observés.

3.2.2 PBSA/amidon

Avec l'ajout d'amidon, **la plupart des pics caractéristiques des produits de dégradation du PBSA ont disparu**. Sans tenir compte des impuretés, le spectre des produits de dégradation issus des mélanges PBSA/AA est identique à celui de l'amidon dans le D_2O, avec en addition un pic à 3,6 ppm et un pic à 1,6 ppm, qui pourraient être attribués au butanediol. La raison pour laquelle les pics d'acides succinique et adipique, ainsi que des oligomères de PBSA, n'apparaissent pas n'est pas établie :

- Le développement de moisissures ayant eu lieu dans les milieux de vieillissement des formulations contenant de l'amidon, il est possible que les acides aient été métabolisés par des micro-organismes.
- La solubilité des autres produits de dégradation issus du PBSA a pu être modifiée par l'apparition de moisissure.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

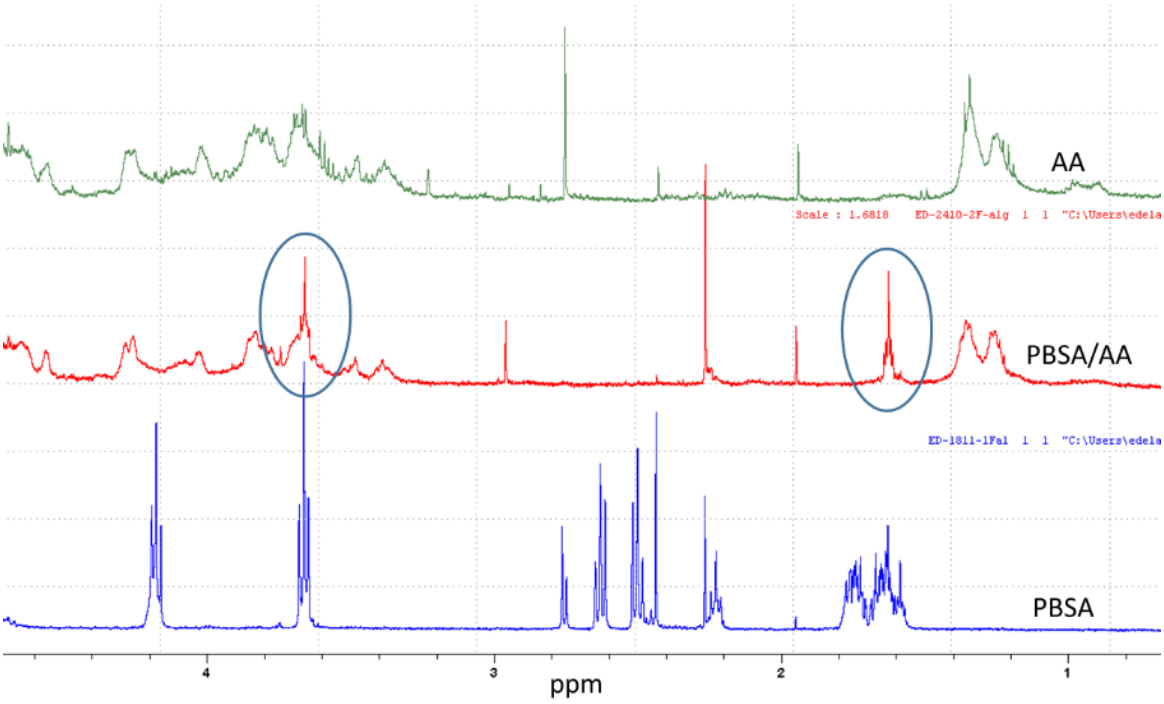


Figure 205 : Spectres des produits de dégradation solubles du PBSA, du PBSA/AA et de l'amidon seul dans le D_2O.

3.2.3 Mélanges avec additifs

Les additifs compatibilisants (produits A, B et C) sont analysés dans un premier temps seuls dans le D_2O.

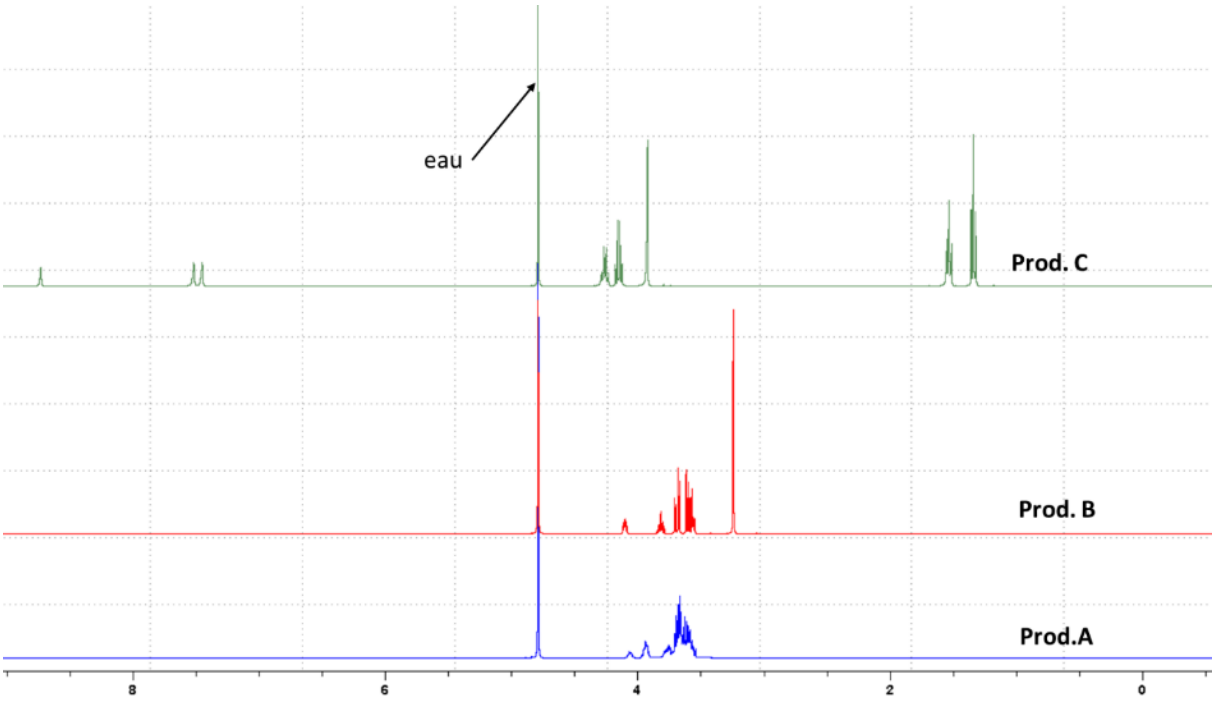


Figure 206 : Spectres RMN ^1H des produits A, B et C dans le D_2O.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

3.2.3.1 Mélanges avec produit B

3.2.3.1.1 PBSA/AA/Prod.B 1

Hormis le fait que les spectres contiennent des impuretés, le spectre des produits de dégradation solubles dans l'eau du PBSA/AA/Prod.B 1 est identique à celui du PBSA/AA sans produit B.

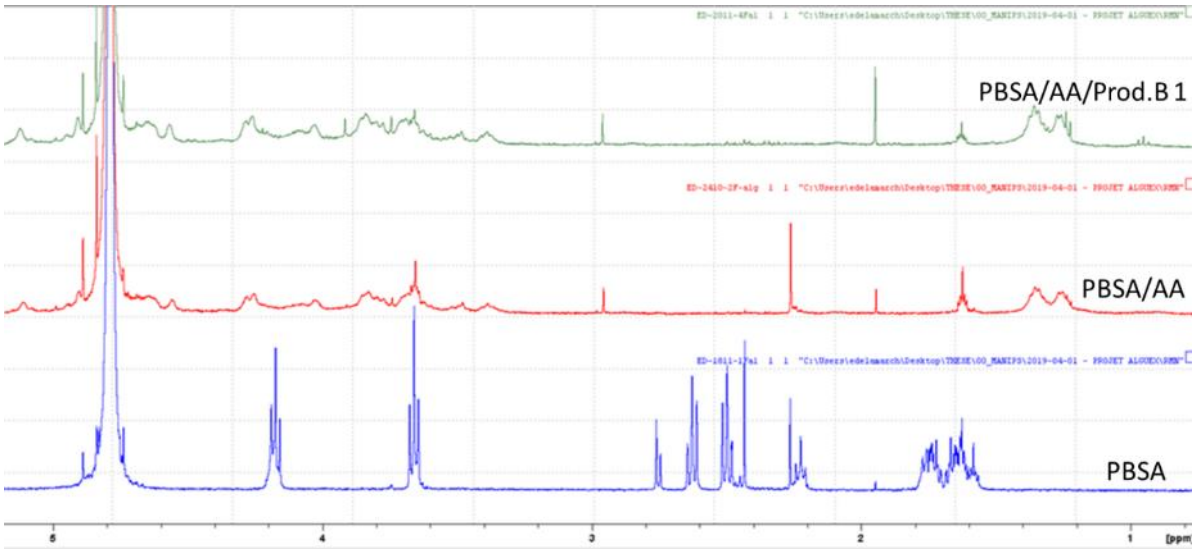


Figure 207 : Spectres RMN du proton des produits de dégradation du PBSA, PBSA/AA et PBSA/AA/Prod.B 1 dans le D_2O.

3.2.3.1.2 PBSA/AA/Prod.B 5 et 10

Certains pics du produit B, notamment à 4,1 ppm et 3,24 ppm, sont clairement identifiables sur les spectres des produits de dégradation des mélanges PBSA/AA/Prod.B 5 et 10, ce qui confirme la migration du produit B en dehors de la matrice. En revanche, des pics apparaissent sans qu'ils ne puissent être identifiés, qui pourraient être dû à la présence de moisissures. Etonnamment les pics à 4,1 ppm et 3,24 ppm ne sont pas visibles sur l'échantillon de PBSA/AA/Prod.B 10 après 6 semaines de vieillissement, alors qu'ils le sont à 10 semaines. Dans la mesure où le produit B migre hors de l'échantillon au bout de 30 minutes de lavage, il est supposé que des micro-organismes ont assimilé l'additif facilement biodégradable. En conclusion, l'étude des produits de dégradation solubles dans le D_2O en RMN s'avère compromise par les biais introduits par la présence de moisissures.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

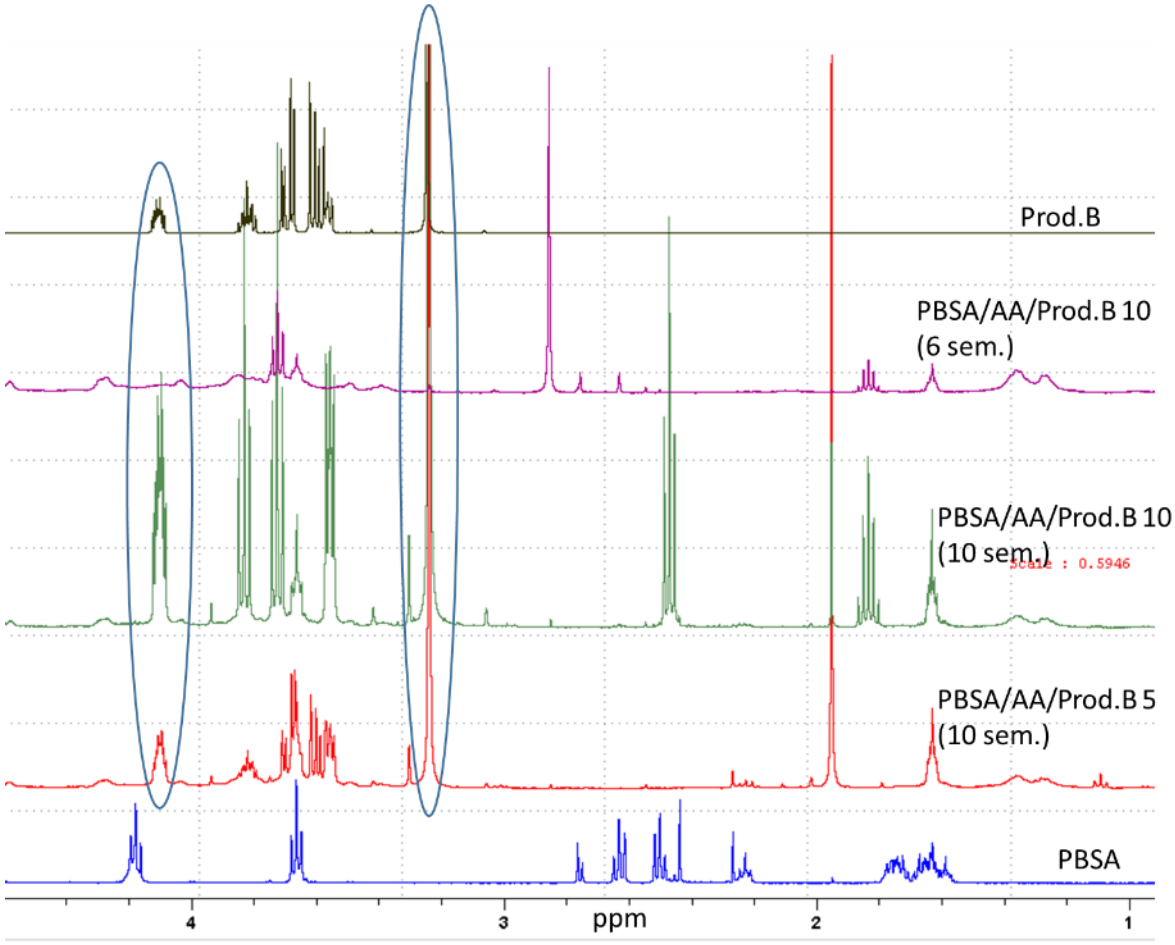


Figure 208 : Spectres RMN du proton des produits de dégradation du PBSA, et des mélanges PBSA/AA/Prod.B, et du produit B seul dans le D_2O.

3.2.3.2 Mélanges avec produit C

3.2.3.2.1 PBSA/AA/Prod.C

En présence de produit C, les pics associés aux produits de dégradation du PBSA seuls ne sont toujours pas visibles. En revanche, les pics associés au liquide ionique sont observés quelle que soit sa teneur dans le matériau.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

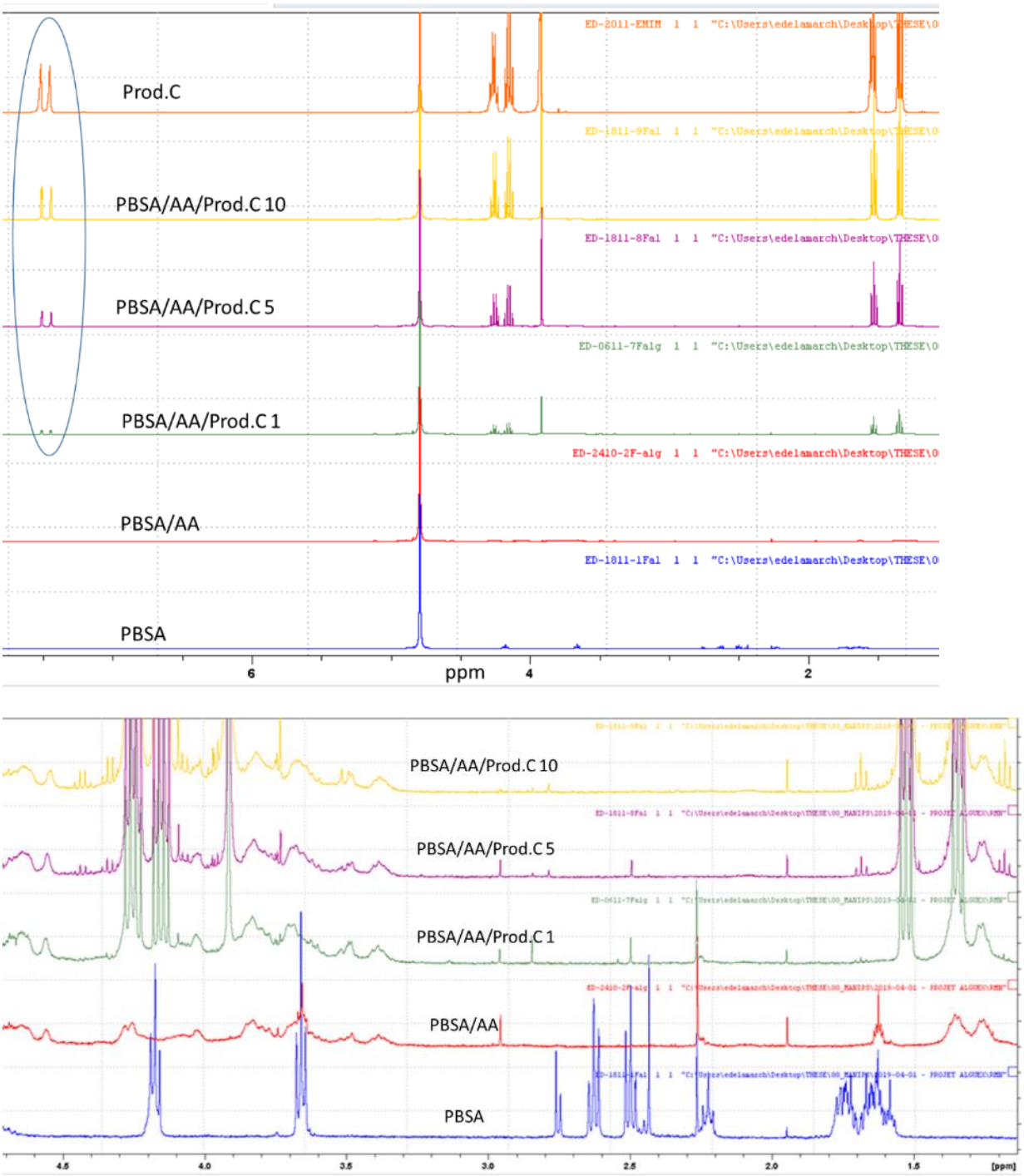


Figure 209 : Spectres RMN des produits de dégradation solubles après 10 semaines dans de l'eau permutée des mélanges PBSA/AA/Prod.C dans le D_2O.

3.2.3.3 Mélange avec produit A

Le spectre RMN des produits de dégradation du PBSA/AA/Prod.A fait apparaître les pics issus du produit A, ainsi que ceux issus de l'amidon, ce qui est cohérent avec la nature du mélange.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

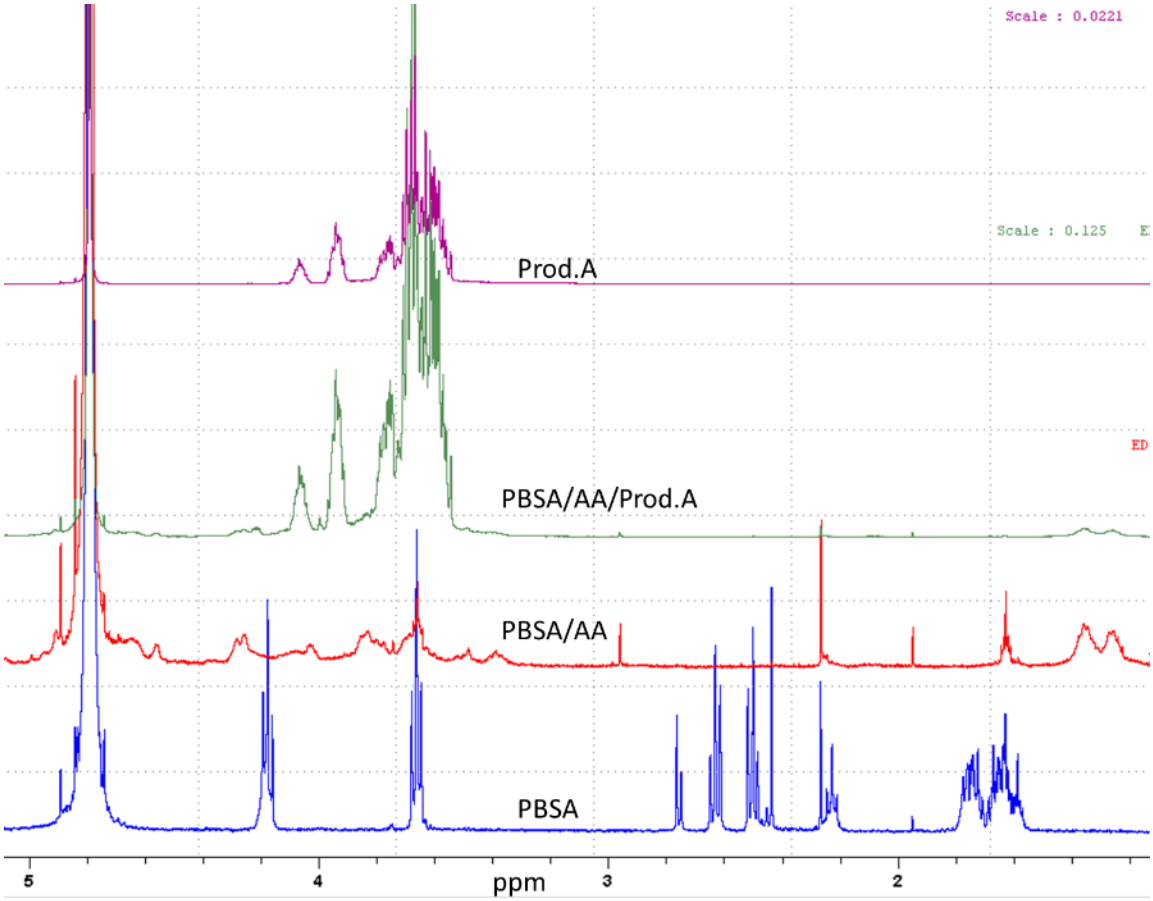


Figure 210 : Spectres RMN du proton des produits de dégradation de PBSA, PBSA/AA et PBSA/AA/Prod.A ainsi que du produit A dans le D_2O (après 10 semaines d'immersion dans de l'eau).

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

4 ANNEXE D : PHOTOGRAPHIES ESSAIS DE DESINTEGRATION (SERIES PBS, CHAPITRE 3)

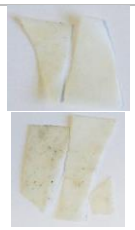
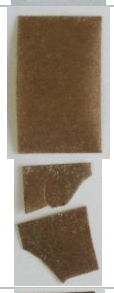
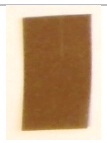
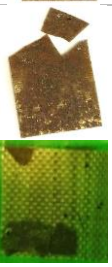
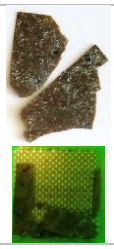
Formulation	Etat initial	Compost 58 °C M+1	Compost 58 °C M+2	Compost 58 °C M+3	Sol M+1	Sol M+2	Sol M+3
PBS							
PBS/lign							
PBS/lign/P-Cl							
PBS/lign/A-M							
PBS/lign/DES							

Figure 211 : Photographies d'échantillons de la série PBS/lignine après essais de désintégration.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

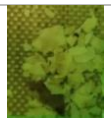
Formulation	Etat initial	Compost 58 °C M+1	Compost 58 °C M+2	Compost 58 °C M+3	Sol M+1	Sol M+2	Sol M+3
PBS							
PLA		**					
PBS/PLA							
PBS/PLA/P-Cl							
PBS/PLA/A-M							
PBS/PLA/DES							

Figure 212 : Photographies d'échantillons de la série PBS/PLA après essais de désintégration (1, 2 et 3 mois).

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

5 ANNEXE E : ATG DES MELANGES PBSA/AMIDON

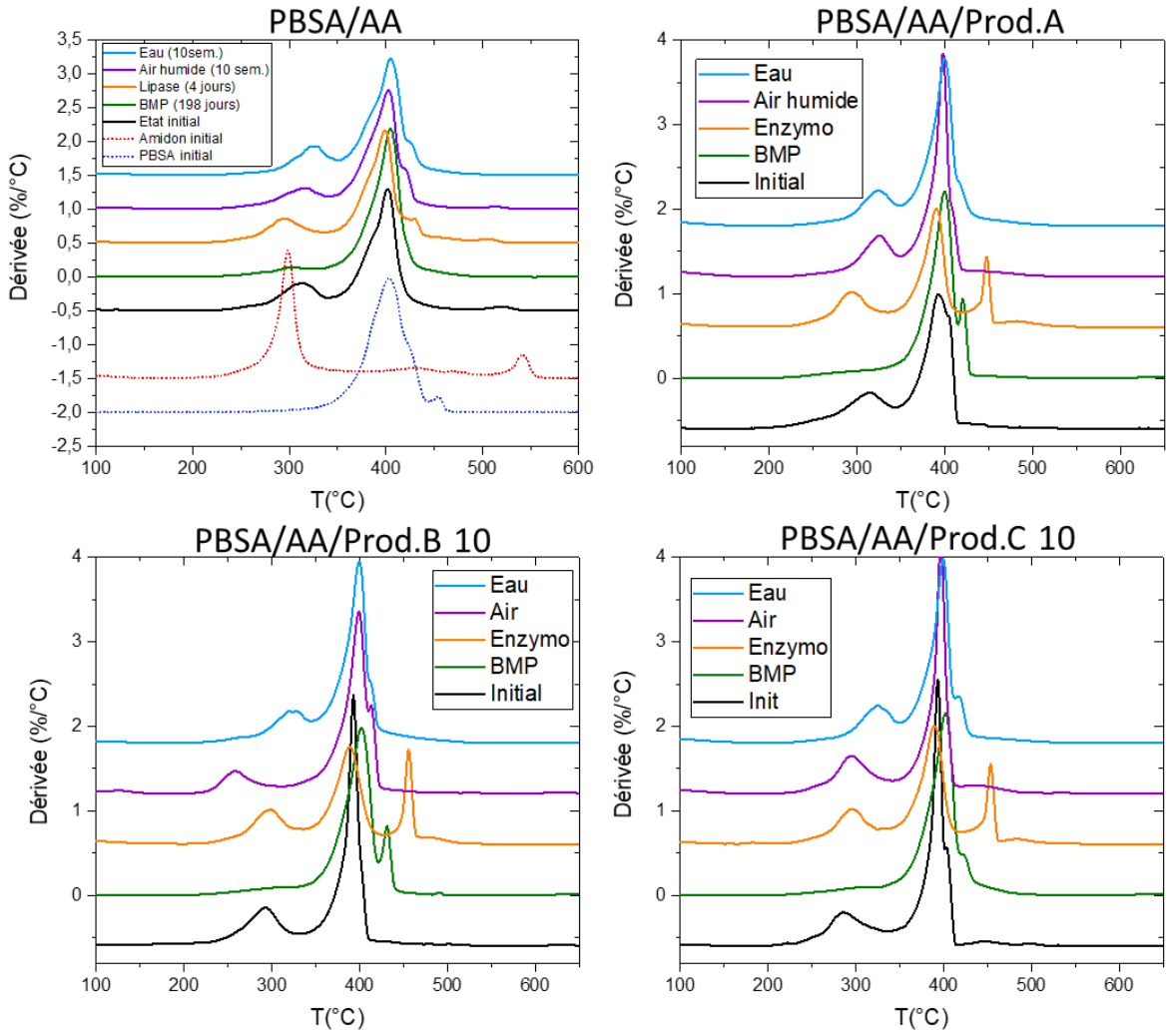


Figure 213 : Courbes ATG des mélanges PBSA/amidon avant et après essais de dégradation, 20°C/min, sous air.

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

6 ANNEXE F : NORMES ET LABELS

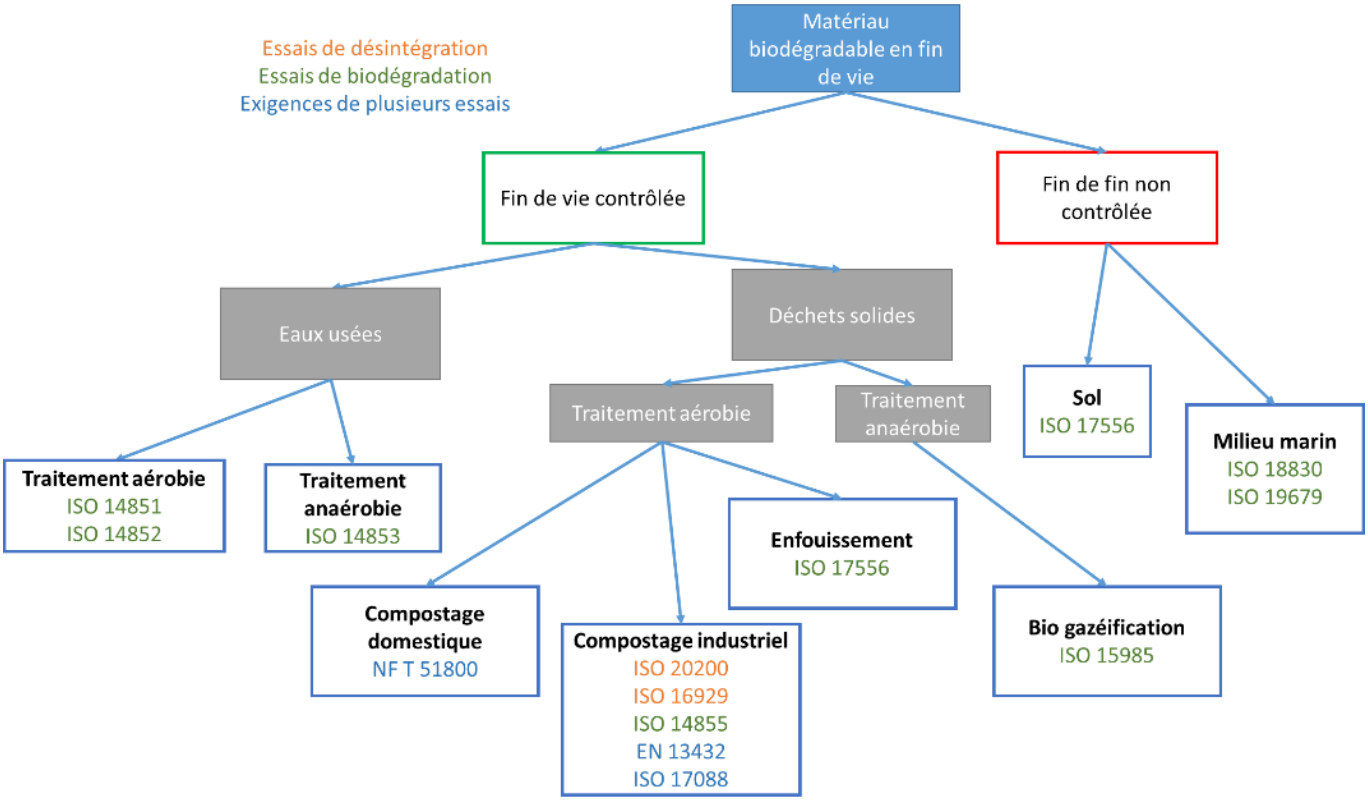


Figure 214 : Résumés des normes décrivant des essais d'évaluation de la (bio)dégradabilité des polymères

Des labels et certifications, basés sur des exigences décrites dans des normes, ont été développés par des organismes afin de conférer une certaine crédibilité aux produits sur le marché.

Tableau 54 : Exemples de certifications associées à des normes

Label	Norme associée	Organisme	Pays
OK compost TÜV AUSTRIA INDUSTRIAL	EN 13432	TÜV	Autriche
HOME OK compost TÜV AUSTRIA HOME	AS 5810, NF T 51800, prEN 17427	TÜV	Autriche
SOIL OK bio-degradable TÜV AUSTRIA SOIL	Test de biodégradation (dégradation chimique du polymère), test d'écotoxicité (test de l'impact négatif ou non du produit sur la croissance de plantes), test de métaux lourds	TÜV	Autriche

E. Delamarche (2021), Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, Matériaux polymères, INSA de Lyon.

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

	Test de biodégradation (dégradation chimique du polymère)	TÜV	Autriche
	EN 13432	International Biodegradable Polymers Association and Working Groups	Allemagne
	ISO 14851 et OCDE 301C	Biodegradable Plastics Society	Japon
	EN 13432	Deutsches Intitut für normüng	Allemagne
	AS 5810	Deutsches Intitut für normüng	Allemagne
	ASTM D6400	Biodegradable Plastics Institue	USA
	EN 13432 et ISO 14851	Certiquality/CIC	Italie

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : DELAMARCHE

DATE de SOUTENANCE : 23/06/2021

Prénoms : Emma

TITRE : Développement d'une méthodologie d'évaluation de la dégradabilité, dédiée à l'éco-conception. Application à des formulations à base de polyesters biosourcés et biodégradables.

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2021LYSEI036

Ecole doctorale : ED 34 – Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux polymères

RESUME : En réponse aux problématiques posées par la persistance des matériaux polymères conventionnels tels que les polyoléfines dans l'environnement, ainsi que par l'utilisation de ressources fossiles, de nombreuses alternatives biosourcées et/ou biodégradables apparaissent sur le marché. Dans une démarche d'éco-conception, lors de la formulation d'un nouveau matériau pour en moduler les performances, les propriétés d'usage, la mise en œuvre, mais aussi la fin de vie doivent être considérées dans le but de proposer des compromis visant à réduire l'empreinte environnementale globale.
La thèse propose une méthodologie visant à guider l'anticipation de la fin de vie dès l'étape de conception, en particulier en vue de valorisations organiques par traitement biologique. Cette méthodologie mise en place vise à favoriser le développement de matériaux à fin de vie contrôlée et à identifier les paramètres influençant leur dégradation.
Un ensemble d'études permettant d'évaluer l'hydrolysabilité abiotique et enzymatique, la biodégradabilité dans des boues de station d'épuration, ainsi que la fragmentation dans des milieux scénarisés, ont été mis en place, à l'aide de séries de films biodégradables. Il s'agit de matériaux à base de polyesters : poly(butylène succinate) ou poly(butylène succinate-co-adipate), mélangés avec de la lignine, de l'acide polylactique ou de l'amidon. Afin d'assurer la compatibilité de ces mélanges, des liquides ioniques et solvants eutectiques ont été employés. L'impact de ces additifs sur les propriétés de biodégradabilité des matériaux polymères a été peu étudié dans la littérature. La thèse permet dans une certaine mesure d'établir un lien entre formulation et dégradabilité, grâce à la caractérisation des échantillons à l'état initial et au suivi de leurs propriétés après dégradation, et de proposer des pistes visant à la conception de matériaux à dégradabilité contrôlée.

MOTS-CLÉS :
Dégradabilité, biodégradabilité, polyesters, poly(butylène succinate), poly(butylène succinate-co-adipate), acide polylactique, formulation, liquide ionique, solvant eutectique

Laboratoires de recherche :
Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) – UMR 5223
Laboratoire DEEP Déchets Eaux Environnement Pollutions – EA 7429

Directeur de thèse:
Valérie MASSARDIER
Rémy BAYARD

Président de jury :

Composition du jury :
Eric LEROY, Dider PERRIN, Bluma GUENTHER SOARES, Sébastien LIVI

Cette thèse est accessible à l'adresse : http://theses.insa-lyon.fr/publication/2021LYSEI036/these.pdf
© [E. Delamarche], [2021], INSA Lyon, tous droits réservés